



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DEL ESTADO DE HIDALGO

TÓPICOS DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

VII Encuentro de
Investigación del
Área Académica de
Ciencias de la Tierra
y Materiales

17 al 19
septiembre 2014

ISSN:

PRÓLOGO

Es bien sabido que la riqueza material de un país, depende de la producción de bienes y servicios, mediante el empleo coordinado de los recursos humanos y materiales. La ciencia y la tecnología contribuyen al uso más eficiente de los recursos.

El número de materiales disponibles se calcula están entre 40, 000 y 80, 000. En su historia, la Humanidad fue dividida en épocas que daban cuenta del principal material que se usaba (la edad de piedra, bronce, etc.). Hoy no estamos en la era de un solo material, es la época de una inmensa gama de materiales. Nunca ha existido una época en la cual la evolución de los materiales fuese tan rápida, el rango de sus propiedades más variado y por consiguiente, la necesidad de realizar investigación sobre los mismos. Sin perder de vista el cuidado que le debemos dar al medio ambiente.

Para nuestro país, el poder ir superando el subdesarrollo en el que se halla inmerso, pasa necesariamente por el impulso a la investigación científica tanto básica, como aplicada. Lamentablemente los recursos destinados para este fin, la información sobre los desarrollos tecnológicos y los avances científicos son dramáticamente escasos, de ahí que surja la necesidad de generar espacios de divulgación, donde se den a conocer los avances del quehacer científico y tecnológico de los profesores – investigadores y alumnos que día a día contribuyen de una u otra forma, con sus trabajos, al desarrollo de la sociedad. Razón por la cual se ha organizado el **VII Encuentro del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales**, recopilando en estos Tópicos los trabajos presentados.

Agradecemos a los participantes su contribución, así como a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, a través de la Dirección del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería y la Dirección Editorial, el respaldo otorgado.

LOS EDITORES

Tópicos de investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales reúne los trabajos presentados en el VII Encuentro de Investigación del AACTyM, el cual se llevó a cabo en las instalaciones del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, del 17 al 19 de septiembre de 2014.

Editado por:

- Dra. Ana Ma Bolarín Miró
- Dra. Leticia E. Hernández Cruz
- Dr. Felipe Legorreta García
- Dr. Félix Sánchez De Jesús

ISSN: pendiente

Directorio

Humberto A. Veras Godoy
Rector

Adolfo Pontigo Loyola
Secretario General

José Luis Antón de la Concha
Coord. de la Div. de Extensión y Cultura

Orlando Ávila Pozos
Director del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Ma. Aurora Veloz Rodríguez
**Jefa del Área Académica de Ciencias de la Tierra y
Materiales**

Juan Marcial Guerrero Rosado
Subdirector de Ediciones y Publicaciones

Comité Editorial del ICBI:

Dra. Consuelo Cuevas Cardona
Dra. María del Refugio González Sandoval
Dra. Leticia Esperanza Hernández Cruz
Dra. Gabriela Alejandra Vázquez Rodríguez
Dr. Joel Suárez Cansino
Dr. Rubén Alejandro Martínez Avendaño
Dra. Rosa Icela Beltrán Hernández

Contenido

TÓPICO I: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES Y METALURGIA EXTRACTIVA

CARACTERIZACIÓN DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) EN CONJUNCIÓN CON MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS (EDS)	2
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS LICORES PROCEDENTES DE LA LIXIVIACIÓN DINÁMICA ÁCIDA DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA PARA LA RECUPERACIÓN DE Cu, Ni Y Zn.	8
ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LICORES PROVENIENTES DE LA LIXIVIACIÓN DEL CAOLÍN	16
DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS DE INTERÉS TECNOLÓGICO CONTENIDOS EN BATERÍAS GASTADAS	21
SEMILLAS DE OPUNTIAS COMO MATERIALES EN LA BIOADSORCIÓN DE CADMIO Y MANGANESO	26

TÓPICO II: CIENCIAS DE LA TIERRA

GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE YACIMIENTOS MINERALES	42
IMPLEMENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE EN LUTITAS Y CALCARENITAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y BIOMARCADORES.	52
MÉTODOS Y CRITERIOS PARA EVALUAR LA CINEMÁTICA EN FALLAS FRÁGILES A PARTIR DE DATOS ESTRUCTURALES	61
INTERPRETACIÓN DE LA CINEMÁTICA DE LAS FALLAS NEO-TECTÓNICAS FRÁGILES DEL SECTOR SURESTE DE LA SIERRA DE PACHUCA	67
EL YACIMIENTO DE METALES BASE EN MOLANGO, HIDALGO, MÉXICO: ESTRUCTURA Y MINERALOGÍA	76
ESTRUCTURAS VOLCÁNICAS LACUSTRES EN AMAJAC, ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO CENTRAL)	82
FILAMENTOS FÓSILES EN CALIZA DE LA FORMACIÓN AGUA NUEVA Y SU RELACIÓN CON ACTIVIDAD MICROBIANA	88

TÓPICO III: SÍNTESIS DE CERÁMICOS, COMPÓSITOS Y APLICACIONES

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CANTIDAD DE Ni SOBRE LA ACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE CATALIZADORES Ni-Mo SOPORTADOS EN MgO-TiO ₂	95
NUEVOS CATALIZADORES NiO-MoO ₃ /Al ₂ O ₃ -MnO PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO	103
ECO-MATERIAL A BASE DE RESIDUOS: COMPORTAMIENTO FÍSICO Y MECÁNICO.....	110
OBTENCIÓN DE LA MANGANITAS DE CALCIO Y TERBIO MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	119
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS DE NÍQUEL OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN	126
EFFECTO DE LA COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA MATRIZ CERÁMICA EN LA COLORACIÓN DE NANOCOMPOSITOS NTC/CAOLÍN Y NTC/MULLITA.....	134
RUTA COMPLEMENTARIA EN LA SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO POR EL MÉTODO POLIOL.....	140
EFFECTO DE LA PRESIÓN DE COMPACTACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE COMPACTOS DE HEXAFERRITAS DE ESTRONCIO	146
MECANOSÍNTESIS DE Gd _{0.3} Sr _{0.7} Fe ₁₂ O ₁₉ : ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS	151
SÍNTESIS POR QUÍMICA DULCE DE MATERIALES NANOMÉTRICOS BASE W-O-C SOPORTADOS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO	155

TÓPICO IV: ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN

ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE COMPUESTO DE TIPO OLIGOFENILEMINAS CONJUGADAS CON APLICACIONES EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS	164
EFFECTO DEL FLUJO CONTINUO EN LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN UN MEDIO CORROSIVO NACE 1D196 Y NACE TM 0177 EN PRESENCIA DE HIDROCARBURO.....	170
ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO SOBRE LA ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO	175
DETERMINACIÓN TEÓRICA DE SITIOS ACTIVOS EN VANADATOS CON POTENCIAL COMPORTAMIENTO INSULINO-MIMÉTICO.....	181
ESTUDIO SEMIEMPÍRICO PM6 SOBRE LA DETERMINACIÓN DE SITIOS ACTIVOS EN PICOLINATO Y PIDOLATO DE CROMO.....	187

TÓPICO I:

**CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES
Y METALURGIA EXTRACTIVA**

CARACTERIZACIÓN DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX) Y MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB) EN CONJUNCIÓN CON MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS (EDS)

Mirna Alejandra Mesinas Romero, Isauro Rivera Landero, María Isabel Reyes Valderrama, Justo Fabian Montiel Hernández, Juan Hernández Ávila

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Ciudad Universitaria Carretera Pachuca-Tulancingo Km, 4.5. C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo
cami_4_3@hotmail.com

RESUMEN

Se estima que del total de los desechos sólidos a nivel mundial, los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos ascienden de un 10 a un 12%, resultado del rápido avance tecnológico y por tanto de la obsolescencia de equipos y dispositivos; por tal motivo, se puede considerar a esta fracción de desechos como una fuente secundaria para la recuperación de algunos metales preciosos y otros metales.

Por lo anterior, se llevó a cabo un estudio; el cual consistió, en una primera etapa de recolección de placas de circuitos impresos de computadoras (PCI) de manera aleatoria; de las cuales se extrajeron de forma manual algunos pines (de 2 a 3 por PCI) mismos que se caracterizaron vía DRX y SEM-EDS, encontrando que los pines que se localizan en zonas que prestarán servicio de enchufe y desenchufe (pines de conexión) son los que contienen una mayor cantidad de recubrimiento de oro. Regularmente el oro se encuentra presente casi siempre como un fino recubrimiento sobre una base de aleación de metales no nobles, tales como Cu, Fe, Ni, Zn. Los porcentajes de oro oscilan entre un 78.25 y un 98.30%.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, existe tecnología disponible muy diversa en la cual encontramos modelos, tamaños y configuraciones de dispositivos electrónicos [1]. Con el rápido desarrollo de la tecnología y de la sociedad se esperan mayores requisitos de rendimiento y una mayor exigencia de los aparatos eléctricos y electrónicos; por lo que realizar la sustitución de dichos aparatos es cada vez más frecuente; lo que produce grandes cantidades de residuos electrónicos que deben eliminarse [2]; por tanto, los dispositivos electrónicos tienen que ser diseñados teniendo en cuenta su vida útil, la reutilización y disposición final [3].

De acuerdo con datos de la Universidad de las Naciones Unidas (UNU), en 2012 cada habitante del planeta generó 7kg de desechos electrónicos, alrededor de 48,894 kilotonnes en total (un kilotón equivale a mil toneladas). Para 2015 esta cifra ascenderá a los 57,514 kilotonnes, de los cuales alrededor del 8.6% (4,968 kilotonnes) le corresponderán a los países de América Latina y el Caribe [4]. Actualmente con base en lo antes citado; el reciclaje tiene una tendencia a incrementar y es considerado cada vez más por los países desarrollados [5], dentro de este tipo de desechos eléctricos y electrónicos se encuentran las placas de circuitos impresos, las cuales se componen generalmente de polímeros, cerámicos y metales.

Siendo las placas de circuitos impresos (PCI), la plataforma sobre la cual están montados componentes tales como chips semiconductores y condensadores, proporcionando las interconexiones eléctricas entre componentes [6].

Las placas de circuitos impresos consisten de una mezcla heterogénea de materiales orgánicos, metales, fibras de vidrio y algunas sustancias tóxicas, como los retardantes de llama bromados (BFR), PVC y metales pesados [7]; en consecuencia, hay demasiadas diferencias en las propiedades físicas y químicas intrínsecas de los materiales y componentes presentes en las PCI, es decir, la composición de las placas de circuitos impresos varía de acuerdo a la combinación o el patrón de los componentes montados y tanto las PCI como los conectores son las partes más valiosas, ya que contienen oro, plata y otros metales preciosos [8].

Aunque las placas de circuitos impresos (PCI), representan sólo el 6% del total del peso de desechos eléctricos y electrónicos [9], son una parte importante del valor contenido en los mismos, la composición típica de las PCI en cuanto a la fracción no metálica (es decir, plástico, resinas, fibra de vidrio, etc.) > 70%, en cuanto a metales, ~ 16% de cobre, ~4% de soldadura, ~3% de hierro ferrita, ~2% de níquel, ~0.05% de plata, ~0.03% de oro y ~0.01 de paladio, entre otros. Se puede ver claramente que a excepción de las sustancias peligrosas, una gran cantidad de materiales valiosos contenidos en la PCI hacen de estas una atractiva fuente secundaria para el reciclaje de metales nobles y otros metales [10].

Existen dos tipos de placas de circuitos impresos normalmente usadas en computadoras personales y teléfonos móviles y son las FR-4 Y FR-2. El tipo FR-4 se compone de múltiples capas de resina epoxi, fibra de vidrio recubierta con una capa de cobre. El tipo FR-2 se compone de una única capa de fibra de vidrio o papel de celulosa y resinas fenólicas recubiertas con una capa de cobre [11]. El tipo FR-2 se utiliza en pequeños dispositivos como teléfonos móviles y FR-4 tipo se utiliza en televisores, electrodomésticos y computadoras personales.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se recolectaron de manera aleatoria placas de circuitos impresos de computadoras de las cuales se extrajeron de forma manual de 2 a 3 pines por placa los cuales fueron debidamente caracterizados en un MEB, marca JEOL modelo JSM-6300, con una corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 2 a 30 kV, para un alcance de 300 000 magnificaciones. El equipo cuenta con un detector de estado sólido, lo que permite realizar microanálisis semicuantitativo por dispersión de energías (EDS).

Para llevar a cabo la caracterización vía DRX se utilizó un equipo de Difracción de Rayos X, marca Inel modelo Equinox 2000 con fuente de radiación Co $K\alpha_1$ con una longitud de onda de 1.7890100 Å; los pines extraídos de las placas de circuitos impresos fueron montados en un portamuestras de aluminio y el tiempo de barrido fue de 5 minutos.

A continuación se muestra la figura 1, en la cual se hace énfasis de las zonas de donde fueron extraídos los pines.



Figura 1. Imagen general de una placa de circuito impreso

3. RESULTADOS

a) Difracción de Rayos X (DRX)

En la figura 2 se muestra un difractograma representativo correspondiente a los pines de placas de circuitos impresos; en el cual se han indexado los picos de níquel, cobre y oro, de acuerdo con las tarjetas PDF correspondientes, esta información es muy valiosa ya que se corrobora que ciertamente estos pines están compuestos de metales preciosos y no ferrosos y que por ello potencialmente son una gran y costeable fuente secundaria para la obtención de dichos elementos.

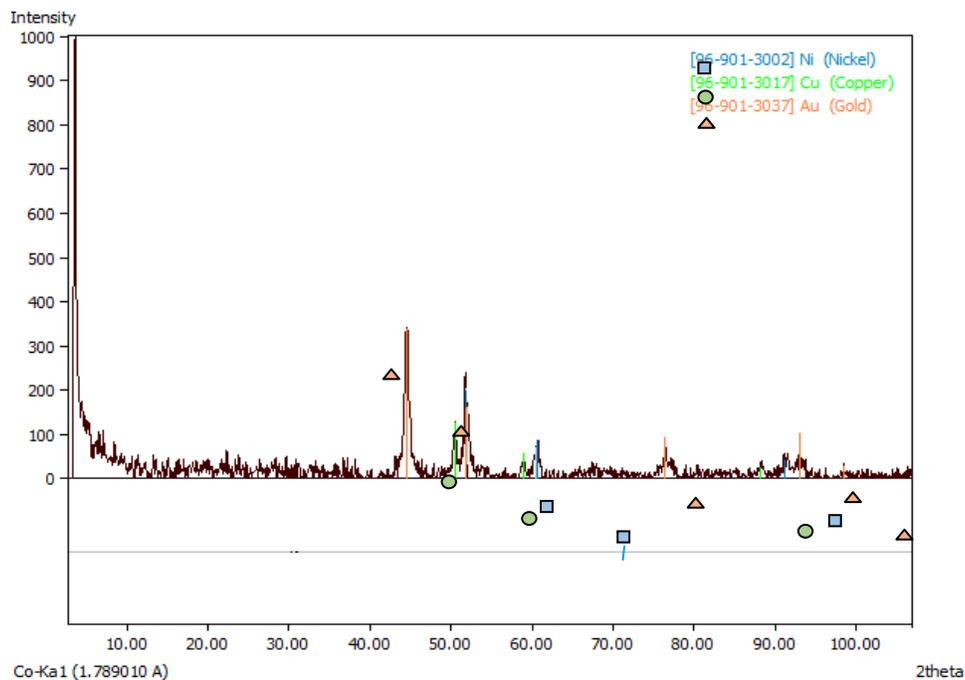


Figura 2. Difractograma correspondiente a una de las placas de circuitos impresos (PCI)

b) Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías (EDS).

En la figura 3, se muestra la imagen del pin (1), así como el espectro EDS y la tabla de porcentajes metálicos. Como se puede observar el pin corresponde a una sección de placa de conexión en la cual se observa que efectivamente el contenido de este corresponde a un 98.3 % de oro, seguido por otros elementos menos nobles.

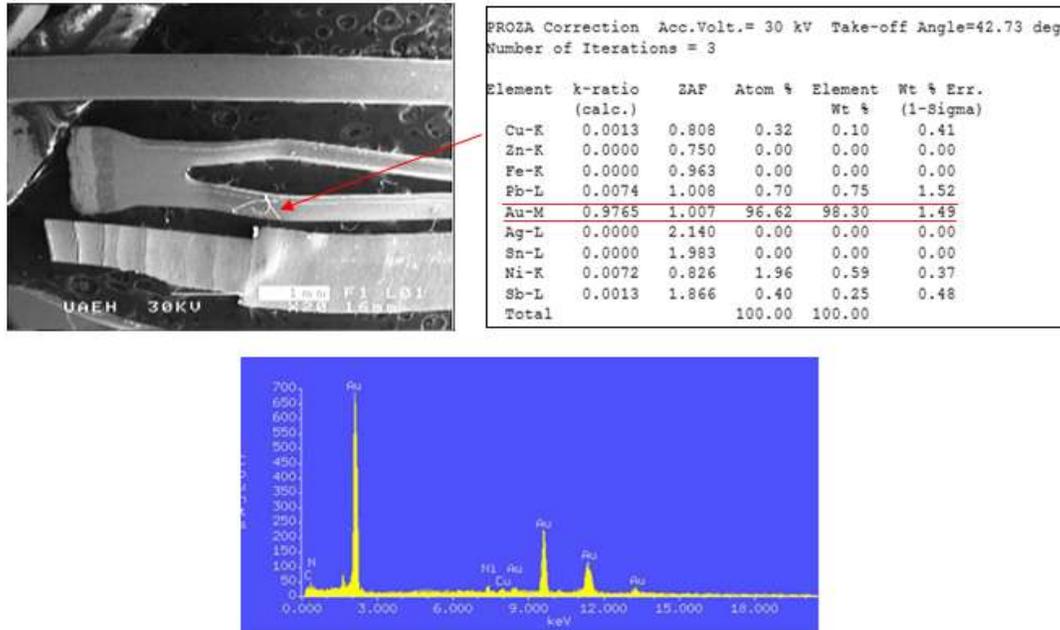
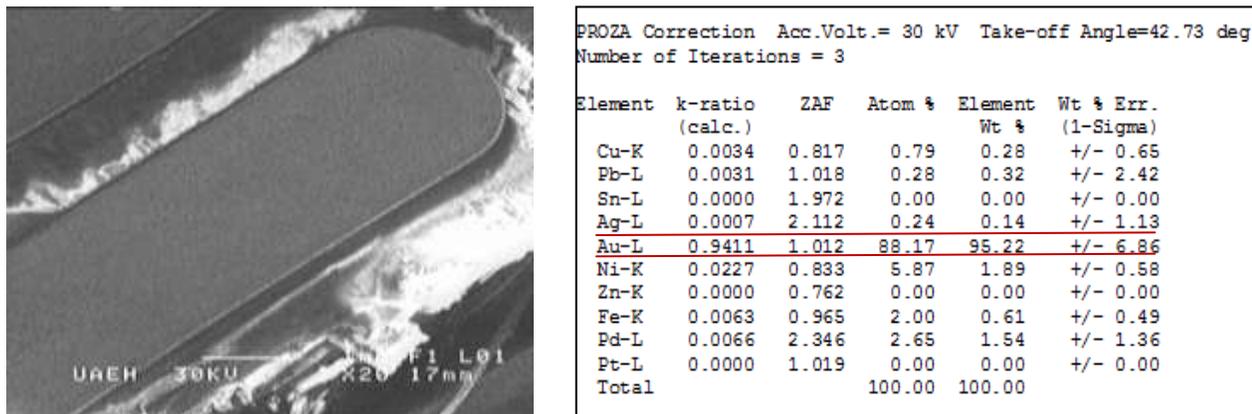


Figura 3. Micrografía del pin (1) de conexión, espectro EDS y tabla de porcentajes metálicos

A continuación se muestra la figura 4, en ella se observa el pin (2) de conexión, así como su espectro EDS y la tabla de porcentajes metálicos; nuevamente observamos que el elemento mayoritario lo constituye el oro con un 95.22 %, seguido por Cu, Pb, Ag, Ni, Fe y Pd como elementos minoritarios.



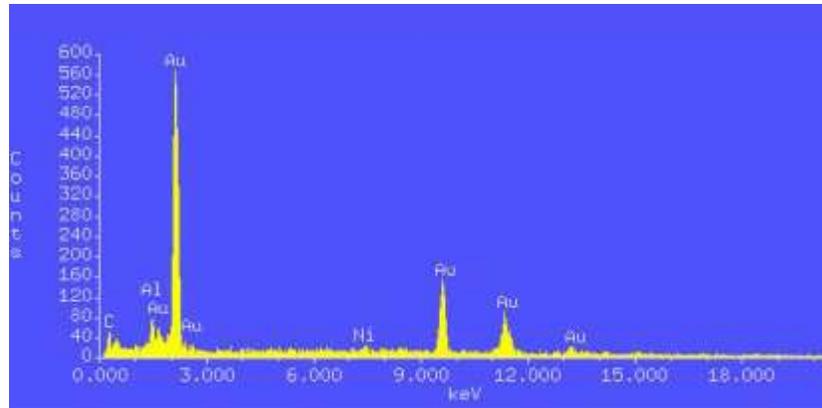


Figura 4. Micrografía del pin (2) de conexión, espectro EDS y tabla de porcentajes metálicos

En la figura 5, se muestra la imagen del pin (3), así como el espectro EDS y la tabla de porcentajes metálicos. Como se puede observar el pin corresponde a una sección de placa de conexión en la cual se confirma que efectivamente el contenido de oro corresponde a un 56.47 % y a un 32.98% de níquel como elementos de aleación mayoritarios, seguidos por una pequeña fracción de zinc, hierro, paladio y como era de esperarse un porcentaje de cobre también está presente.

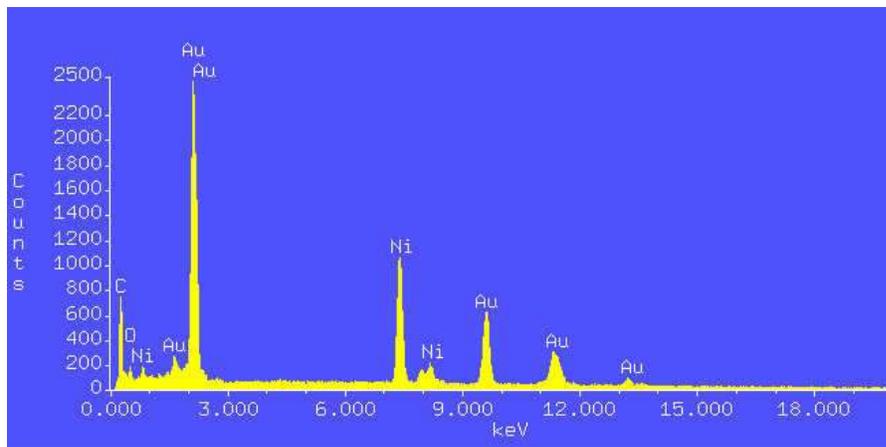
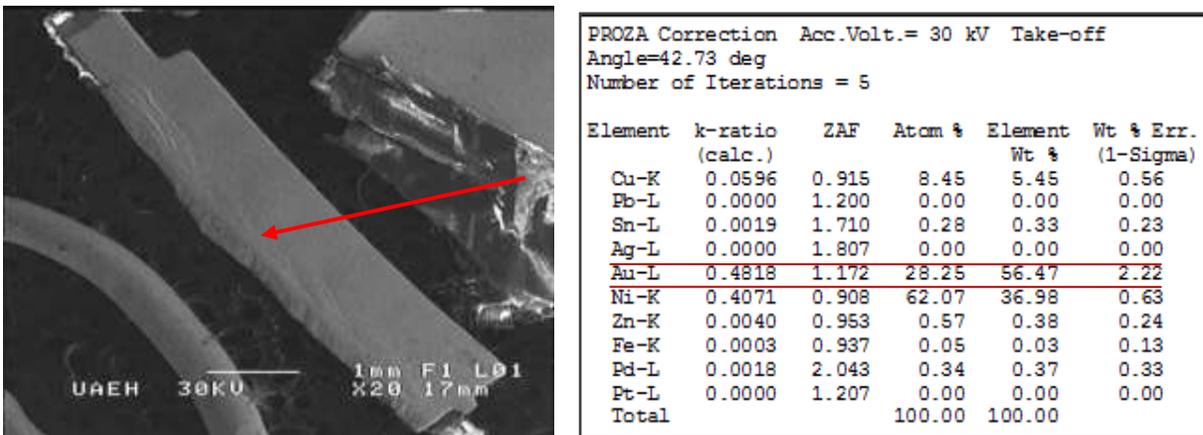


Figura 5. Micrografía del pin (3) de conexión, espectro EDS y tabla de porcentajes metálicos

CONCLUSIONES

Se determinó la composición promedio de los metales presentes en las placas de circuitos impresos de computadoras entre los que destacan metales tales como el oro, níquel, cobre; así como la presencia en cantidades muy bajas de otros metales tales como plomo, antimonio, estaño, zinc, hierro y paladio.

Se puede observar que el oro presente se encuentra en concentraciones que van de un 56.47% a un 98.30% dependiendo de las características del pin; esta información es de suma importancia para determinar cuáles serán las partes que deberán ser utilizadas en los posteriores estudios de lixiviación de las placas de circuitos impresos.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Petter, A. M. Veit, & A. M. Bernardes, “Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones”, *Waste Management*, 2013, pp. 475-482.
2. B. H. Robinson, “E-waste: An assessment of global production and environmental impacts”, *Science of the Total Environment*, 408, 2009, pp. 183–191.
3. L. Flandinet, F. Tedjar, V. Ghetta, & J. Fouletier, “Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 213-214, 2012, pp. 485-490.
4. I. Roman, GSMA. eWASTE EN AMÉRICA LATINA, Mayo de 2014. Obtenido de <http://www.gsma.com/latinamerica/wp-content/uploads/2014/05/eWaste-Latam-Esp-ResEje.pdf>
5. M. I. Reyes, I. Rivera, F. Patiño, M. Flores & M. Reyes, “Total recovery of gold contained in computer printed circuit boards, leaching kinetics of Cu, Zn and Ni”, *Journal Mexican Chemical Society*, Vol. 56, 2, 2012, pp. 144-148.
6. J. LaDou, “Printed circuit board industry”, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2006; 209(3), pp. 211-219.
7. G. Q. Wu & Z. K. Zhang, “Recycling of waste printed circuit boards”, *Circuit World*, 2010, pp. 35-39.
8. T. K. C. Eswaraiaha, “Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier”, *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 47, 2008, pp. 565–576.
9. G. H. Chao, L. J. Wei, “Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB)”, *Waste Management*, Vol. 31, 2011, pp. 2161–2166.
10. L. Flandinet, F. Tedjar, V. Ghetta & J. Fouletier, “Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 213-214, 2012, pp. 485-490.
11. Y. V. Luciana Harue, “Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers”, *Waste Management*, Vol. 3, 2011, pp. 2553–2558.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS LICORES PROCEDENTES DE LA LIXIVIACIÓN DINÁMICA ÁCIDA DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA PARA LA RECUPERACIÓN DE Cu, Ni Y Zn.

Justo-Fabian Montiel Hernández^a, María Isabel Reyes Valderrama^a, Isauro Rivera^a, Mirna Alejandra Mesinas Romero^a, Alfonso Sáez^b, Vicente Montiel^b.

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P.42074, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.
jfabian_mh@hotmail.com.

^bInstituto Universitario de Electroquímica, Departamento de Química Física, Universidad de Alicante Apdo. 99, Alicante 03080, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan estudios potenciodinámicos con el fin de caracterizar electroquímicamente el Cu, Ni y Zn contenidos en los licores de lixiviación procedentes de la chatarra electrónica. Los metales se lixiviaron en soluciones de ácido sulfúrico a distintos valores de pH (1.5, y 3). A partir de estudios potenciodinámicos, se determinaron los potenciales de reducción para cada metal de manera individual; por lo tanto la electrodeposición selectiva de los metales se llevó a cabo a diferentes potenciales. De tal manera que los estudios potenciodinámicos utilizando voltametría cíclica revelan que la selectividad es una función del pH, en el proceso de recuperación electroquímica de los metales.

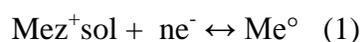
1. INTRODUCCIÓN

En algunos materiales un efectivo sistema de reciclaje no puede ser implementado de forma espontánea, ya que es un tema concerniente de la tecnología, planeación, economía y una regulación ambiental, de tal modo que en la actualidad debido al incremento en la rigurosidad de las políticas de reciclado, países como México, China, Japón, Taiwán, Corea del Sur, el Reino Unido, incluso la Unión Europea y algunos estados de Estados Unidos de América, han establecido normas para el manejo y regulación de los desechos electrónicos[1-7]. Las estrategias para la implementación de un apropiado sistema de reciclado se establece básicamente en tres puntos: i) viabilidad técnica, ii) sustentabilidad económica del proceso y iii) un alto y real nivel de soporte social para el programa [8].

El oro, plata, cobre, níquel y zinc, son ejemplos de elementos presentes en los desechos electrónicos. Estos, básicamente, consisten en componentes de computadoras, tarjetas de circuitos impresos, teléfonos celulares, etc. Específicamente, las tarjetas de circuitos impresos de computadora tienen un diseño consistente de una capa de oro depositado sobre un substrato de un metal no noble como puede ser níquel, zinc y/o cobre, a su vez, todo esto insertado en una base polimérica [1-4, 9, 10]. Obviamente, hay una enorme fuente potencial de oro y de los metales base mencionados, que hoy en día se recuperan parcialmente. Existen estudios previos sobre la lixiviación de los desechos electrónicos que forman la disolución de cobre, níquel y zinc, y la posterior recuperación de oro

metálico con una pureza del 99% [1]. Siendo más amigables con el medio ambiente los procesos hidrometalúrgicos que están usando ácido sulfúrico y oxígeno, en comparación con aquellos que implican el uso de ácido nítrico, ácido clorhídrico, peróxidos e incluso agua regia, ya que son una potencial fuente de contaminación y de daños a la salud. Un mecanismo óptimo para la recuperación de productos metálicos presentes en los desechos electrónicos es someterlos a una lixiviación dinámica ácida utilizando oxígeno y ácido sulfúrico (pH 1.5) para disolver el cobre, el níquel y el zinc, para la posterior recuperación del oro [1, 2, 4, 9 10, 11, 12].

Trabajos anteriores sobre la recuperación electrolítica de cobre y otros metales, describen la recuperación de unas pocas ppm de iones metálicos con un bajo consumo energético y que funcionan a una relativamente alta densidad de corriente eléctrica [13]. La deposición catódica de metal es el principio que conduce la eliminación de iones metálicos (Mez^+) de aguas residuales [14]:



Desde un punto de vista termodinámico, la ecuación de Nernst predice, el potencial individual de electrodeposición de diferentes metales y su desplazamiento incrementando la concentración como muestran los diagramas de Pourbaix. Las estrategias de proceder para la recuperación de los lixiviados no están perfectamente definidas con esos valores termodinámicos. En este sentido, es necesario realizar estudios potenciodinámicos para caracterizar la composición de los lixiviados.

En este caso, el objetivo de este trabajo es la obtención de metales preciosos contenidos en los desechos electrónicos mediante un tratamiento amigable para el medio ambiente. En primer lugar los residuos electrónicos se lixiviaron con ácido sulfúrico y oxígeno obteniendo oro metálico con 99.9% de pureza, y siendo este un proceso verde, en segundo lugar se desarrollaron estudios de voltametría cíclica con soluciones reales para caracterizar cualitativamente las soluciones de lixiviación ácida. A través de estos estudios de las estrategias que marcamos la recuperación electroquímica de los metales no nobles.

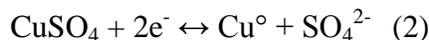
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los estudios potenciodinámicos se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica típica de tres electrodos: referencia, contraelectrodo y de trabajo. Como referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata, un alambre de platino sirvió como contraelectrodo y “Toray paper TGPH-120” (papel carbonoso fabricado por Toray) fungió como electrodo de trabajo, la configuración de los electrodos dependió del modo de los experimentos realizados. Las voltametrías cíclicas se realizaron en una solución de lixiviación ácida, que contenían 5 mM de Cu, 1 mM Ni y 1 mM de Zn a pH 1.5 (medio sulfúrico). De la misma manera, se realizaron voltametrías cíclicas en soluciones de ácido sulfúrico a pH 3 sin cobre lixiviado en las soluciones con contenido de 1 mM de Ni y 1 mM de Zn. El potencial del electrodo se controló mediante un sistema AUTOLAB PGSTAT30. Todas las voltametrías cíclicas se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} y a temperatura ambiente. Las soluciones fueron purgadas con nitrógeno durante 20 minutos antes de que se llevaran a cabo los experimentos.

Además, el análisis morfológico y de composición del metal electrodepositado sobre el electrodo de trabajo se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Hitachi S-3000N a 20 kV) y Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, Bruker XFlash detector de 3001). Los metales se electrodepositaron sobre el Toray paper fijándose en el electrodo de trabajo a un potencial -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 segundos para cada una de las soluciones descritas anteriormente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

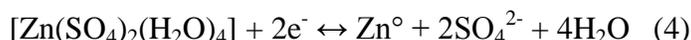
En trabajos anteriores, las especies químicas y el potencial de equilibrio en la solución de lixiviado se han establecido por estudios termodinámicos utilizando diagramas de tipo Pourbaix [15-20]. Los resultados relacionados con el Cu, muestran que la especie química predominante es CuSO_4 , llevándose a cabo la reacción:



Para el Ni, la especie química predominante es NiSO_4 , llevándose a cabo la reacción:



y para el Zn, la especie química predominante es $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, llevándose a cabo la reacción:



De la misma manera, fue posible observar la influencia de la concentración de cada metal en el potencial de reducción. En general, se observa un desplazamiento del potencial de reducción para cada metal. Obviamente, los estudios termodinámicos son fundamentales, pero la viabilidad de los procesos químicos se obtiene por estudios cinéticos. En este caso, voltametrías cíclicas para las soluciones de lixiviación se llevaron a cabo.

En primer lugar, se realizaron voltametrías cíclicas de tres soluciones sintéticas a pH 1.5 el cual es al que se llevaron a cabo las lixivaciones, con 5 mM de Cu, 1 mM de Ni y 1 mM de Zn, respectivamente. En la figura 1a, la voltametría cíclica del Cu muestra una onda a -0.36 V vs Ag/AgCl, donde el depósito de cobre comienza y también aparece a 0.25 V vs Ag/AgCl, una zona de extracción donde el Cu electrodepositado es disuelto. En la figura 1b, la voltametría cíclica del Zn muestra una pequeña zona de extracción a -1.0 V vs Ag/AgCl. Por último, en la figura 1c, la voltametría cíclica del Ni no muestra ningún proceso electroquímico relevante, porque el Ni metálico a pH 1.5 no es estable. Nótese que todos los metales electrodepositados se caracterizan por sus zonas de extracción.

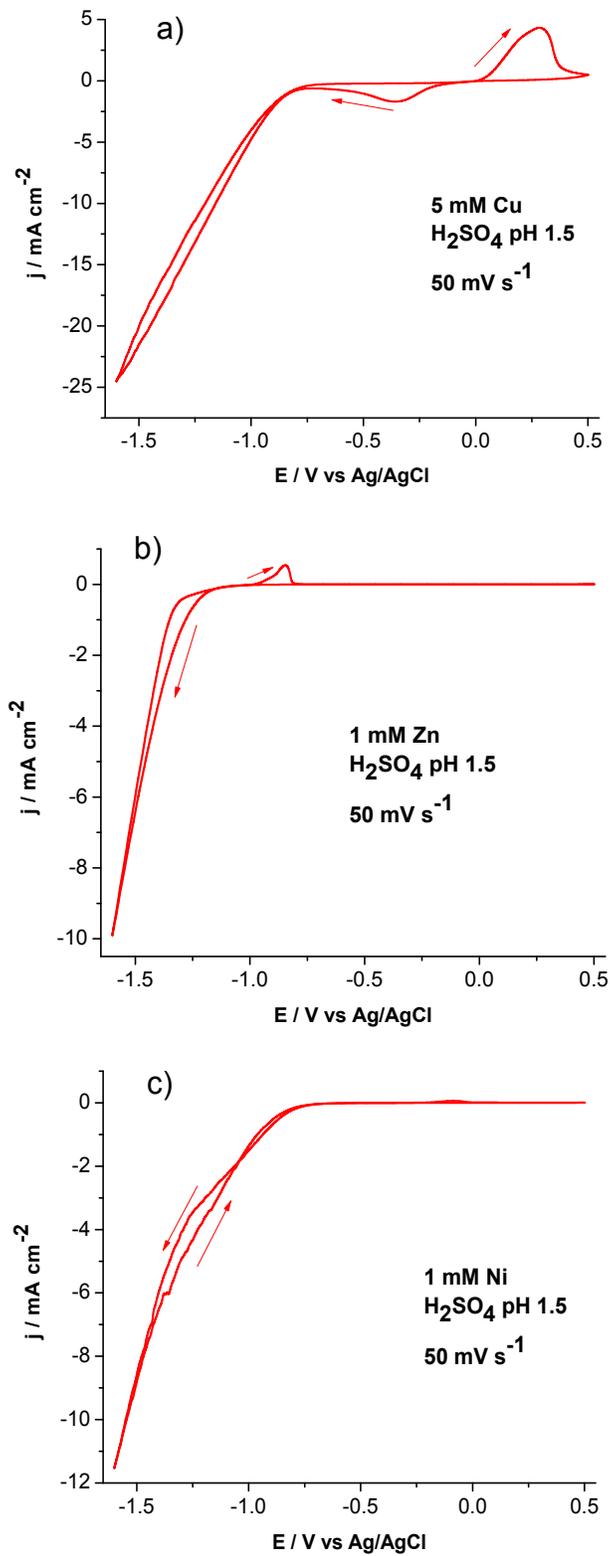


Figura 1. Voltametrías cíclicas en H_2SO_4 , pH de la solución 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} , para: a) 5 mM de Cu, b) 1 mM de Zn y c) 1 mM de Ni

Después de estudiar el comportamiento de cada metal, se llevó a cabo la voltametría cíclica de la solución de lixiviación con todos los elementos juntos al mismo pH, como se muestra en la figura 2. En este caso, sólo se muestra el perfil de Cu. Cuando todos los elementos están en la solución, sólo aparece la electrodeposición del Cu porque el Ni y el Zn no son estables en este medio. Se puede afirmar que sólo se obtiene cobre metálico en la recuperación electroquímica de la solución de cobre, níquel y zinc a pH 1.5, porque el Zn y el Ni no son estables en estas condiciones. Esta afirmación es corroborada por la micrografía de SEM y análisis mediante EDS del metal electrodepositado en el Toray paper. Este electrodepósito se llevó a cabo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 segundos, como se ha demostrado en la figura 3, de la solución descrita anteriormente. Como muestran las voltametrías cíclicas, los estudios potenciodinámicos son una buena elección para la caracterización cualitativa de las soluciones lixiviantes de los desechos electrónicos y la interpretación de las curvas obtenidas es una buena manera de planear una estrategia correcta en la recuperación electroquímica de los metales.

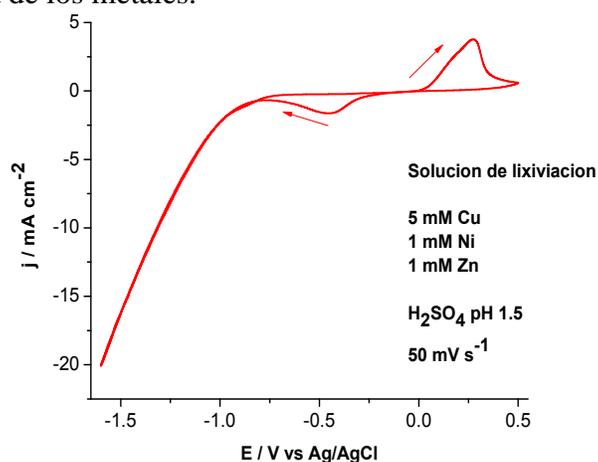


Figura 2. Voltametría cíclica de la solución de lixiviación de H₂SO₄, a pH 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹

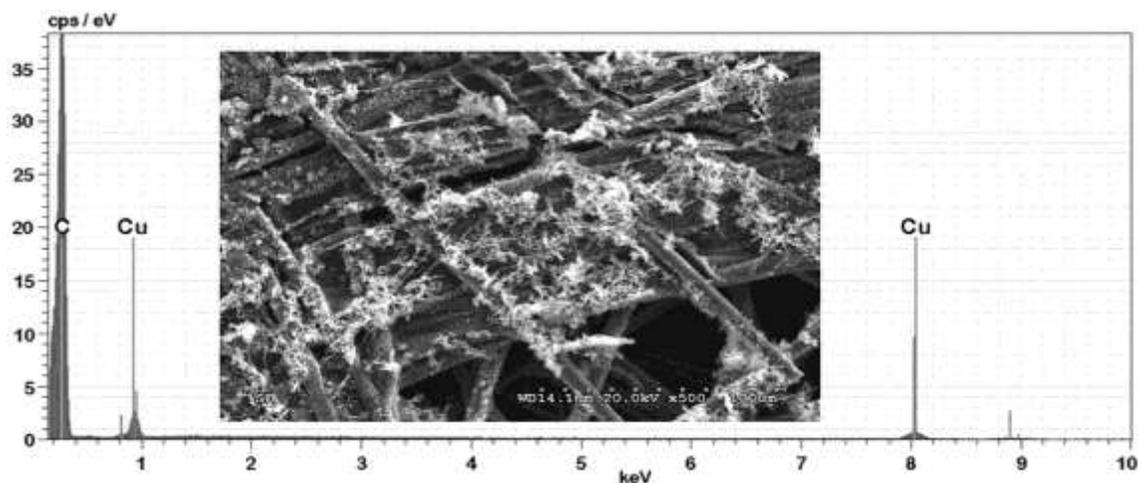


Figura 3. Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodepósito a pH 1.5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 s, de la solución de lixiviación

En segundo lugar (con la misma idea de caracterizar las soluciones involucradas en la recuperación electroquímica de los metales no preciosos) el pH de las soluciones de lixiviación sin cobre se ha elevado a un valor de 5 como una posible opción para la recuperación de Ni y Zn. Del mismo modo, el análisis de la solución a pH 1.5, se realizó la voltametría cíclica de la solución de lixiviación conteniendo únicamente Zn y Ni. Cuando la voltametría cíclica con dos elementos juntos se llevó a cabo, los procesos extracción no se ven debido a la resistencia a la corrosión del codepositado Ni-Zn [20], como se muestra en la figura 4.

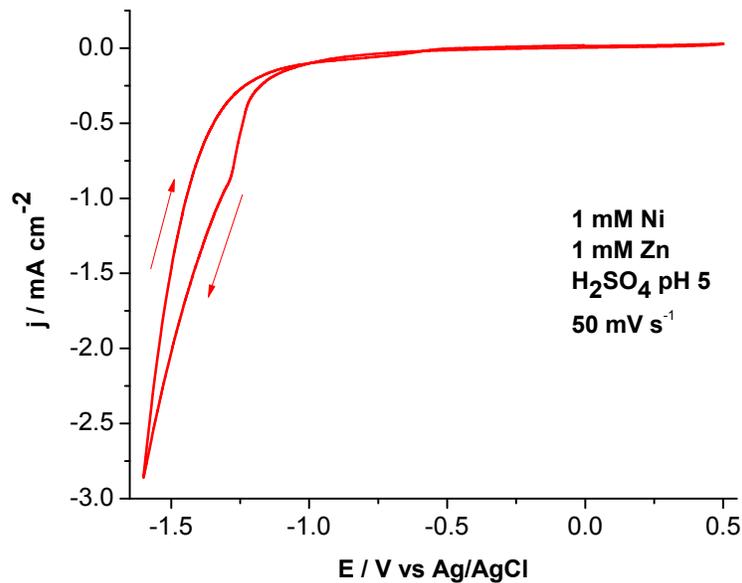


Figura 4. Voltametría cíclica de la solución de lixiviación de H_2SO_4 , a pH 5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1}

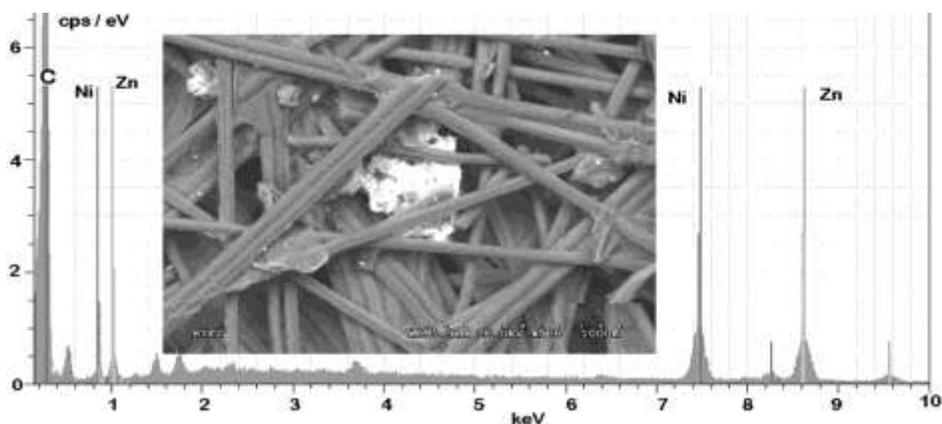


Figura 5. Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodeposición a pH 5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de $-1.6 \text{ V vs Ag / AgCl}$ durante 600 s, de la solución de lixiviación

En este caso, la micrografía de SEM y el análisis mediante EDS del electrodepósito sobre el Toray paper, se llevó a cabo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl en la solución de lixiviación que contenía Ni y Zn durante 600 segundos, como se observa en la figura 5. De hecho, la composición de los sólidos electrodepositados muestra sólo la presencia de Ni y Zn como se observa en el análisis de EDS. Claramente, el uso de un potenciostato y una celda electroquímica simple podría ser suficiente para un análisis cualitativo de los metales en el proceso de lixiviación de los desechos electrónicos.

CONCLUSIONES

En este trabajo estudios potenciodinámicos han sido realizados por los estudios de voltametría cíclica usando soluciones sintéticas y de lixiviación de desechos de circuitos impresos. En este sentido, la interpretación de voltametrías cíclicas muestra una viabilidad en el diseño electroquímico para la recuperación selectiva de Cu, Zn y Ni, a diferentes valores de pH: el Cu se obtiene por electrodeposición a pH 1.5 y Ni y Zn cuando el pH se aumenta a 5 como una opción valiosa, ya que el análisis mediante EDS muestra una composición 50% Ni - 50% Zn. Además, el licor de lixiviación puede ser reutilizado al ajustar el pH.

El uso de la tecnología electroquímica también es adecuado como tratamiento de los licores para los metales estudiados; en este caso se debe controlar y mantener el pH de la disolución durante la electrodeposición.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. I. Reyes, I. Rivera, F. Patiño, M. U. Flores, M. Reyes, "Total recovery of gold contained in computer printed circuit boards. Leaching kinetics of Cu, Zn and Ni". *J. Mex. Chem. Soc.*, Vol. 56, 2, 2012, pp. 144-148.
2. I. Rivera, "Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales" Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona, España, 2003.
3. J. Cui, L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 158, 2-3, 2008, pp. 228-256.
4. J. Viñals, E. Juan, A. Roca, M. Cruells, J. Casado, "Leaching of metallic silver with aqueous ozone", *Hydrometallurgy.*, Vol. 76, 3-4, 2005, pp. 225-232.
5. R. Kahhat, J. Kim, M. Xu, B. Allenby, E. Williams, P. Zhang, "Exploring e-waste management systems in the United States", *Resour. Conserv. Recy.*, Vol. 52, 7, 2008, pp. 955-964.
6. F. O. Ongondo, I. D. Williams, T. J. Cherrett, "How are we doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes", *Waste. Manage.*, Vol. 31, 4, 2011, pp. 714-730.
7. L. Rocchetti, F. Vegliò, B. Kopacek, F. Beolchini, "Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from residues using a portable prototype plant", *Environ. Sci. Technol.*, Vol 47, 3, 2013, pp. 1581-1588.
8. H. Y. Kang, J. M. Schoenung, "Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options", *Resour. Conserv. Recy.*, Vol. 45, 4, 2005, pp. 368-400.
9. J. F. Montiel, M. I. Reyes, I. Rivera, F. Patiño, J. Hernández, "Caracterización de circuitos impresos vía SEM-EDS y su lixiviación en el sistema $O_2-H_2SO_4$. Efecto de la temperatura", *Boletín de la Sociedad Química de México.* Vol. 6, 1, 2012, pp. 21-23.

10. J. F. Montiel, M. I. Reyes, I. Rivera, F. Patiño, J. Hernández, “Recuperación de Au, Cu, Ni y Zn contenidos en desechos electrónicos. Lixiviación dinámica ácida en el sistema H_2SO_4 - O_2 . Efecto de la concentración de H_3O^+ ”, Boletín de la Sociedad Química de México, Vol. 7, 1, 2013, pp. 13-15.
11. E. Y. Kim, M. S. Kim, J. C. Lee, B. D. Pandey, “Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process”, J. Hazard. Mater., Vol. 198, 2011, pp. 206-215.
12. T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova, “Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment”, J. Hazard. Mater., Vol. 183, 1–3, 2010, pp. 866-873.
13. K. Scott, “Metal recovery using a moving-bed electrode” J. Appl. Electrochem., Vol. 11, 3, 1981, pp. 339-346.
14. K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”, Electrochim. Acta, Vol. 45, 15, 2000, pp. 2575-2594.
15. M. Granados-Ner, L.H. M. Huizar, C. H. Rios-Reyes, “Electrochemical study about zinc electrodeposition onto GCE and HOPG substrates”, Quím. Nova, Vol. 34, 3, 2011, pp. 439-443.
16. K. Fukami, S. Nakanishi, T. Tada, H. Yamasaki, S. I. Sakai, S. Fukushima, Y. Nakato, “Self-organized periodic growth of stacked hexagonal wafers in synchronization with a potential oscillation in zinc electrodeposition”, J. Electrochem. Soc., Vol. 152, 7, 2005, pp. C493-C497.
17. E. Espinoza, R. Escudero, F. Tavera, “Waste water treatment by precipitating copper, lead and nickel species”, Res. J. Recent Sci., Vol. 2277, 2012, pp. 2502.
18. I. Puigdomenech, “Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software”, KTH Royal Institute of Technology. 2004.
19. J. F. Montiel, M. I. Reyes, I. Rivera, C. H. Rios-Reyes, M. A. Veloz, F. Patiño, V. E. Reyes-Cruz, “Thermodynamic study of leached metals (cu, zn and ni) from waste printed circuits by electrochemical method” Adv. Mater. Res., aceptado en 2014.
20. F. Elkhatabi, M. Benballa, M. Sarret, C. Müller, “Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys”, Electrochim. Acta, Vol. 44, 10, 1999, pp. 1645-1653.

ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN DE LICORES PROVENIENTES DE LA LIXIVIACIÓN DEL CAOLÍN

Astrid D. Toache Pérez^a, Leticia E. Hernández Cruz^a, Gretchen T. Lapidus^b, Felipe Legorreta García^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, carretera Pachuca – Tulancingo, km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, C.P. 42184 Hidalgo, México.
astrid.toache@gmail.com

^bUniversidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, depto. Ing. de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco no.186, Col. Vicentina C.P. 09340 Del. Iztapalapa, México

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados del análisis químico y la caracterización de los licores provenientes de la lixiviación de arcillas caoliníticas del Estado de Veracruz, mediante el uso de ácido cítrico y tiosulfato de sodio. El estudio permitió conocer los iones metálicos contenidos en ellos, cuya determinación se hizo mediante análisis químico por espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP). La caracterización del mineral lixiviado se efectuó mediante difracción de rayos X, con la finalidad de verificar que realmente los contaminantes extraídos por la lixiviación, se han eliminado en parte o totalmente del caolín. Los resultados del análisis químico de los licores de lixiviación mostraron la presencia, de Fe, Ti y Si, los cuales deberán ser eliminados antes de ser vertidos al medio ambiente ó a su reutilización. Los difractogramas obtenidos mostraron la disminución de las señales de los picos correspondientes al Fe.

1. INTRODUCCIÓN

El término caolín se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$); este mineral es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente. El caolín es usado en muchas aplicaciones industriales debido a sus propiedades químicas, físicas y fisicoquímicas únicas [1].

La disminución de blancura del caolín es ocasionado por elementos presentes como la anatasa (TiO_2), la mica y el hierro, como óxidos de hierro (Fe_2O_3) y ocasionalmente como pirita, siderita, etc., que dan un índice de blancura muy bajo y van en detrimento del uso final de la arcilla caolinítica [2]. Los métodos de separación de los contaminantes generalmente incluyen la separación magnética, flotación por espuma, floculación selectiva, separación por tamaños y la lixiviación, siendo ésta última una de las más empleadas, la cual se basa en la remoción o reducción de los óxidos de hierro [3]. En este sentido, un método de lixiviación que ha presentado excelentes resultados en el blanqueo del caolín, es el que utiliza ácido cítrico como agente quelante y tiosulfato de sodio como agente complejante, obteniendo hasta un 99% de reducción de hierro [4]. Los licores resultantes de este y otros procesos de lixiviación requieren ser tratados antes de vertirse al medio ambiente, con la finalidad de evitar su efecto contaminante, pues se sabe que dentro de los efluentes líquidos industriales, lo que más afecta es la presencia de los metales pesados, los cuales están considerados como uno de los grupos de elementos

más peligrosos debido a su no biodegradabilidad, su alta toxicidad a bajas concentraciones y su capacidad para acumularse en diferentes organismos [5].

En la Organización Mundial de la Salud como en las Normas Oficiales Mexicanas se han establecidos límites máximos permisibles referenciales de los parámetros de la calidad del agua con el fin de disminuir el impacto ambiental de los metales pesados contenidos en la misma. Las NOM que enmarcan estas regulaciones son la NOM-002-ECOL-1996, NOM-001-SEMARNAT Y LA NOM-004-SEMARNAT. La siguiente tabla muestra algunos de los límites máximos permisibles por la OMS en el agua [6].

Tabla 1. Límites máximos permisibles (LMP) de metales en el agua, determinado por la Organización Mundial de la Salud (OMS, 2003)

CONTAMINANTE	LMP (mg/L)
Sulfatos	250
Hierro	0.3
Aluminio	0.2
Cobre	3
Plomo	0.1

Por estas razones es necesario analizar y caracterizar los licores de lixiviación, antes de desecharlos, para conocer sus elementos constituyentes y determinar si estos serán perjudiciales al medio ambiente. De acuerdo a lo anterior, en este trabajo se presentan los resultados del análisis y caracterización de los licores provenientes de la lixiviación del caolín, con ácido cítrico y tiosulfato de sodio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El caolín utilizado es proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero, en el municipio de Huayacocotla, estado de Veracruz (México), el cual después de ser molido y tamizado se lixivió con ácido cítrico (0.5M, 0.7M y 0.9M) y con tiosulfato de sodio (0.1M, 0.5M y 0.8M), a pH 2 y 3, a una temperatura de 90°C y en un tiempo de 240 minutos. El proceso se realizó en un reactor de vidrio con capacidad de un litro, se utilizó un condensador Graham, una parrilla de calentamiento y agitación magnética, una barra magnética de agitación, un pHmetro y un termómetro de mercurio.

Después de realizado el proceso de lixiviación, la mezcla se filtró utilizando un embudo de buchner y un matraz kitazato, con la finalidad de separar y obtener los licores de lixiviación, en cada caso.

Dichos licores se analizaron por Espectroscopia por Inducción de Plasma Acoplada (ICP), utilizando un espectrofotómetro de marca Perkin Elmer Optima modelo 3000XL.

Los polvos de caolín resultantes de la filtración se caracterizaron por Espectroscopia de Rayos X, utilizando un difractor de rayos X marca INEL, modelo EQUINOX 2000 con un portamuestras de nylamid, durante 30 minutos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de los licores de lixiviación, por Espectroscopia por Inducción de Plasma Acoplada (ICP), reflejó niveles importantes de disolución de hierro y silicio y menores cantidades de titanio, la Tabla 2 resume los resultados obtenidos para cada experimento:

Tabla 2. Resultados del análisis de los licores de lixiviación del caolín por ICP

Muestra			Elem.	mg/L
1	C ₆ H ₈ O ₇	0.7	Fe	10.8
	Na ₂ S ₂ O ₃	0.5	Si	10.23
	pH	3	Ti	0.093
2	C ₆ H ₈ O ₇	0.9	Fe	8.682
	Na ₂ S ₂ O ₃	0.5	Si	10.47
	pH	3	Ti	0.013
3	C ₆ H ₈ O ₇	0.5	Fe	12.37
	Na ₂ S ₂ O ₃	0.1	Si	9.094
	pH	3	Ti	0.089
4	C ₆ H ₈ O ₇	0.9	Fe	8.458
	Na ₂ S ₂ O ₃	0.5	Si	6.999
	pH	2	Ti	0.007
5	C ₆ H ₈ O ₇	0.5	Fe	9.21
	Na ₂ S ₂ O ₃	0.5	Si	7.284
	pH	2	Ti	0.015
6	C ₆ H ₈ O ₇	0.9	Fe	9.463
	Na ₂ S ₂ O ₃	0.8	Si	9.827
	pH	2.6	Ti	0.021

En los resultados obtenidos se observa que, bajo las condiciones óptimas de ácido cítrico (0.9 M), tiosulfato de sodio (0.5 M) y pH 3, los índices de concentración de hierro, encontrados en los licores, son excesivos (8.776 mg/L), si los comparamos con los límites máximos permisibles establecidos por la Organización Mundial de la Salud, que menciona un LMP para el hierro en el agua de 0.3mg/L, motivo por el cual no podrían ser vertidos directamente al ambiente sin un tratamiento previo. Para este mismo experimento se encontró una concentración de titanio de 0.017mg L⁻¹ y 9.894 mg L⁻¹ de silicio.

En la Figura 1, se muestra el difractograma del caolín de partida y se hace una comparación con el del caolín lixiviado. Se puede observar que para los picos relacionados a las diferentes especies de titanio y algunos óxidos de silicio, su intensidad disminuyó significativamente y los picos de las especies de hierro (greigita, magnetita e ilmenita) desaparecieron. Los difractogramas de los demás experimentos, con diferentes concentraciones de ácido cítrico y tiosulfato de sodio, mostraron la misma tendencia y por lo mismo no se presentan en este trabajo.

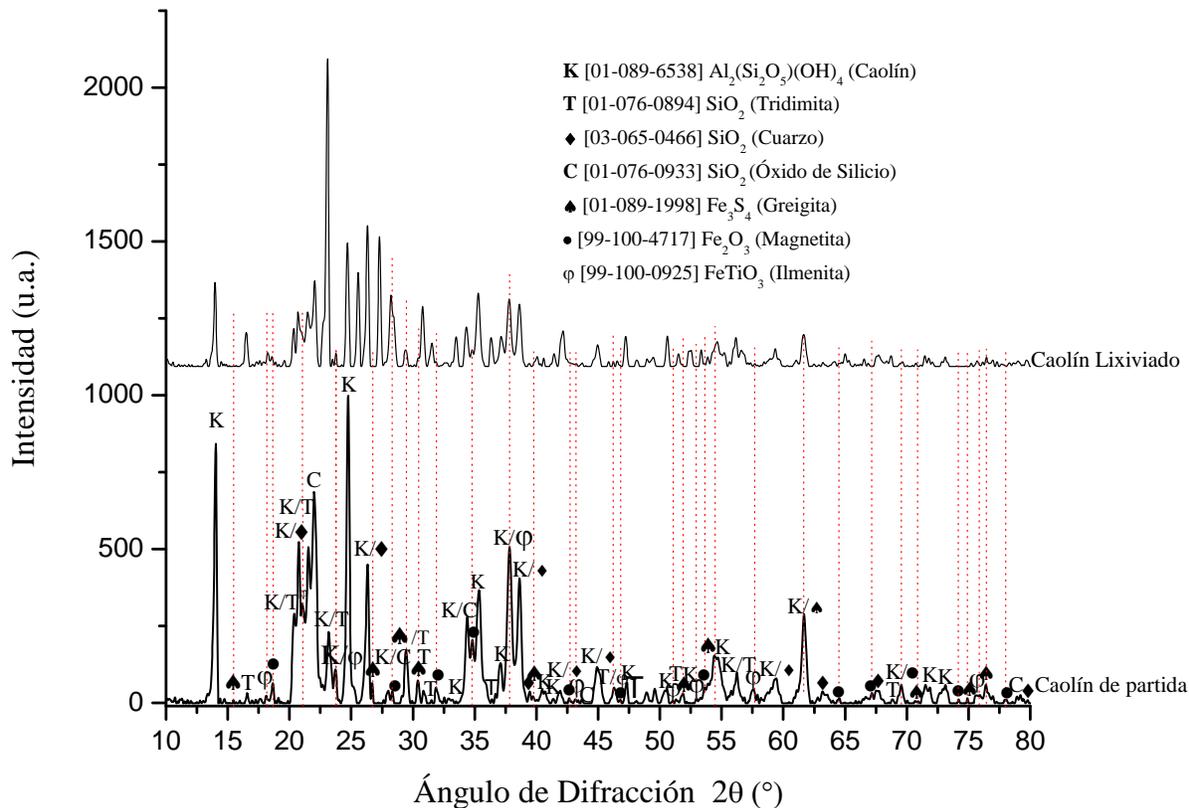


Figura 1. Difractogramas del mineral caolinítico proveniente de Huayacocotla, Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas, antes y después de ser lixiviado con 0.9 M de ácido cítrico, 0.5 M de tiosulfato de sodio, pH 3 y 90 °C

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se analizaron y caracterizaron los licores provenientes de la lixiviación del caolín, la cual se efectuó con diferentes concentraciones de ácido cítrico y tiosulfato de sodio. Los resultados de los polvos caoliníticos de partida y lixiviados, obtenidos por difracción de rayos X demostraron la eliminación de las especies de hierro, de titanio y de algunos óxidos de silicio. El análisis por ICP permitió conocer las concentraciones y los elementos presentes encontrados en los mismos. Los resultados de los licores provenientes al usar 0.9M de ácido cítrico y 0.5 M de tiosulfato de sodio a pH 3 presentaron concentraciones importantes de elementos como el hierro (8.776 mg/L), el silicio (9.894 mg/L) y en menor cantidad el titanio (0.017mg/L). La concentración encontrada para el hierro excedió significativamente los LMP establecidos por la OMS, la cual indica un valor de 0.3 mg/L. De acuerdo a lo anterior se deduce la necesidad de tratar los licores para eliminar su efecto contaminante y/o para poder ser reutilizados en otro proceso de blanqueo del caolín.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. Olvera, L. Hernández, G. Lapidus, “Estudio de la remoción de hierro de una arcilla caolinítica por medio de lixiviación reductiva”, Memorias del XXI Congreso internacional de metalurgia extractiva, 2012, pp. 2-8.
2. R. Asmatulu, “Removal of the discoloring contaminants of an east Georgia kaolin clay and its dewatering”, Eng. Env. Sci., 2002, pp. 447-453.

3. N. J. Saikia, D. J. Bharali, P. Sengupta, D. Bordoloi, R. L. Goswamee, P. C. Saikia, P. C. Borthakur, "Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India", Applied Clay Science, 2003, Vol. 24, pp. 93-103.
4. P. Olvera, L. Hernández, G. Lapidus, "Parámetros que afectan la disolución de óxidos de hierro contenidos en caolín mediante el uso de ácido cítrico y tiosulfato de sodio", Memorias del VI Encuentro de investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2013, pp. 1-9.
5. E. D. Reyes, F. J. Cerino, "Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de biomasa", UANL, Facultad de Ciencias Químicas, 2006, pp. 1-6.
6. OMS, "Hojas de información sobre sustancias químicas", 2003, pp. 243-363.
7. R. Hernández, F. Legorreta, L. Hernández, "Decoloración de arcillas caoliníferas por lixiviación para la obtención de caolín con alto índice de blancura", Memorias del XX Congreso internacional en metalurgia extractiva, 2011, pp. 1-10.

DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS DE INTERÉS TECNOLÓGICO CONTENIDOS EN BATERÍAS GASTADAS

Miguel A. González López^a, Leticia E. Hernández Cruz^a, Alejandro Alonso Gómez^b, Ma. Isabel Reyes Valderrama^a.

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo, km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, C.P. 42184 Hidalgo, México.
mgl_k55@hotmail.com

^bUniversidad Autónoma Metropolitana de Azcapotzalco, Departamento de Energía, Ave. San Pablo 180, C.P. 02200, México, D.F.

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la determinación de elementos de interés tecnológico contenidos en baterías gastadas. Las variables analizadas fueron: tipo y marca de pila. Para llevar a cabo el estudio, primero fue necesario dismantelar cada pila para separar al ánodo y al cátodo de sus elementos externos, los cuales fueron analizados y caracterizados mediante espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP) y por difracción de rayos X (DR-X). Los resultados del análisis químico y de la caracterización mostraron la presencia de litio y algunos otros elementos metálicos, dependiendo del tipo de pila estudiado.

1. INTRODUCCIÓN

El consumo de baterías en México ha incrementado considerablemente durante los últimos años, esto ha propiciado la generación de una gran cantidad de baterías gastadas, almacenadas en el mejor de los casos en los basureros. Esta fuente potencial de baterías no es aprovechada como se debe y a su vez es una fuente de contaminación grave para el planeta.

Las pilas y las baterías son unidades de almacenamiento de energía electroquímica, la cual es liberada en forma de electricidad cuando se acoplan a un circuito externo. Una pila consiste en una celda única, mientras que las baterías constan de varias celdas interconectadas. Clasificando a las pilas en función de su duración se puede observar dos tipos, las primarias (no recargables) y las secundarias (recargables). Diversos artículos eléctricos y electrónicos pueden funcionar con cualquiera de estos dos tipos de pilas. El contenido de las pilas es variado, ya que pueden contener metales como cadmio, litio, manganeso, mercurio, níquel, plata, plomo y cinc, ya sea en forma de componente primario o como impureza. Incluyen también un electrodo de carbón o un electrolito a base de hidróxido (generalmente de potasio o sodio) y cloruro de sodio, que funcionan como medio conductor de corriente eléctrica; contienen además plástico, papel y lámina metálica, materiales que dan recubrimiento y protección a la pila [1]. Algunos autores reportan que del total de metales presentes en las baterías, entre 15 y 29% son metales de tierras raras [2]. De manera natural, las tierras raras se extraen de algunos minerales, sin embargo cabe mencionar que estos metales son clasificados como elementos traza debido a su escasez en la naturaleza (<0.1%). Se reconoce a la monacita como el mineral de lantánidos más abundante y de

más amplia distribución, éste se compone principalmente de cerio, torio e itrio en forma de sales fosfatadas [3].

De acuerdo a lo anterior, una fuente secundaria no aprovechada para recuperar elementos de tierras raras lo constituyen las baterías gastadas, es por esto que en este trabajo se analizó y caracterizó el contenido de baterías gastadas con la finalidad de conocer el contenido de éstas y más adelante recurrir a la *metalurgia extractiva* para recuperar los metales valiosos y/o reutilizables (tierras raras) de las mismas, evitando así el desperdicio de estos valores metálicos que tan difícilmente se encuentran en la naturaleza y fomentando su re-aprovechamiento.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se trabajó con diferentes tipos y marcas de pilas, eligiendo el tamaño AA como el principal, debido a que fue el tipo que se recolectó con mayor facilidad. Las marcas seleccionadas fueron: Sony, Panasonic, Tectron y Eveready. Asimismo, se recolectaron baterías usadas (ion-Li) de dispositivos electrónicos (lap top).

a) Pilas tipo AA

Se desmanteló la pila tipo AA (figura 1) con unas pinzas mecánicas, retirando la carcasa de aluminio, la cubierta plástica y demás componentes para tener acceso a las partes de interés (ánodo y cátodo) (figuras 2 y 3, respectivamente). El ánodo y cátodo se separaron y molieron con un mortero de ágata. Posteriormente, 0.2 gramos de los polvos molidos se lixiviaron con 50 mL de agua regia durante 2 h a temperatura ambiente (ver figura 4) y los licores resultantes de la lixiviación se analizaron mediante espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP), con un equipo Perkin Elmer Optima modelo 3000XL.

Tanto los polvos molidos como los resultantes de la lixiviación se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DR-X) con un equipo marca INEL, modelo EQUINOX 2000 con un portamuestras de nylamid, durante 30 minutos.



Figura 1. Pila tipo AA desmantelada (carcasa metálica y cubierta plástica)



Figura 2. Parte catódica



Figura 3. Parte anódica



Figura 4. Lixiviación de pila AA

b) Baterías ion-Li

Se desmanteló la batería (ver figura 5) utilizando unas pinzas mecánicas, retirando la carcasa plástica y demás componentes para tener acceso a las partes de interés (ánodo y cátodo) (figura 6). Al ánodo y cátodo se les desprendió manualmente la parte plástica y con ayuda de una prensa de banco y un serrucho se obtuvieron rodajas de material tanto anódico, como catódico (ver figura 7), los cuales se lixiviaron con 50 mL de agua regia durante 2 h a temperatura ambiente y se analizaron mediante ICP. Posteriormente los polvos se caracterizaron por DR-X.



Figura 5. Batería ion-Li desmantelada



Figura 6. Parte anódica y catódica



Figura 7. Rodaja de batería ion-Li

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de ICP de los licores de lixiviación de las pilas tipo AA reveló una pequeña cantidad, menor a 1 ppm de litio, en la parte catódica y anódica de las mismas y a su vez se constató que estas pilas no contienen elementos de tierras raras como lantano, neodimio y/o praseodimio. Por otra parte, para el caso de las baterías ion-Li los resultados de ICP mostraron los resultados que se indican en la tabla 1.

Tabla 1. Contenido de baterías ion-Li

Elemento	%
Ni	0.9365
Co	0.0092
Mn	0.95
Fe	21.41
Li	7.31
Resto	69.3843

Los resultados de difracción de rayos-X de los polvos de la parte anódica y catódica de las pilas de tipo AA estudiadas, mostraron la presencia de litio, zinc, carbono y manganeso (figura 8). Cabe aclarar que de las cuatro marcas analizadas, solo se presenta un difractograma debido a la gran similitud entre ellos. Los difractogramas obtenidos mostraron baja definición, lo que se le atribuye principalmente a la presencia de óxidos de manganeso, lo cual concuerda con lo reportado por Y. Díaz [4].

Con respecto a las baterías del tipo ion-Li, el difractograma mostrado en la figura 9, denota la presencia de litio y de otros metales tales como níquel y hierro, lo cual se ajusta a lo que reportan J. Nan et al [5]. Tanto el análisis por ICP como la caracterización por DR-X de las pilas tipo AA y de las baterías ion-Li no mostraron la presencia de elementos de tierras raras, las cuales se esperaba encontrar en concentraciones traza.

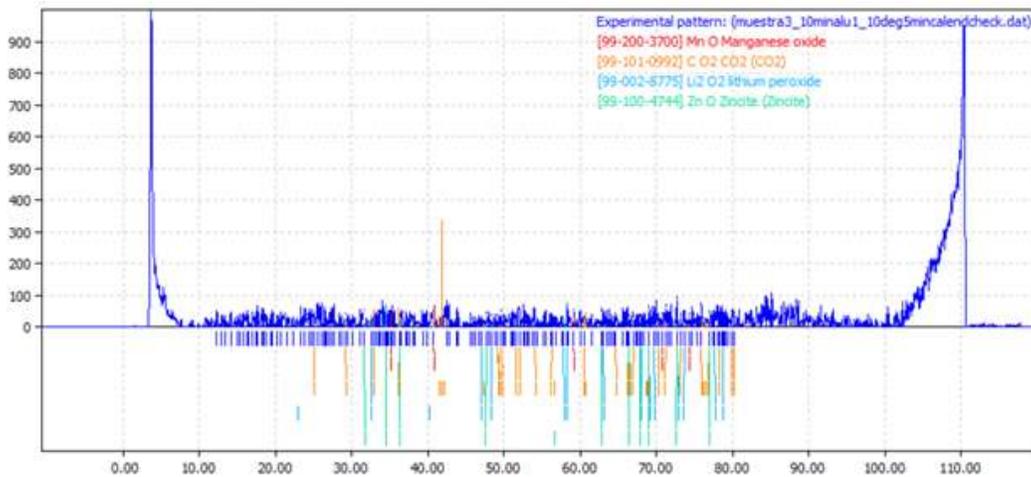


Figura 8. Difractograma de pila del tipo AA, se aprecia la composición de Zn, C, Mn y Li

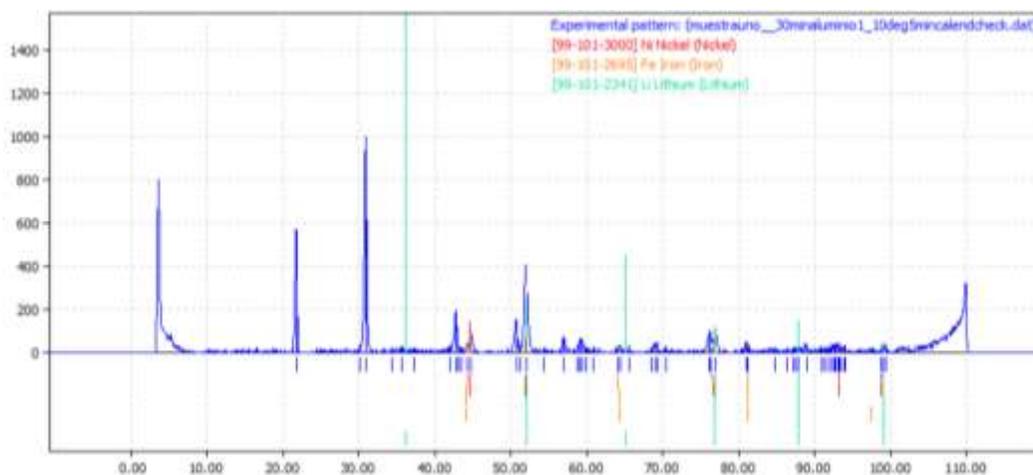


Figura 9. Difractograma de batería ion-Li

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible analizar y caracterizar pilas del tipo AA y comparar sus elementos constitutivos con respecto a las baterías ion-Li. Los análisis por ICP mostraron la presencia de litio, en concentraciones menores a 1 ppm, en las pilas AA, y de níquel (0.93%), cobalto (0.0092%), manganeso (0.95%), hierro (21.41%) y litio (7.31%) para el caso de las baterías ion-Li. Para el caso de las pilas AA, la caracterización por DR-X permitió conocer que además de litio también se encontró zinc, carbono y manganeso. Para las baterías ion-Li mediante esta misma técnica, se observó además de litio, la presencia de hierro y níquel. En ninguna de las baterías estudiadas se encontró la presencia de elementos de tierras raras, lo que sugiere el estudio de otro tipo de batería, como por ejemplo las del tipo NiMH.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Gavilán, et al., “Las pilas en México: un diagnóstico ambiental”, Instituto Nacional de Ecología, México, 2009, pp. 5-12.
2. M. Borges, L. E. Oliveira, “Hydrometallurgical separation of rare earth elements, cobalt and nickel from spent nickel–metal–hydride batteries”, *J. Pow Sour.*, Vol. 195, 2010, pp. 3735–3741.
3. A. Gómez, “Estudio de tierras raras en México”, Universidad Autónoma de México, México, 1990, pp. 4-12.
4. Y. Díaz, “Obtención y estudio estructural de óxidos de manganeso con diferentes contenidos de cationes”, Universidad de Castilla-La Mancha, España, 1997, pp. 5-7.
5. J. Nan, et al., “Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction”, *J. Pow. Sour.*, Vol. 152, 2005, pp. 278–284.

SEMILLAS DE OPUNTIAS COMO MATERIALES EN LA BIOADSORCIÓN DE CADMIO Y MANGANESO

Francisco Prieto García^a, Noé Trejo García^a, Judith Prieto Méndez^a

^aÁrea Académica de Química. UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo.
prietog@uach.edu.mx

RESUMEN

Los metales pesados en medios acuosos están disponibles para los sistemas biológicos. Entre los más perjudiciales se encuentran Pb, Cr, Hg, Mn, Cd, entre otros, altamente tóxicos a todas las concentraciones. Se han desarrollado variadas técnicas para la eliminación de éstos, como la precipitación, oxidación/reducción, filtración, procesos electroquímicos, separación por membrana y evaporación, etc. Es factible además, el empleo de técnicas de adsorción sobre sustratos naturales, como zeolitas, o absorbentes sintéticos como las resinas de intercambio. Por otro lado, las cactáceas están integradas por unas 2000 especies distribuidas en el continente americano, han sido introducidas en lugares de clima muy seco de países de otros continentes. Las condiciones geográficas de México y su particular relieve y variados tipos de suelo, han favorecido la diversificación de estas plantas. Entre otros usos, las cactáceas, son ampliamente utilizadas como alimento humano y forraje, principalmente por sus cladodios y frutos. Las semillas de los frutos son consideradas como desechos, así, semillas de *Opuntia heliabravoana* Sheinvar, *O. cylindropuntia imbricanta*, *O. matudae* sp., *O. joconoxtle* y *O. ficus-indica*, pulverizadas o molidas, en condiciones de activación ácida o básica, producen una bioadsorción favorable capaz de reducir las concentraciones de iones de manganeso y cadmio en medios acuosos. De las especies en estudio se pudo concluir que muestran mayor selectividad por bioadsorber Mn que Cd. Se alcanzaron para el manganeso eficiencias de bioadsorción entre 86.3% y 92.8% y para el cadmio entre 51.8% y 66.3%. La máxima eficiencia la presentó la especie *O. ficus-indica* seguido de la especie *O. matudae* para el Mn en tanto que para el Cd la especie *O. matudae*, seguida de la especie *C. Imbricata*. El proceso de desorción resulta inviable en todos los casos por cuanto, estas biomásas no son regenerables para el caso de estos metales.

1. INTRODUCCIÓN

Existen varios métodos para llevar a cabo la eliminación de metales pesados en soluciones acuosas, por una parte existen los métodos fisicoquímicos que consisten en la precipitación química, oxidación, tratamiento electroquímico, filtración intercambio iónico y tecnología de membranas, las cuales han sido utilizadas ampliamente para remover metales en aguas residuales de las industrias. Estos procesos suelen resultar costosos y se ha cuestionado su efectividad cuando se trata de soluciones acuosas en el orden de 1-100 mg/L [1, 2]. Debido a la limitación que implica la aplicación de métodos fisicoquímicos para el tratamiento de metales tóxicos se ha optado por la aplicación de materiales de origen biológico los cuales además de su bajo costo poseen una alta capacidad de bioadsorción de metales pesados. Entre estos biomateriales se encuentran; bacterias, hongos, levaduras y algas, los cuales debido a su composición química (carbohidratos), poseen porcentajes de captación de los iones, metálicos relativamente altos. Por medio de procesos pasivos como bioadsorción, que es dependiente del grado

de afinidad entre las especies metálicas o sus formas iónicas y los sitios de unión en la estructura molecular de la pared celular, se puede recuperar el metal y reutilizar el bioadsorbente [3]

La aplicación de la bioadsorción en la purificación de aguas residuales presenta un gran potencial, pues las biomásas se pueden obtener fácilmente en grandes cantidades, son económicas, reutilizables, y es posible emplear dos o más de manera simultánea y remover selectivamente diferentes iones metálicos [4]. Se ha utilizado el carbón activado como biomasa para remover el Cd (II) en solución acuosa y el carbón activado obtenido de la mazorca de maíz y la corteza de *Pinus pinaste* [4]. Se ha demostrado que las algas marinas son más eficientes para la remoción de metales pesados cuando están muertas que cuando están vivas, como *Sargassum* spp y *Ascophyllum* spp y éstas han dado buenos resultados como biosorbentes llegando a remociones superiores al 90% del metal de interés en procesos *batch* y continuos. Se analizó el proceso de biosorción en *batch* con hierro, manganeso y cromo, se obtuvieron porcentajes de remoción de 96, 98, 85% respectivamente [5]. Otro método para eliminar Cadmio en aguas residuales es utilizando una cepa modificada genéticamente de *Escherichia coli* con el gen de la metalotioneína 1 de ratón. Se mostró que la bacteria nativa por sí sola remueve el 50% de la concentración presente en un medio contaminado artificialmente, mientras que la bacteria modificada genéticamente sin inducir remueve el 80% de la concentración original de cadmio [6].

Las *Opuntias*, admiradas por sus atractivas flores, extravagantes formas o erizadas espinas, han sido ampliamente explotadas en jardinería, lo que ha llevado a muchas de ellas a encontrarse al borde de la extinción. Un número importante de estas plantas son endémicas de México y su desaparición significa la pérdida total, a nivel mundial. La familia de las cactáceas incluye aproximadamente 2000 especies que se encuentran en lugares de clima desértico, como América central y América del sur. El nopal es el nombre común que reciben las cactáceas del género *Opuntia*; este género y su familia son originarios de América, se carece de fósiles de éstas cactáceas y se piensa que la familia derivó de las portulacáceas. Su origen podría localizarse en México, porque en este país existe el mayor número de géneros e individuos y porque, al contar con un buen relieve, se ha favorecido la diversidad de estas plantas. La mayoría de ellas son utilizadas como alimento humano por sus frutos y hojas; asimismo, forman parte de la dieta de muchos animales [7].

El nopal (*Opuntia* spp) ha representado, para los mexicanos, uno de los bióticos de mayor significado cultural, porque se utiliza como alimento, ya sea como verdura o como fruto, bebida alcohólica, dulce, producto industrial, entre otros. En algunos países de América el nopal ha desempeñado un papel muy importante; en Perú se aprovecha en el cultivo de la cochinita, y en la zona norte de México, como forraje; en muchos sitios de San Luís Potosí y Zacatecas se suele someter el jugo de tuna a procesos de deshidratación para obtener productos diversos como miel de tuna, cuajado de tuna y queso de tuna. Por eso, el nopal ha adquirido gran importancia actualmente; en la industria se utiliza como anticorrosivo, colorante y caucho. Muchos estados del país dependen del nopal tunero para la subsistencia, y gran cantidad de familias se dedican a cultivarlo y otras a recolectarlo. Al fruto de sabor dulce se le conoce como tuna y al de sabor agrio como xoconostle [8]. Los Estados de México e Hidalgo tienen alto prestigio en cuanto a la calidad de su tuna, la cual proviene de *Opuntia amyclaea* y *Opuntia ficus-indica*, *Opuntia streptacantha* y *Opuntia leucotracha*; esta tuna se exporta a Estados Unidos, Canadá y Japón [8].

El nopal es una planta con gran capacidad de adaptación al medio, que efectúa mediante modificaciones morfológicas como diferencias en espinas, etc. La composición química de las cenizas de las cactáceas varía según su especie. Los componentes principales son el calcio y el potasio, pero también se encuentra algo de magnesio, sílice, sodio y pequeñas cantidades de hierro, aluminio y manganeso [8]. El nopal puede funcionar desde el punto de vista nutricional, pero puede llegar a ser

tóxico por su contenido de nitratos. Los nutrimentos del nopal varían con la época del año y cambian con los factores ambientales a que están expuestos, como el suelo, la precipitación, la temperatura y la duración del día [8]. Las semillas derivadas de sus frutos son consideradas como desechos, así, las semillas de *Opuntia heliabravoana* Sheinvar, *O. cylindropuntia imbricanta*, *O. matudae* sp., *O. joconoxtle* y *O. ficus-indica*, pulverizadas o molidas, en condiciones de activación ácida o básica, pueden producir una bioadsorción favorable capaz de reducir las concentraciones de iones de manganeso y cadmio en medios acuosos. Este ha sido el objetivo del trabajo, caracterizar fisicoquímicamente las semillas de *Opuntias* de las especies mencionadas y evaluar la capacidad de sorción en medio ácido, para remover iones de Mn^{2+} y Cd^{2+} en solución acuosa.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A las semillas previamente lavadas, secadas y molidas en forma de polvos o granulados se les realizaron los siguientes análisis físicos según se reporta [7].

- Contenido de humedad: gravimétrico [9]
- Contenido de ceniza: sequedad, incineración, y gravimetría [10]
- Densidad por peso Hectolitro [11]
- Densidad por peso mil granos [12]
- Índice de flotación [13]
- Dureza por abrasión [11]
- Determinación de volumen unitario [13]

Las muestras de semillas ya pulverizadas, se sometieron a las determinaciones fisicoquímicas:

- Contenido de grasas totales: método de extracción en equipo Soxhlet [9]
- Contenido de proteínas: método Kjeldahl para determinación de nitrógeno [9].
- Contenido de carbohidratos totales: método de cálculo por diferencia [13, 14]
- Contenido de azúcares: método de azúcares reductores totales, directos y sacarosa [15]
- Contenido de fibra total o fibra bruta y contenido de fibra soluble e insoluble [9]
- Contenido de elementos metálicos: sodio, potasio, calcio, magnesio, aluminio, zinc, cadmio, cromo, plomo, mercurio y arsénico: método de espectroscopía de absorción y/o emisión atómica, posterior a una mineralización total [9]

Para el acondicionamiento de los polvos de semillas de cada especie se procedió a obtenerlos en tamaños de partícula entre 50-100 micrómetros a través de tamizados en mallas de la marca Tyller y molidos en micromolino de laboratorio. Se sometieron a proceso de activación y para ello fueron sumergidos en una disolución ácida de HCl 1.00 M, con agitación a 100 rpm y a temperatura ambiente durante 1 hora. Se filtraron a vacío y se lavaron con agua destilada sobre el propio filtro, se secaron a temperatura ambiente, inicialmente al aire y posteriormente en desecadoras con silicagel. Después se pulverizaron los grumos formados y se reservan para pruebas de biosorción.

Para determinar el tiempo de contacto se realizó la cinética de sorción, colocando una fracción de los polvos de las semillas de cada variante de *Opuntias* previamente activadas, en soluciones conteniendo concentraciones iguales de los iones Mn^{2+} y Cd^{2+} a niveles de $1.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a pH 4, 6 y 8 (pH de las aguas residuales) a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Se colocaron 10 mL de la solución con el analito en un tubo de ensayo, adicionándose 0.10 g del material adsorbente (relación 100:1) y se mezcló la solución con el adsorbato y el adsorbente a 50 rpm a diferentes tiempos (1, 2, 5, 15, 24, 48, 72, 96 horas) y se cuantificó la concentración de Mn^{2+} y Cd^{2+} remanentes en las aguas mediante análisis químico espectroscópico. Las lecturas se realizaron en un espectrofotómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente

(ICP) Perkin Elmer modelo Óptima 3000XL. Para evaluar la eficiencia de la eliminación de los iones Mn^{2+} y Cd^{2+} en las columnas empacadas con los polvos de semillas de *Opuntias* activadas, se utilizó la siguiente fórmula denominada ecuación 1:

$$\text{Porcentaje de eficiencia} = 100 - \left[\frac{[Me^{n+}]_F}{[Me^{n+}]_I} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

Donde: $[Me^{n+}]_F$ es la concentración de catión metálico, F es la concentración final remanente después del proceso de depuración e I es la concentración inicial de cationes presente en la muestra contaminada.

Una vez obtenidas las condiciones experimentales óptimas para la eliminación de iones Mn^{2+} y Cd^{2+} de las soluciones acuosas, para la cuantificación se llevó a cabo el monitoreo de los metales pesados retenidos en las biomásas según el tratamiento aplicado en los materiales sorbentes y de los experimentos confirmatorios.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los primeros resultados de los análisis físicos se obtuvieron por observación visual al microscopio al evaluar las semillas de cada especie de *Opuntias*, secadas y limpias (figuras 1 a la 5), en un corte longitudinal y un corte transversal. Así se obtuvo un criterio de evaluación del tamaño de las semillas, espesor de sus pericarpios y el endospermo.

Como se aprecia en cuanto a dimensiones y tamaño, en el corte longitudinal, la semilla más grande es la de la especie *C. imbricata*, seguidas en orden decreciente por las especies *O. ficus-indica*, *O. joconostle*, *O. matudae* y *O. helabravoana*. Por su parte, el espesor del pericarpio es más grueso en la especie *C. imbricata*, seguido en orden igualmente decreciente de las especies *O. ficus-indica*, *O. matudae*, *O. joconostle* y *O. helabravoana*. Se puede notar que al mismo tiempo, el pericarpio más rugoso y de apariencia más fibroso corresponde también al de la especie *C. imbricata*. Esto puede ser indicativo de ser una semilla relativamente blanda. Así mismo de la observación de los endospermos, se puede hacer notar que esta especie presenta poco volumen y no muy compacto, lo cual indicaría poco peso específico. Desde el punto de vista físico son diferentes en sus formas, sobre todo si se observan los cortes longitudinales. Esto puede ser una contribución a los métodos de clasificación taxonómica de las especies. Por su parte la especie *O. helibravoana* siendo la más pequeña muestra un endospermo relativamente voluminoso y compacto lo que deberá representar un elevado peso específico.

Los resultados de los análisis de caracterización física se muestran en la tabla 1. Podemos apreciar que los mayores valores de densidad por peso hectolitro (DPH) se encuentran en la especie *O. helibravoana* y se corresponde con los valores de mayor dureza o resistencia a la abrasión, así como el menor volumen de la semilla, en correspondencia con lo observado en las microfotografías. Esto es indicativo que en efecto, su estructura es más sólida y compacta, lo que sugiere la idea además de que es poco porosa. Por otra parte, la especie *O. joconostle* F.A.C. Weber presentó el mayor valor de densidad por peso de mil granos (DPMG) y se corresponde a la menor resistencia a la abrasión y a la menor densidad por índice de flotación (DIF), esto indica que sus semillas son más blandas, más pesadas en sus masas relativas y poco porosas dado el bajo valor de la DIF. La especie *O. ficus-indica* es la menos pesada (bajos valores de DPH y DPMG), es blanda y aparentemente es de las más porosas de todas las especies estudiadas y una de las de mayor volumen relativo.

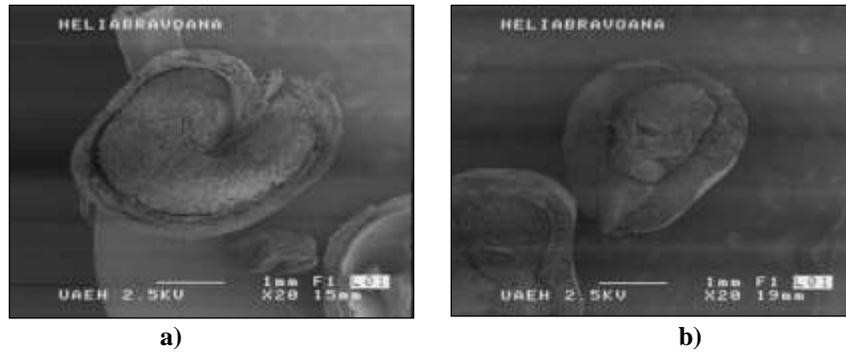


Figura 1. Microfotografía de la semilla de *O. heliabravoana* a) Corte longitudinal y b) Corte transversal

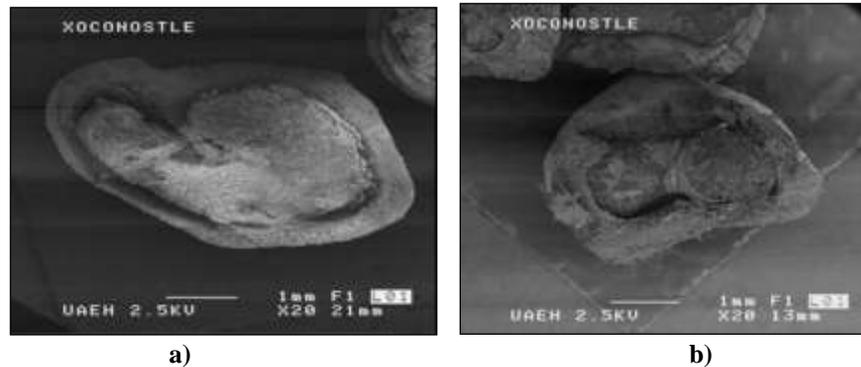


Figura 2. Microfotografía de la semilla de *O. joconostle* F.A.C. Weber. a) Corte longitudinal y b) Corte transversal

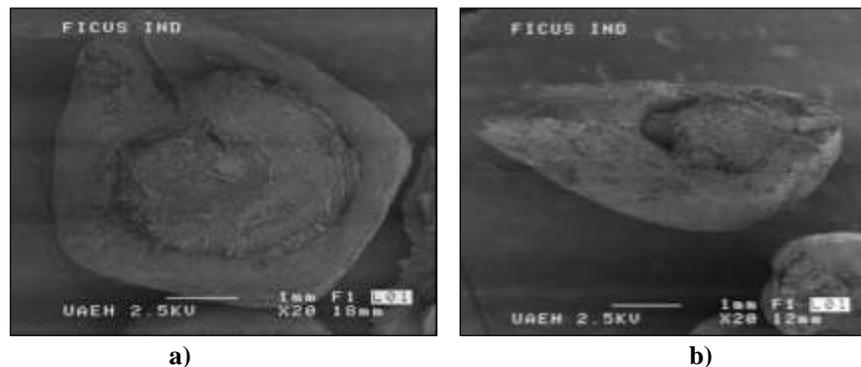


Figura 3. Macrofotografía de la semilla de *O. ficus*. a) Corte longitudinal y b) Corte transversal

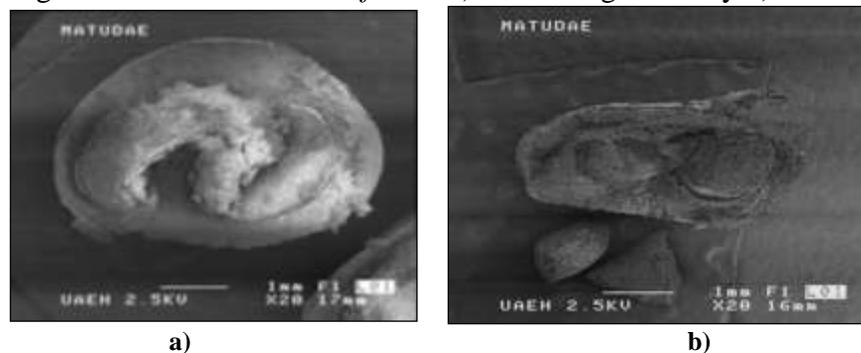


Figura 4 Microfotografía de la semilla de *O. O.maudae* Scheinvar. a) Corte longitudinal y b) Corte transversal

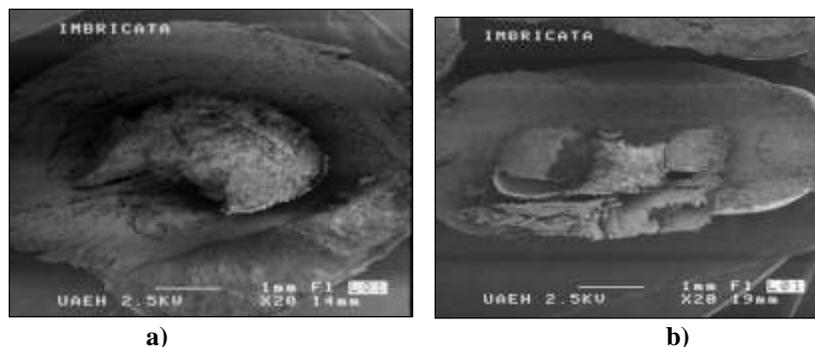


Figura 5. Microfotografía de la semilla de *C. imbricata*. a) Corte longitudinal y b) Corte transversal

Tabla 1. Evaluación de parámetros físicos de los granos o semillas de las cinco especies de *Opuntias* en estudio. (Desviación estándar de las mediciones)

Especie	DPH (kg/HL)	DPMG (g/1000)	DIF	DzaA	Vol (mm ³)
<i>O. heliabravoana</i>	65.29 (8.48)	17.03 (0.25)	14.80 (1.88)	15.93 (1.24)	12.13 (1.08)
<i>O. joconoxtle</i> F.A.C. Weber	64.22 (9.09)	29.19 (1.33)	16.80 (0.99)	7.42 (1.02)	19.16 (0.99)
<i>O. ficus-indica</i>	54.97 (1.33)	13.43 (0.05)	23.21 (2.02)	7.59 (0.40)	28.70 (3.26)
<i>O. matudae</i>	64.05 (12.30)	25.45 (0.24)	18.20 (6.40)	15.46 (4.76)	17.90 (1.90)
<i>C. imbricata</i>	55.51 (5.60)	25.48 (1.32)	49.60 (4.63)	11.64 (2.75)	31.20 (4.50)

DPH: Densidad Peso Hectolitro (kg/HL)

DPMG: Densidad peso mil granos (g/1000 granos)

DIF: Densidad por índice de flotación (% granos flotantes)

DzaA: Dureza por abrasión (% peso perdido por abrasión)

Vol: Volumen del grano (mm³)

Con relación a la DPH se puede señalar que las especies estudiadas *O. heliabravoana*, *O. joconoxtle* F.A.C. Weber y *O. matudae* resultaron similares, con valores superiores a 64.0 kg/HL en tanto las especies *O. ficus-indica* y *C. imbricata* presentaron valores de 55.0 kg/HL aproximadamente. En México no existe una norma que establezca un valor relativo para estos parámetros en estas semillas, pero si se compara con lo establecido por la NMX-FF-043-SCFI-2003 para los granos de cebada de seis hileras y que es de 56 kg/HL, se puede inferir por simple analogía que se encuentran dentro de los rangos admisibles. En cuanto a DPMG las especies *O. joconoxtle*, *O. imbricata* y *O. matudae* presentaron valores a 25-30 g/1000 granos y las dos restantes, con valores menores de 15-20 g/1000 granos. El peso mil granos en la cebada suele variar de 20-50 g según criterios de algunos autores [16] en general para muchos granos y semillas estos son valores normales, en este caso los valores de DPMG encontrados en las especies de las semillas en estudio resultan ligeramente más bajos. Un valor menor del índice de flotación (DIF) indica que en el endospermo de las semillas existen menos poros de aire o huecos, lo cual las hace más compactas y sólidas y esto, ayuda a disminuir el número de granos flotantes. Este es el caso de la especie *O. heliabravoana*.

Los resultados del análisis proximal, se muestran en la tabla 2. Las cinco especies presentan niveles similares en humedad (entre 1.92-4.09%) y contenido de cenizas (entre 0.92-1.03%), este último parámetro asociado a los niveles de metales que pueden contener. Las especies estudiadas, al tener un contenido de humedad muy bajos, implican que pueden ser menos propensas a deteriorarse. La

pequeña variación observada en los contenidos de cenizas (relativamente bajos), como material inorgánico, entre las especies de semillas puede estar influenciada por la composición del suelo en el cual fueron cultivadas cada una de ellas, los fertilizantes utilizados y otros factores ambientales [17]. Así mismo, los contenidos en fibra bruta total y carbohidratos (CH) las hacen similares (entre 2.56-3.52% y 72.62-82.25%, respectivamente). Las cinco especies presentan significativos porcentajes en grasas, destacándose por los más altos valores la especie *O. joconoxtle*; esto puede ser indicativo de que por altos contenidos en CH y grasas pudieran servir para elaborar algún complemento alimenticio, siempre y cuando se evalúen los tipos de grasas y no afecten. Por sus bajos contenidos proteicos no serían interesantes como alimento, a menos de que sean enriquecidos.

Tabla 2. Resultados de los análisis proximales expresados en porcentaje (%). Entre paréntesis se muestran los resultados de la desviación estándar

Cultivo	Humedad	Cenizas	Grasa	F. bruta total	Proteínas	CHOS
<i>O. matudae</i>	3.01 (0.52)	0.92 (0.07)	10.39 (0.33)	3.47 (0.13)	1.69 (0.11)	79.51 (0.37)
<i>C. imbricata</i>	1.92 (0.14)	0.98 (0.10)	10.78 (0.74)	3.52 (0.37)	0.55 (0.08)	82.25 (1.06)
<i>O. heliabravoana</i>	3.97 (0.02)	0.95 (0.06)	16.99 (0.57)	3.02 (0.11)	2.10 (0.09)	72.97 (0.80)
<i>O. joconoxtle</i>	4.09 (0.19)	1.03 (0.11)	19.24 (0.45)	2.56 (0.22)	0.64 (0.02)	72.62 (0.76)
<i>O. ficus-indica</i>	3.55 (0.09)	1.01 (0.08)	17.22 (0.46)	2.66 (0.14)	0.97 (0.01)	74.68 (0.56)

Con respecto a las grasas, algunos autores señalan que los contenidos de lípidos se encuentran presentes principalmente en el germen y la capa de aleurona del grano [18]. Los lípidos presentes en las semillas pueden servir como estabilizadores o desestabilizadores de formadores de espumas; cuando los lípidos están unidos a las proteínas tienden a estabilizar y mejorar la espuma, pero cuando se encuentran libres pueden disminuir la espuma. Los contenidos de proteínas en las especies de semillas, varían entre 0.55 y 2.10%, unas 2-6 veces menos que en los granos de cereales; son valores bajos como valor alimentario. Esto es debido a la fuerte interacción entre el genotipo y las condiciones ambientales que prevalecen durante el desarrollo y maduración del fruto y con ello la semilla.

A partir de los carbohidratos totales y por los análisis de azúcares reductores y sacarosa, se estimó los contenidos de almidones [14]. En la tabla 3 se observan los resultados. La estimación de los contenidos de almidones es admisible por cuanto de manera gráfica se puede observar en la figura 6, la excelente correlación lineal entre % CHOS y % de almidones. Por los contenidos en almidones y azúcares podrían señalarse dos agrupaciones como las reflejadas en la figura; las especies con más de 75 % de almidones y de carbohidratos (*O. matudae* y *C. imbricata*) y las especies con contenidos menores de 75% (las restantes). Los más altos valores de azúcares y sacarosa los presentó la especie *O. joconoxtle*, lo cual es congruente con el hecho de que esta especie se utilice para el consumo fundamentalmente en dulces o elaboración de postres. Son también importantes los contenidos de almidones que se aprecian en las cinco especies.

Tabla 3. Resultados de los análisis proximales. Azúcares y almidones. Entre paréntesis se muestran los resultados de la desviación estándar

Cultivo	%CHOS	% Az Red	% Sacarosa	% Almidones
<i>O. matudae</i>	79.51 (0.37)	4.25 (0.04)	0.87 (0.01)	74.39 (0.42)
<i>C. imbricata</i>	82.25 (1.06)	3.52 ((0.10)	0.72 (0.02)	78.01 (1.19)
<i>O. heliabrav</i>	72.97 (0.80)	3.42 (0.01)	0.7 (0.02)	68.85 (0.83)
<i>O. joconoxtle</i>	72.62 (0.76)	5.3 (0.49)	1.08 (0.07)	66.24 (1.32)
<i>O. ficus-indica.</i>	74.68 (0.56)	4.16 (0.13)	0.85 (0.02)	69.67 (0.71)

Los resultados de concentraciones totales de metales bioacumulados inicialmente en las semillas de las cinco especies estudiadas se muestran en la tabla 4. Con relación a elementos esenciales como el calcio, magnesio y el potasio, se obtuvo los niveles más elevados como suma de éstos, en las especies *O. heliabravoana* y *O. ficus-indica*.

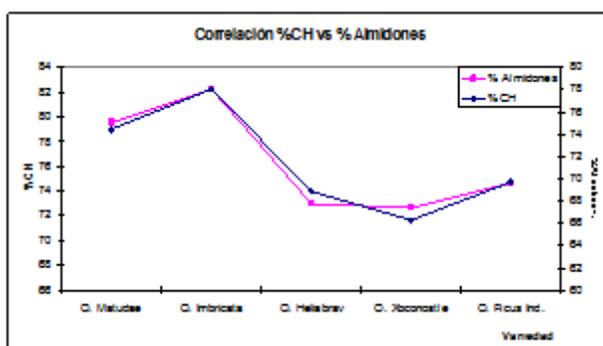


Figura 6. Correlación de contenidos de CH y almidones en especies de semillas

Tabla 4. Contenidos de metales y elementos tóxicos en las semillas estudiadas

Metales	mg/Kg				
	<i>O. matudae</i>	<i>C. imbricata</i>	<i>O. heliabravoana</i>	<i>O. joconoxtle</i>	<i>O. ficus-indica</i>
Al	5.373	7.187	7.317	5.555	2.484
Cd	<0.0026	<0.0026	<0.0026	<0.0026	<0.0026
Ca	362.950	345.840	809.820	251.490	736.44
Cr	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	8,012
Pb	42.290	45.229	70.791	43.996	21.346
Mg	2096.398	1938.458	2159.458	2990.760	1431.201
K	174.696	265.018	283.228	178.556	239.723
Na	3.294	6.057	4.701	3.314	3.627
Zn	<0.0014	15.496	<0.0014	<0.0014	<0.0014
As	0.652	0.864	1.561	1.259	0.608
Hg	<0.0024	<0.0024	<0.0024	<0.0024	<0.0024
Totales	2685.65	2624.15	3336.88	3474.93	2443.44
% Total	0.27	0.26	0.33	0.35	0.24

En general estos tres elementos constituyen entre el 97.15% y 98.50% del total de metales encontrados en las semillas de las cinco especies evaluadas; todo ello pudiera ser una evidencia de estos cultivos han sido cosechados en suelos calcáreos sobre todo en la especie *O. joconoxtle* en la que se obtuvo más bajo calcio con respecto a las otras dos; sus elevados contenidos de magnesio reflejan suelos dolomíticos [3]. El calcio es un elemento esencial para el crecimiento de meristemas y particularmente para el crecimiento y funcionamiento apropiado de los ápices radicales de las plantas. Tiene la función de impedir daños a la membrana celular, evitando el escape de sustancias intracelulares, cumpliendo un papel estructural al mantener la integridad de la membrana). El magnesio por otra parte, es absorbido y traslocado en la planta como ión divalente; forma parte del sistema enzimático y activa funciones metabólicas. Es constituyente estructural de las proteínas, sin embargo en este estudio, podría decirse que por los bajos índices de proteínas encontrados en las especies de semillas evaluadas, no debe estar el magnesio necesariamente vinculado a la estructuración de las mismas, sino tal vez su principal función esté ligada a la evolución de oxígeno en la fotosíntesis.

Los tipos de suelo donde fueron cultivados estas *Opuntias*, con seguridad, tienen mayores cantidades de dolomita como fuente de calcio y magnesio que los suelos francamente arenosos en los cuales se suelen cultivar por requerir menores niveles de regadío. Por los contenidos de oligoelementos como el aluminio y el sodio se debe destacar que en todas las especies están presentes notándose que resulta ligeramente más elevado el Al que el Na, con la excepción de la especie *O. ficus-indica* donde el Na resultó relativamente más elevado que el Al. Por su parte el zinc, no fue detectado en ninguna muestra, lo que puede indicar un déficit de este elemento en estos suelos [3], con la excepción de la especie *C. imbricata* donde su contenido es elevado lo que puede asociarse a la aplicación de algún tipo de fertilizante en esos suelos. Los contenidos de Al y Na son comparables con los valores de suelos calcáreos con presencia de arcillas.

El sodio estimula el crecimiento a través del alargamiento celular y puede sustituir al potasio como un soluto osmóticamente activo. El potasio es uno de los elementos esenciales en la nutrición de la planta y uno de los tres que se encuentra en pequeñas cantidades en los suelos, limitando el rendimiento de los cultivos. Altas concentraciones de potasio se requieren para la conformación activa de muchas enzimas que participan en el metabolismo. Concentraciones abundantes de potasio son necesarias para neutralizar los aniones solubles y macromoleculares del citoplasma, que tiene pocos cationes orgánicos. De ésta forma contribuye en gran medida con el potencial osmótico. Es por esta razón que el potasio se encuentra en mayor concentración que el resto de los minerales considerados como oligoelementos en las semillas evaluadas. Por otra parte, es importante señalar que las plantas pueden acumular elementos traza que son tóxicos, sin embargo, su capacidad de acumulación es limitada, por lo que se consideran como los reservorios intermedios a través de los cuales estos elementos son transferidos desde sus fuentes primarias a otros organismos [13]. Se puede observar la ausencia de elementos tóxicos tales como cadmio y mercurio; con referencia al cromo sólo se observó presencia en la especie *O. ficus-indica* en valores por debajo de los permitidos en granos de semillas (por ejemplo para cereales como el trigo o el sorgo) que tienen alguna función comestible [19]. Con respecto a los contenidos de arsénico debe señalarse que a pesar que en México no existe una normatividad que especifique contenidos permisibles de este elemento en productos con alguna función alimentaria o simplemente en granos o semillas de frutos, puede hacerse referencia a una normatividad Argentina que establece que un grano se considera contaminado con arsénico si sus contenidos rebasan 0.2 mg/kg en base seca [20]. Con base a esta norma puede señalarse que en todos los casos los contenidos de As en las semillas de las diferentes especies, exceden a esta norma en 3 a 7 veces; esto podría ser una invalidante para que a partir de estas semillas pueda elaborarse algún producto alimenticio con valor agregado. Sin embargo, los contenidos observados en plomo si se consideran elevados por lo cual es de esperar que en otras

partes del fruto (pulpa y corteza) que son consumibles y forman parte de la dieta tradicional mexicana, sean aún más significativos y peligrosos. Las normas mexicanas, NMX-FF-043-SCFI-2003, [11] y la Comisión del Codex Alimentarius fijan como límite máximo 0.05 mg/100g de plomo en general para alimentos, FAO/OMS, 2001 [21] y el límite máximo que marca la Unión Europea en granos de cereales es de 0.02 mg/100 g.

De los resultados del análisis de tamaño y distribución de partículas se resaltan por sus tamaños promedios y que varían entre 23.81 y 55.13 μm . En este sentido la especie *O. joconoxtle* es la de mayores tamaños y la *O. heliabravoana* la de diámetros más pequeños, sin embargo ambas presentan una gran variabilidad en distribución de tamaños (tabla 5) en comparación con la especie *O. ficus-indica* o la especie *O. imbricata*. La morfología de las partículas que se muestran en la figura 7 a, b, c, d y e, corresponde a las partículas observadas al microscopio en los cortes longitudinales en las semillas.

Tabla 5. Distribución y tamaños de partícula promedios

Cultivo	Tamaños de Partícula			
	Tam Part (μm)	% < 0.452 (μm)	Desde (μm)	Hasta (μm)
<i>O. heliabravoana</i>	23.810	0.540	0.102	863.900
<i>O. xocconostle</i>	55.130	0.086	0.412	1143.000
<i>O. ficus-indica</i>	31.500	0.092	0.410	234.000
<i>O. matudae</i>	45.750	0.435	0.422	872.500
<i>C. imbricata</i>	34.580	0.099	0.166	189.500

Se puede observar la presencia de gránulos de almidón formando agregados o agrupaciones y todas ellas se asemejan entre sí de alguna manera y que sólo en el caso de la especie de *O. ficus-indica* se puede notar alguna diferencia del resto de las especies.

Por los resultados de los ensayos de cinética de bioadsorción para Cadmio y Manganeso, en la figura 8 a y b se puede observar que para los tres valores de pH el tiempo de contacto óptimo es de 18 horas y es a pH 4 donde se produce la máxima adsorción.

Los resultados encontrados de bioadsorción en columnas se observan en las figuras 9 y 10 para Mn y Cd respectivamente. No se evaluó la especie *O. joconoxtle* por cuanto no se dispuso de suficiente material. Partiendo de disoluciones conteniendo Mn^{2+} y Cd^{2+} a concentraciones iniciales de 0.50 mg/L, se alcanzaron para el manganeso eficiencias entre 86.3% y 92.8% (figura 9). La máxima eficiencia la presentó la especie *O. ficus-indica*, superando el 80% de eficiencia a partir de la segunda fracción de agua contaminada que pasa por la columna empacada. Se entiende por fracción de agua pasada por la columna al paso de 100 mL de disolución conteniendo los iones a través del empaque de 25 mL de las semillas en polvo del empaque.

Se alcanzó el máximo luego de seis fracciones, a partir de ahí comenzó a disminuir la eficiencia indicando la saturación en términos de bioadsorción de Mn^{2+} . Las restantes especies demoraron entre 3 y 4 fracciones para alcanzar el 80% de eficiencia pero además, como la especie *O. heliabravoana*, alcanza el 86 % de eficiencia en la 4 fracción e inmediatamente cae su eficiencia. Para el Cd^{2+} por su parte (figura 10), se pudo apreciar en primera instancia eficiencias entre 51.8% y 66.3%, mucho más bajas que para el Mn, lo cual es indicativo de la menor afinidad por parte de estas especies de *Opuntias* hacia este elemento.

En este caso fueron las especies *O. matudae* y *C. imbricata* las que mejores resultados mostraron. Para todos los caos se evaluaron hasta 9 fracciones de disoluciones (900 ml pasados a través de las columnas empacadas). Los valores mostrados corresponden a los promedios de tres réplicas. Comparando los niveles de Mn^{2+} y Cd^{2+} se hace notar que todas las especies retienen mucho más Mn^{2+} que Cd^{2+} , desde 358.5 mg/kg hasta 401.0 mg/kg y desde 267.7 mg/kg hasta 371.9 mg/kg, respectivamente. Es la especie *O. heliabravoana* la que menos retiene de ambos metales.

Posteriormente se evaluó el proceso de desorción de los metales desde las columnas saturadas. Para ello se les hizo pasar una solución de HCL 0.50 M y las fracciones de salida se evaluaron cada 50 mL de elución. Los resultados finales arrojaron la practicamente imposibilidad de regenerar estas biomosas, es decir es prácticamente muy difícil poder eluir los metales una vez que han sido adsorbidos. Correspondió a la especie *O. heliabravoana* los mayores valores de DPH, mayor dureza o resistencia a la abrasión, así como el menor volumen de la semilla. Indica la estructura más sólida y compacta, sugiere la idea de ser poco porosa. La especie *O. joconoxtle* presentó el mayor valor de DPMG, menor resistencia a la abrasión y menor DIF, indica semillas más blandas, más pesadas y poco porosas.

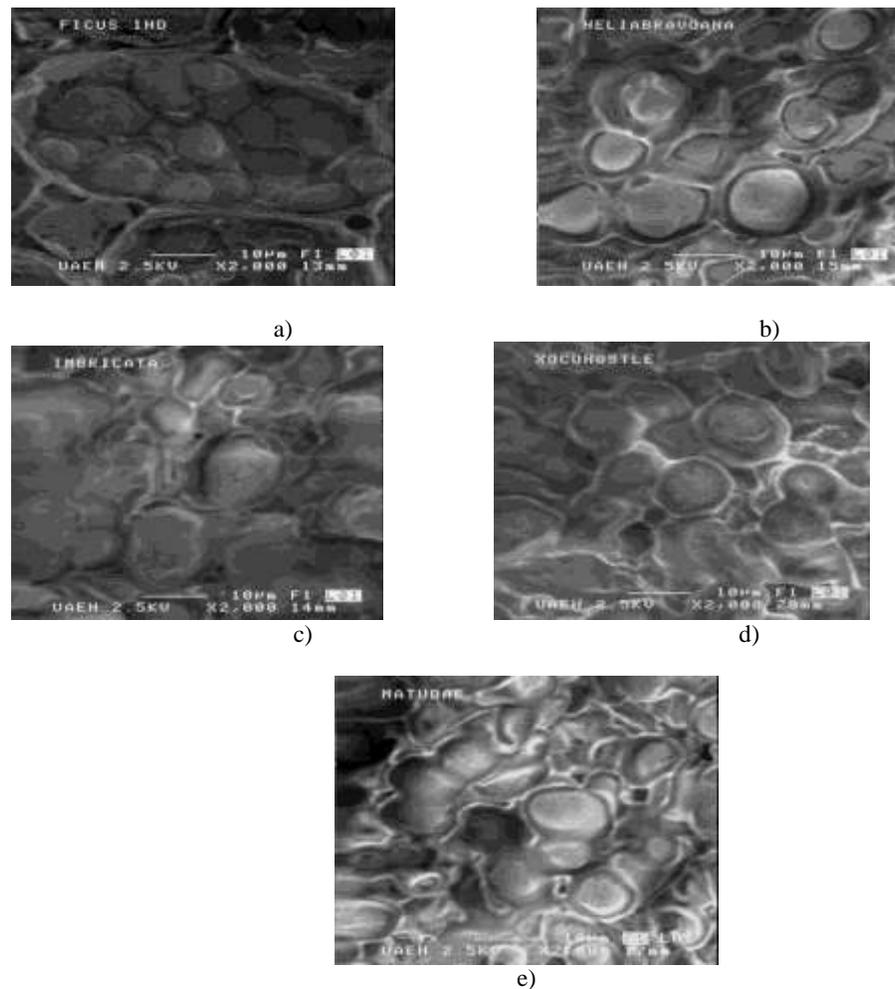


Figura 7. Morfología del endospermo de las semillas de Opuntias. a) *O. ficus-indica*, b) *O. heliabravoana*, c) *C. imbricata*, d) *O. joconoxtle* y e) *O. matudae*

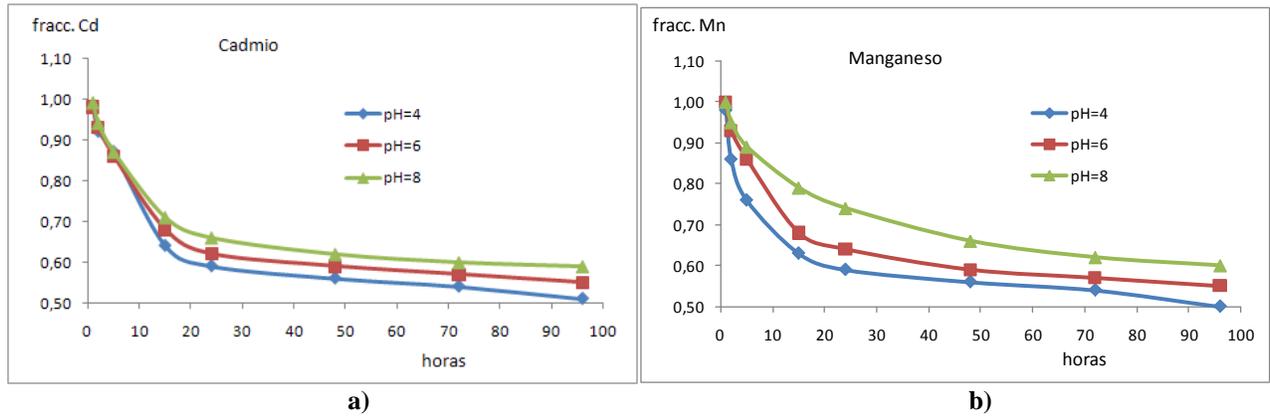


Figura 8. Cinética de adsorción para determinar tiempo de contacto. A) Cadmio b) Manganese

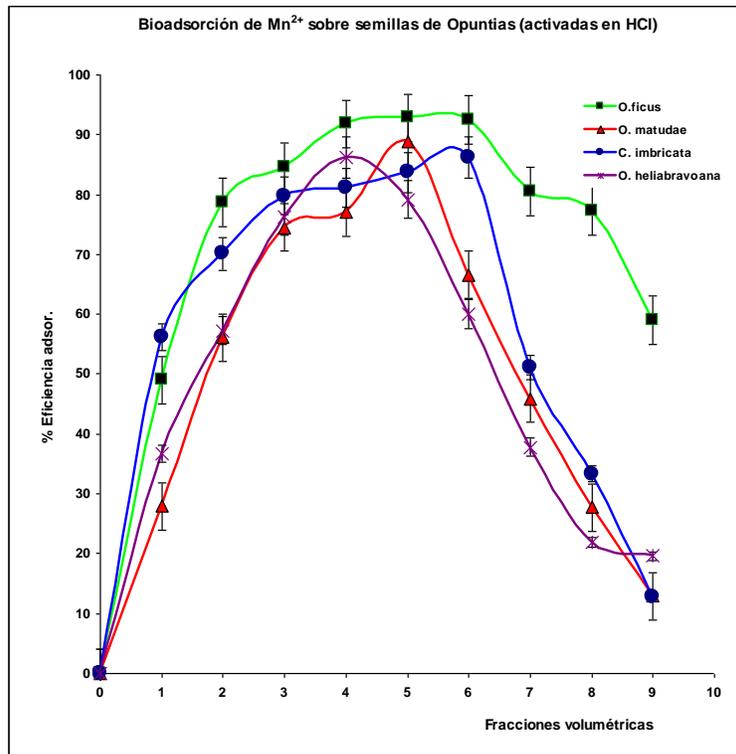


Figura 9. Porcentajes de eficiencia de eliminación de Manganese en el medio acuoso por especies de *Opuntias* (activadas en medio ácido) estudiadas

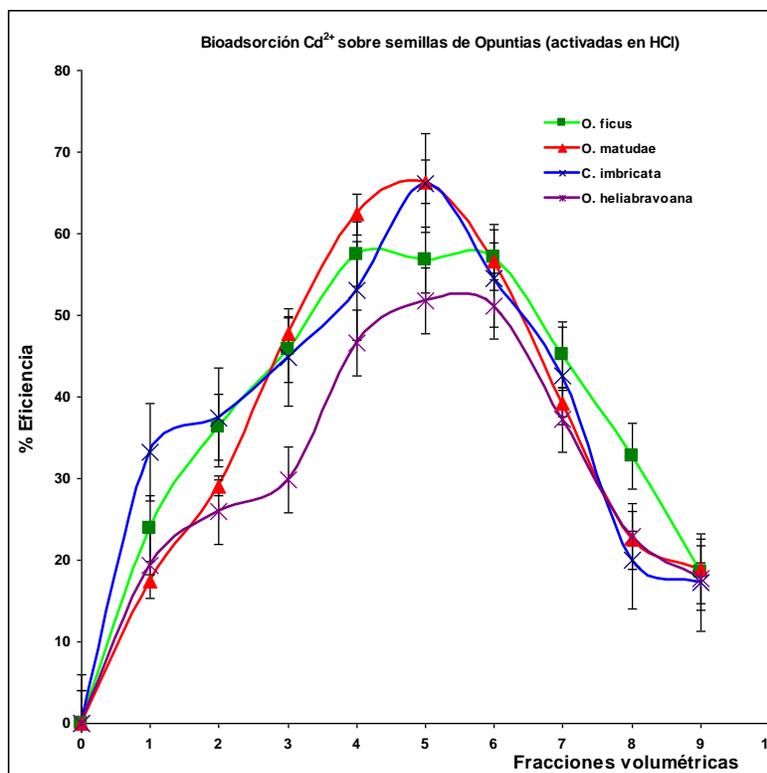


Figura 10. Porcentajes de eficiencia de eliminación de Cadmio en el medio acuoso por especies de *Opuntias* (activadas en medio ácido) estudiadas

CONCLUSIONES

De todo este estudio se ha podido concluir que las dimensiones y tamaños (corte longitudinal) de las semillas en orden decreciente fue *C. imbricata*, *O. ficus-indica*, *O. joconoxtle*, *O. matudae* y *O. heliabravoana*. El espesor del pericarpio (cáscara) fue en orden igualmente decreciente por especies *C. Imbricata*, *O. ficus-indica*, *O. matudae*, *O. joconoxtle* y *O. helabravoana*. El más rugoso y de apariencia más fibrosa corresponde a la especie *C. imbricata*. De la observación de los endospermos, la especie *C. imbricata* presentó poco volumen, no muy compacto lo que puede indicar bajo peso específico. La especie *O. heliabravoana*, la más pequeña, mostró un endospermo relativamente voluminoso y compacto lo que representa un elevado peso específico.

Sobre los resultados del análisis proximal, las cinco especies presentaron niveles similares en humedad y contenido de cenizas, clasificados como bajos. Por los contenidos en fibra bruta total y carbohidratos las hacen similares. Las cinco especies presentan significativos porcentajes en grasas, destacándose por los más altos valores la especie *O. joconoxtle*. Los contenidos de proteínas resultaron bajos por lo que no las hacen de interés en la industria alimentaria, salvo por sus altos contenidos en grasas, carbohidratos y almidones. Por los contenidos en almidones y azúcares podrían señalarse dos agrupaciones: las especies con más de 75% de almidones y de carbohidratos (*O. matudae* y *C. imbricata*) y las especies con contenidos menores de 75% (las restantes).

Sobre los resultados del análisis de metales, los elementos esenciales como calcio, magnesio y potasio, se encontraron en altos los niveles. En general estos tres elementos constituyen entre el 97.15% y 98.50% del total de metales. Por los contenidos de oligoelementos como aluminio y sodio, se encontraron dentro de los límites normales para plantas verdes, para el caso del zinc sólo fue detectado

en la especie *C. Imbricata*, lo que indica un déficit de este elemento en los restantes suelos. Se observó la ausencia de elementos tóxicos tales como cadmio y mercurio. Por los contenidos de arsénico se pueden considerar como contaminadas ya que sus contenidos rebasan 0.2 mg/kg en base seca. También los contenidos en plomo se consideran elevados. Serían una invalidante para que a partir de estas semillas pueda elaborarse algún producto alimenticio. Sobre los resultados de tamaños de partículas y microscopía electrónica los tamaños promedios de partículas variaron entre 23.81 y 55.13 μm . Se observó presencia de gránulos de almidón formando agregados o agrupaciones y todas ellas semejantes entre sí.

Sobre el proceso de adsorción de Mn y Cd, de las especies en estudio, se puede concluir que muestran mayor selectividad por bioadsorber Mn que Cd. Se alcanzaron para el manganeso eficiencias de bioadsorción entre 86.3% y 92.8% y para el cadmio eficiencias entre 51.8% y 66.3%, mucho más bajas que para el manganeso. La máxima eficiencia la presentó la especie *O. ficus-indica* seguido de la especie *O. matudae* para el Mn en tanto que para el Cd la especie *O. matudae*, seguida de la especie *C. Imbricata*. El proceso de desorción resulta inviable en todos los casos por lo cual se concluye que estas biomazas no son regenerables en el caso de los metales Mn y Cd.

BIBLIOGRAFÍA

1. B. Volesky, "Removal and recovery of heavy metals by biosorption", (*Biosorption of heavy metals*. Boston, USA, CRC press, 1990), pp. 7-43.
2. B. Volesky, "Biosorption Of Cd And Cu By Different Types Of Sargassum biomass", (AMILS, R. and BALLESTER, A. eds. *Biohydrometallurgy and the Environment towards the mining of 21st century*, part B,: International Biohydrometallurgy Symposium-Proceedings. Amsterdam, Elsevier, 1999), pp. 473-482.
3. H. F. Martínez, "Estudio de la acumulación de los metales pesados en cultivos de secano, en el distrito de riego 03 del valle del Mezquital", Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México, 2002.
4. I. Acosta, M.G. Moztezuma-Zárate, J.F. Cárdenas, C. Gutiérrez, "Bioadsorción de Cadmio (II) en Solución Acuosa por Biomazas Fúngicas", *Información Tecnológica* 18(1), 2007, pp. 9-14.
5. A. Díaz, J. Arias, G. Gelves, A. Maldonado, D. Leverde, J. Pedraza, H. Escalante, "Biosorción de Fe, Al y Mn de drenajes ácidos de amina de carbón empleando algas marinas *Sargassum* sp en procesos continuos", *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 1(30), 2003, pp. 34-48.
6. H. Dávila-Reyes, M. Garza-González, M. Cantú-Cárdenas, I. Balderas-Rentería, "Clonación molecular del gen de la metalotioneina I de ratón *Escherichia coli* y su aplicación en la remoción de metales pesados", *Revista de la Facultad de Salud Pública y Nutrición*, 1(10), 2004.
7. F. Prieto-García, S. Filardo-Kerstup, A.D. Román-Gutierrez, M.A. Méndez-Marzo, E. Pérez-Cruz, "Caracterización fisicoquímica de semillas de *Opuntias* (*O. Imbricata* sp. y *O. Matudae* sp.) cultivadas en el Estado de Hidalgo, México", *Revista Investigación, Biodiversidad y Desarrollo*, Colombia, 27(1), 2008, pp. 76-84.
8. D. Granados-Sánchez, A.D. Castañeda-Pérez. *El nopal. Historia, fisiología, genética e importancia frutícola*, (1era Edición, Trillas, 1991) pp. 5-136.
9. AOAC. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*. (Volumen II. Edited by Kenneth Herlich, 1995b). pp. 777-778, 1110.
10. AOAC. *Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemist*. (Volumen I. Edited by Kenneth Herlich, 1995a), pp. 78-79, 237, 247, 272.

11. NMX-FF-043-SCFI-2003, “*Productos alimenticios no industrializados para consumo humano-cereal-cebada maltera*” (*Hordeum vulgare* L.; *Hordeum distichum* L Norma Mexicana. Especificaciones y métodos de prueba, 2003)
12. R.N. Camacho, G.M. Díaz, H.M. Santillo, M.O. Velásquez, “*Productos de cereales y leguminosa*” (Manual de prácticas. Facultad de Química. UNAM, México, DF, 2001), pp.1-12; 40-46.
13. E. Pérez, “Estudio comparativo de composición química de semillas de *O. imbricata*, *O. matudae*, *O.heliabravoana*, *O. joconotle* y *O. ficus indica*”, Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2005, pp. 54.
14. M.A. Blanco, M. A. Montero, M. Fernández, “Composición química de productos alimenticios derivados de trigo y maíz elaborados en Costa Rica”, *Revista Archivos Latinoamericanos de Nutrición. ALAN. Vol. 50, N° 1, Caracas, Venezuela, 2000, p.62-74.*
15. BOE, *Orden de 27 de abril de 1988 por la que se aprueban los métodos oficiales de análisis de zumos*, 1988.
16. H. D. Tscheuschner, *Fundamentos de tecnología de los alimentos*, (Editorial Acribia. Zaragoza, España, 2001), pp. 14.
17. D. A. V. Dendy, B. J. Dobraszczyk, *Cereales y productos derivados, Química y tecnología*. (Ed. Acribia. Zaragoza, España, 2004), pp. 403-421.
18. G. M. J. Callejo, *Industrias de cereales y derivados*, (Ediciones Mundi – Prensa. Madrid, 2002). pp. 21-23, 25-36,169-175.
19. S. S. R. Serna, *Química e industrialización de los cereales*, (AGT Editor. México, D. F. 2001), pp. 3-23, 47-73 y 79-89.
20. A. Kabata-Pendias, H. Pendias, *Trace elements in Soils and Plants*, (CRC Press LLC, Third Edition, USA, 2000), pp. 27.
21. FAO/OMS, *Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias*, (Comisión del Codex Alimentarius. ALINORM 01/14, 2-7 de Julio, 24° Periodo de sesiones. Ginebra, 2001), pp. 2.

TÓPICO II:
CIENCIAS DE LA TIERRA

GEOQUÍMICA AMBIENTAL DE YACIMIENTOS MINERALES

Evodio P. Castañeda-Ovando^a, J. C. Escamilla- Casas^a, E. Cruz-Chávez^a, P. C. Montiel-García^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
castanedaovando@yahoo.com.mx

RESUMEN

Este trabajo consiste en la revisión bibliográfica de los aspectos más relevantes a considerar cuando se lleva a cabo una evaluación Geoquímica Ambiental de yacimientos minerales. Bajo el entendimiento de que los yacimientos minerales son pieza clave para el desarrollo social, industrial, tecnológico y económico del Mundo. Generalmente, cuando los yacimientos son explotados, se asocian directamente con la contaminación del agua y suelo, por lo que es indispensable conocer su origen, composición y su posible impacto al ambiente ya sea en forma natural o inducida.

Mediante la Geoquímica Ambiental, es posible determinar los procesos geológicos y químicos, que liberan y/o controlan los contaminantes en el ambiente asociados a los yacimientos minerales. Particularmente cuando los metales y minerales constituyentes son dispersados en la corteza terrestre por intemperismo y erosión en aguas, suelos y sedimentos de su ambiente adyacente.

La alteración del ambiente geoquímico que generó a los yacimientos minerales, de forma natural o artificial, asociada con la interacción del agua y aire, hace que éstos experimenten cambios, intemperizándolos y liberando sus constituyentes. Los minerales liberados interactúan con agua, viento, sedimentos, suelo, materia orgánica, rocas y minerales, generando procesos químicos como adsorción, precipitación, disolución, especiación y formación de complejos, que van a gobernar la movilidad y/o inhibición de metales potencialmente tóxicos para los seres vivos.

En los sitios mineros, la vía principal por la cual los metales pesados son liberados es el drenaje ácido, caracterizado por valores de pH bajos y elevadas concentraciones de metales. En las presas de jales, la movilidad de los metales es mucho mayor, por el tamaño de partícula, alta concentración de pirita y bajo contenido de carbonatos. Los depósitos de jales presentan características propias, en función de los siguientes parámetros: naturaleza de la explotación, minerales asociados, tamaño de grano, clima y acción bacteriana.

1. INTRODUCCIÓN

La geología, procesos geoquímicos y biogeoquímicos, controlan las condiciones ambientales existentes en áreas naturalmente mineralizadas antes y después de ser minadas, estas condiciones también son modificadas por controles naturales y factores antropogénicos.

El comportamiento ambiental de los depósitos minerales se asocia a concentraciones, residencia y disponibilidad de elementos químicos en suelo, sedimentos, y partículas en el aire y agua, que son resultado del intemperismo, minado, procesamiento y fundición de minerales. Este comportamiento en un sitio minero incluye contenidos metálicos y complejos en drenaje de agua de mina, sedimentos de las corrientes de agua y suelo; pH del agua (superficial y subterránea) e identificación de sales secundarias rápidamente solubles asociadas con actividades mineras [9].

Los sitios mineros contienen diversos tipos de materiales geológicos, como resultado del procesamiento de minerales: molienda, tostación, fundición, entre otros. Antiguamente los procesos de beneficio de minerales generaron desechos con concentraciones metálicas más elevadas que los generados actualmente [5]. El problema principal generado por los depósitos minerales especialmente del tipo sulfuroso es el drenaje ácido, que es producto de la oxidación e hidrólisis de los sulfuros, en especial de la pirita, y consiste en la emisión o formación de aguas de gran acidez (pH 2 a 3), generalmente ricas en sulfatos y con alto contenido de metales pesados en solución (Pb, Zn, Cu, As, Cd, entre otros). Estas reacciones dependen del tamaño de las partículas, a menor tamaño, aumenta la posibilidad de que se produzcan, asimismo el entorno biológico juega un papel decisivo; la bacteria *Thiobacillus ferrooxidans* se relaciona con el drenaje ácido, esta bacteria obtiene energía oxidando Fe o S. La goethita (FeO(OH)) es indicativa de una serie de minerales típicos del ambiente oxidante de menas sulfurosas.

Algunos ejemplos de depósitos minerales con problemas de drenaje ácido y contaminación por As son: Iron Mountain (valores de pH de 3.4); Lago del tajo Summer Camp Pit en Getchell, Nevada (concentración de As de varias ppm).

2. MOVILIDAD DE METALES EN LA NATURALEZA

Los metales que necesitamos en nuestra vida diaria los obtenemos de depósitos minerales enriquecidos, por procesos naturales, como la actividad hidrotermal y son removidos por dos tipos de procesos: naturales (intemperismo y erosión) y antropogénicos (minado y procesamiento de minerales), que aportan metales a suelo, sedimentos y agua (superficial y subterránea).

Las actividades mineras favorecen la liberación de metales, debido a que el material geológico propio del depósito al ser minado, es fracturado y expuesto al agua y al oxígeno (incrementa su permeabilidad), dando como resultado una rápida alteración y disolución; es decir, cambia el ambiente geoquímico drásticamente, dando lugar a los siguientes efectos: a) los sulfuros se convierten rápidamente a óxidos y otras formas químicas como el ambiente cambia de reductor a oxidante, b) una agua superficial con agua subterránea, c) aumenta el acceso de O₂ a los sulfuros a través de los túneles, tiros y otras obras mineras, d) aumenta el área superficial por varias órdenes de magnitud, e) los cambios en las formas terrestres pueden alterar el drenaje y f) genera una gran cantidad de desechos.

El intemperismo es el proceso esencial en la liberación de metales, su velocidad en un depósito mineral, material minado o desechos producidos por el beneficio, es vital en la generación de drenaje ácido y liberación de metales al ambiente. El acceso de sus agentes (agua y oxígeno) es controlado por las características físicas y estructurales de los depósitos minerales y de los desechos producidos por la minería [9]. En depósitos sulfurosos muchos metales ocurren en concentraciones elevadas y contenidos traza que al intemperizarse rápidamente generan altas concentraciones de elementos traza disueltos localmente [1].

Al transportar los productos de intemperismo el agua contiene tres componentes: carga sólida, coloides e iones en solución. La carga sólida se compone de granos minerales, predominando minerales arcillosos que a menudo actúan como colectores de los metales disueltos. Al depositarse la carga sólida incorpora al sedimento los iones atrapados, su movilidad y retención va a estar en función de la fisicoquímica del agua. Es importante mencionar que los minerales oxihidróxidos amorfos (principalmente de Fe, Mn y Al), juegan un papel crítico en el transporte de metales traza, ya que: 1) al formarse producen acidez, 2) al precipitar consumen acidez, 3) adsorben metales de la interfaz sólido-agua, removiéndolos, y 4) al disolverse liberan los metales adsorbidos. Su efectividad como depósitos de diferentes metales depende del pH del ambiente [5].

Muchos minerales formados por intemperismo de sulfuros asociados a la mena y desechos de mina (jales) son bastante solubles y juegan un papel importante en el control de la movilidad de metales pesados de sitios mineros, las más comunes e importantes son las sales sulfatadas de metales: Ca, Fe, Cu, Zn, Mg, entre otros, forman incrustaciones de capas finas en rocas por crecimiento, fracturas y trabajos mineros y sirven como depósitos sólidos que almacenan metales y acidez [9, 6]. La mayoría de las sales son de color blanco o amarillo, aquellas brillantemente coloreadas (verde, azul) normalmente indican un metal de transición (Fe o Cu), proporcionando pistas de que están liberándose metales.

3. DEPÓSITOS MINERALES Y MODELOS GEOAMBIENTALES

Los depósitos minerales han sido clasificados por criterios geológicos, mineralógicos, y geoquímicos, originando clasificaciones basadas en el producto principal, escena geológica [2], temperaturas y presiones inferidas en la formación de la mena, y su escena genética.

Son manifestaciones de partes de un sistema geoquímico mayor y complejo, algunas partes de este sistema pueden manifestarse como de diferente tipo y en términos ambientales probablemente presentaran comportamiento y problemas potenciales diferentes, por lo que el conocimiento de los tipos de depósitos asociados a sus atributos tiene implicaciones ambientales importantes [11].

Las características ambientales asociadas con depósitos minerales pueden variar sobre una escala local debido a variaciones microclimáticas. La mineralogía primaria es la última fuente de metales, acidez, y, en algunos casos, la alcalinidad en estos sistemas. El comportamiento del intemperismo de los minerales puede variar significativamente debido a las diferencias en las características morfológicas y composiciones de elementos traza. Juega un papel importante para determinar la rapidez a la que sus constituyentes se dispersan al ambiente [9].

El tamaño de grano, textura y contenido de elementos traza de los sulfuros son importantes en la resistencia a la oxidación. Sulfuros de grano fino (<1 mm) se oxidan más rápidamente que los de grano más grueso, sulfuros con texturas framboidales y coliformes son menos estables durante el intemperismo que los que tienen caras cristalinas bien desarrolladas. Los elementos traza presentes en un sulfuro causan esfuerzos en las estructuras cristalinas, disminuyendo la resistencia a la oxidación [6]. La facilidad y rapidez con que los carbonatos y aluminosilicatos pueden reaccionar con la acidez generada por la oxidación de los sulfuros es variable, ya que, depende de su mineralogía, tamaño de grano, y textura. La reactividad de los carbonatos minerales generalmente decrece de acuerdo a la siguiente secuencia:

Cerusita, aragonito, calcita > rodocrosita > siderita > magnesita, brucita

Los silicatos presentan una resistencia al intemperismo variable: minerales que cristalizan de magmas a altas temperaturas son más reactivos que los que cristalizan a más bajas temperaturas; arcillas minerales y zeolitas tienen reactividad relativamente baja; vidrios volcánicos desvitrificados pueden ser poco reactivos en el ambiente de las aguas subterráneas.

Durante el intemperismo y erosión de un depósito mineral se forma una asociación secundaria de elementos químicos, en algunos casos los elementos dispersados del depósito mineral son reconcentrados y forman un depósito mineral supergénico o anomalías de elementos traza, que interfieren con el esquema general de distribución de los elementos más estrechamente relacionados con el depósito mineral. Los minerales secundarios restringen el acceso de los agentes de intemperismo a los sulfuros o almacenan acidez y metales, que son liberados en una forma rápida. Cuerpos de minerales sulfurosos completamente oxidados producen drenaje de agua no ácido con concentración baja de metales pesados.

La oxidación de minerales sulfurosos expuestos al ambiente por intemperismo y erosión genera que sus metales se incorporen a minerales relativamente menos solubles: hidróxidos de Fe, de Mn, de Al y de otros metales; algunos sulfatos; carbonatos y fosfatos.

Muchos minerales secundarios ocurren con grano muy fino o materiales pobremente cristalinos que pueden absorber y liberar metales, dependiendo de las condiciones locales [5] Forman soluciones sólidas complejas que incorporan metales, sin embargo, son transitorios porque pueden precipitar y disolver en materia de horas dependiendo de los cambios en el ambiente local. Incluyen sales solubles de sulfato, óxidos metálicos, hidróxidos, hidroxisulfatos, y minerales sulfurosos.

La disolución y precipitación de minerales secundarios son un mecanismo importante por reciclar metales y acidez (H^+) en los ambientes superficiales. "El niño amarillo" (nombre informal para el mineral schwertmanita), en y a lo largo de los arroyos es un sello del drenaje ácido de mina, éste mineral y la ferrihidrita, son normalmente referidos como "minerales del drenaje minero".

Los ocres son minerales secundarios que pueden jugar un papel crítico en el transporte de metales traza porque: 1) producen acidez en su formación y 2) pueden adsorber metales de la interfaz sólido-agua, eficazmente removiéndolos de las aguas contaminadas. Los oxihidróxidos consumen acidez cuando precipitan y liberan los metales adsorbidos cuando se disuelven, estas reacciones dependen del pH.

La roca encajonante de un depósito mineral puede elevar naturalmente las contribuciones de fondo de acidez y metales en el agua [9]. Aguas subterráneas drenando en rocas encajonantes formadas por carbonatos o aluminosilicatos con reactividad de moderada a alta, presentan alta alcalinidad y al mezclarse con el drenaje ácido producido por el depósito mineral pueden neutralizarlo y causar que algunos metales se adsorban [12]. En muchos tipos de roca, los metales ocurren como constituyentes traza y su geodisponibilidad depende de su facilidad al intemperismo.

Las características físicas (porosidad, permeabilidad y fracturamiento), controlan el flujo de agua subterránea a los depósitos minerales; las rocas calizas de baja a moderada porosidad y permeabilidad primaria presentan alta conductividad hidráulica si son muy fracturadas o muestran características cársticas, transmitiendo aguas subterráneas en grandes volúmenes; en muchas rocas ígneas el flujo de agua subterránea ocurre a lo largo de fracturas y juntas.

La alteración de los respaldos de las rocas encajonantes aumenta o disminuye la capacidad de generación y/o neutralización de acidez en un depósito, incrementa o disminuye la capacidad de transmitir aguas subterráneas, dando como resultado extrema lixiviación de las rocas encajonantes.

Aguas ácidas drenando de depósitos de skarn indican lentas reacciones cinéticas de minerales calcosilicatos de grano grueso (consumidores de acidez no efectivos)

La composición de elementos mayores y traza de un depósito mineral y sus rocas encajonantes influyen en la cantidad de elementos dispersados en el ambiente. La composición elemental mayor (de Fe, Al, etc.) influye, en los precipitados formados en el drenaje de agua (complejación) pudiendo intervenir en los mecanismos de transporte de metales traza [9].

La composición química de los elementos mayores y traza geodisponibles en los depósitos minerales son manifestados en sus características ambientales con alguna variabilidad superimpuesta por procesos geoquímicos como: oxidación, precipitación de minerales secundarios y absorción [12]. Por ejemplo depósitos enriquecidos en As (como los que contienen arsenopirita y enargita) generalmente producen drenaje de aguas y emisiones de fundición, enriquecidas con As en relación a aguas o emisiones de fundición de depósitos no enriquecidos con As.

El modelo geoambiental, proporciona información sobre la escena geológica y geoquímica de un depósito mineral, variaciones geoquímicas naturales asociadas con un tipo de depósito en particular, y las asociadas con sus efluentes mineros, desechos, y los métodos del procesamiento de minerales, incluyendo fundición y la conducta ambiental de depósitos minerales en un sentido más amplio. Su

meta principal es establecer la causa y efecto enlazándolos a los atributos geológicos de un depósito: escena y conducta ambiental e historia minera (o futuro); sus elementos principales son: tipo de depósito, tipos de depósitos relacionados y tamaño del depósito; rocas encajonantes; terreno geológico circundante; alteración de la roca encajonante; naturaleza de la mena; métodos de minado y procesamiento de minerales; Geoquímica de elementos traza en el depósito; mineralogía primaria y zonación; mineralogía secundaria; características del suelo y sedimento; topografía y fisiografía; hidrología; características del drenaje; efectos climáticos; potenciales preocupaciones ambientales [11]. El primer dogma de los modelos geoambientales es la geología del depósito mineral, a lo largo de los procesos geoquímicos y biogeoquímicos.

4. MATERIALES GEOLÓGICOS QUE CONTRIBUYEN A LA CONDUCTA AMBIENTAL

Para entender las características ambientales de un yacimiento mineral es de vital importancia conocer sus características geológicas. La mena y ganga de un yacimiento mineral contienen minerales primarios fuente de generación de acidez y metales, y en algunos casos, minerales neutralizadores; su composición mineral varía con el tipo de depósito y generalmente son características propias. La mena intemperizada de los terreros o los afloramientos proporciona pistas sobre la conducta de los metales en el sitio; mientras que la composición y grado de alteración de minerales sulfurosos proporcionan pistas de la movilidad de los elementos.

La recuperación de la mena con el tiempo ha mejorado, sin embargo, por sus partículas más finas los jales más modernos pueden ser muy reactivos; la fundición in situ genera montones de escoria y puede contribuir a elevar la concentración de metales en una gran extensión de suelos alrededor de las áreas de fundición, dependiendo de los vientos predominantes; en los terreros de minas antiguas la mena de alta ley puede permanecer en montones que nunca se procesaron.

En el caso de algunos minerales industriales como minerales fibrosos de silicatos, la mineralogía juega un papel importante bien conocido en determinar los daños a la salud con la respiración de éstos.

La concentración de elementos mayores y traza de un depósito mineral y sus rocas encajonantes influye en la cantidad de elementos dispersados en el ambiente, reflejándose por lo regular en características ambientales de suelo, agua y emisiones de la fundición.

Procesos naturales, como la actividad hidrotermal, concentran metales en las menas que son removidos por dos procesos: a) actividades humanas como minado y procesamiento, operados en una corta escala de tiempo, b) intemperismo y erosión, procesos a largo plazo, lentos. Los minerales resistentes al intemperismo permanecen inalterables, a menos que, éste sea muy intenso; su alteración no causa altas concentraciones de metales traza en aguas (cuando es muy intenso, la disolución previene altas concentraciones). En depósitos sulfurosos muchos metales ocurren en concentraciones elevadas y contenidos traza de Se, As y Cd. Al intemperizar rápidamente los sulfuros, pueden dar lugar a altas concentraciones de elementos traza disueltos localmente [1].

El minado genera el siguiente comportamiento ambiental: a) aumenta la erosión natural y la dimensión de intemperismo; cambia el ambiente geoquímico impresionantemente. Se conectan el agua superficial y subterránea aumenta el acceso de oxígeno a los sulfuros y las áreas superficiales por varias órdenes de magnitud; los cambios en las formas terrestres pueden alterar el drenaje; b) una cantidad muy grande de desechos se asocia con la extracción de metales, estos desechos pueden comportarse como contaminantes primarios, secundarios, y terciarios. El impacto inicial de los contaminantes primarios (terreros, jales y escorias), la contaminación secundaria incluye la contaminación en el agua subterránea (producida por tajos abiertos; y depósitos de jales), sedimentos (de cauces de ríos, en la llanura de inundación, del depósito) las partículas y gases producidos en la fundición que viajan grandes distancias y contaminan suelo, agua, y aire, en la contaminación terciaria se considera el re

trabajo de sedimentos de río de una llanura de inundación y agua subterránea contaminadas por sedimentos de este tipo.

Varios elementos conocidos o esperados de dañar la salud humana están presentes en el suelo, agua y aire como resultado de la actividad minera; estos elementos incluyen Hg, Pb, Cd, y As, sus efectos nocivos se deben a la biodisponibilidad; entran en la cadena alimenticia de maneras diferentes.

Los metales traza y metaloides son biológicamente importantes: son requeridos en enzimas necesarias para el metabolismo, son constituyentes de vitaminas, son importantes en la transferencia electrónica.

Algunos elementos son esenciales, siendo tolerables a niveles bajos y tóxicos a dosis elevadas. La toxicidad es afectada por ciertas características: si los elementos se usan o no por los organismos, si son disponibles, y su abundancia.

La fase en que un metal se presenta es sumamente importante: en la fase residual (por ejemplo, silicatos) no son muy tóxicos, simplemente porque no son disponibles; en la fase intercambiable son mucho más disponibles y por consiguiente más tóxicos. Los factores que influyen en la toxicidad de un metal son: 1) su forma en el agua (orgánico o inorgánico; partícula o soluble, y la forma de disolución o las fases de partículas que toma) y 2) la presencia de otros metales.

La captación de metales y metaloides en los organismos depende del metal y el organismo, es una medida de la biodisponibilidad del metal, ya que depende de la forma química del metal.

Una concentración importante de metales y metaloides encontrados en el agua (ríos, arroyos, lagos), reside en los sedimentos en lugar de la solución. Los mecanismos de adsorción de metales y metaloides en los sedimentos son un juego muy complicado de procesos, la adsorción (proporción, capacidad, estabilidad, etc.) depende del área superficial, mineralogía del substrato, electronegatividad, radio iónico, concentración de metales en solución, pH, Eh, temperatura, etc.

Las concentraciones de metales dentro y fuera de los sedimentos son controladas por los ambientes físico y geoquímico. El ambiente geoquímico controla la adherencia a los granos: afinidades químicas - adsorción, intercambio iónico, pH, actividad biológica, condiciones redox, oxigenación del agua, tamaño de grano (incluyendo área superficial, mineralogía, etc.), revestimientos, fuentes de rocas, suelos, clima.

Metales y metaloides pueden ser llevados por el sedimento de varias maneras: como metales intercambiables; enlazados a los carbonatos, a los oxihidróxidos de Fe/Mn, a la materia orgánica; o como parte de minerales cristalinos.

5. CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA Y GEOQUÍMICA DE DEPÓSITOS MINERALES

La caracterización química y mineralógica de los materiales sólidos terrestres proporciona información sobre la geodisponibilidad, considerando que la geodisponibilidad es una función del contenido total de metal, el acceso y susceptibilidad a intemperizarse. Asimismo los estudios de extracciones secuenciales y lixiviación en materiales sólidos pueden contribuir con información sobre la biodisponibilidad potencial de elementos, para que un elemento sea tóxico a un organismo, debe ser primero biodisponible.

La caracterización mineralógica arroja información sobre: fuentes potenciales de acidez y de neutralización, identificación de metales; presencia de minerales que pueden contribuir al potencial de neutralización basándose en cálculos de laboratorio, con comportamiento diferente bajo condiciones de campo; constituyentes solubles e insolubles de materiales terrestres; y texturas y tamaño de grano que pueden afectar la reactividad de diferentes minerales.

Las técnicas instrumentales disponibles para determinar el rango de mineralogía determinativa incluye la microscopía óptica, difracción de rayos x (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y

microanálisis de sonda electrónica (EPMA). Las técnicas más sofisticadas son útiles para determinar elementos traza, distribuciones y estudiar las superficies minerales.

Ninguna técnica es suficiente para identificar todos los minerales que pueden ser encontrados y alguna combinación o el uso reiterativo de diferentes métodos pueden ser necesarios para caracterizar la mineralogía de un sitio. Los tamaños de grano muy pequeños y el complejo intercrecimiento de las asociaciones minerales secundarias pueden ser muy complicadas. Lo que parece ser una sola fase bajo el microscopio óptico, como una costra blanca incrustada, puede ser una mezcla de varias fases con composiciones diferentes cuando se examinan por MEB.

Una de las preocupaciones principales de la Geoquímica es la forma en que metales y metaloides se mueven a través de la hidrosfera, estos elementos tienden a ocurrir antigénicamente en: óxidos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, y fosfatos. El análisis geoquímico de roca, suelo y sedimentos proporciona información sobre las fuentes y depósitos de elementos potencialmente tóxicos. Los datos químicos pueden usarse para establecer los valores de fondo antes del minado; asociado con la lixiviación y extracciones secuenciales, se vuelve una herramienta muy útil para analizar el transporte y destino de los diferentes elementos en el ambiente y predecir los potenciales problemas de escurrimiento superficial.

El análisis químico es importante porque metales potencialmente tóxicos, como el Cd y Se, están atrapados como constituyentes menores en los minerales como esfalerita o galena y su presencia no se detecta cuando se examinan las asociaciones minerales en la mena.

Existe una variedad de técnicas analíticas para el análisis químico, el método a utilizarse depende de los elementos y límites de detección buscados, cantidad y naturaleza de las muestras, y costo. Los métodos multielementales normalmente utilizados son la espectrometría de emisión de plasma atómico inductivamente acoplado (ICP-AES) y espectrometría plasma-masa inductivamente acoplado (ICP-MS). Los límites de detección para el ICP-MS es de varias órdenes de magnitud más baja que el límite de detección por otros métodos, así que pueden medirse concentraciones muy bajas de elementos por este método.

El C y S total se analizan típicamente por combustión con espectrofotómetros de infrarrojo (hornos LECO) usando analizadores automatizados de C y de S. Para las especies de S, la muestra se somete a lixiviación con ácido y se realizan extracciones secuenciales para determinar las distintas especies de S por diferencia.

La espectroscopia de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva (WD-XRF) se usa para determinar elementos mayores en los óxidos de materiales geológicos. Técnicas de análisis térmicos como el análisis termogravimétrico pueden acoplarse con el espectrómetro de masa cuadrupole (QMS) o detectores infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) para detectar agua, azufre, anhídrido carbónico, y otras especies volátiles liberadas de muestras que sufren el calentamiento controlado. Otras técnicas que pueden necesitarse en ciertas situaciones incluyen electrodos de ión selectivo para Cl⁻ o F⁻, determinación de especies redox-sensibles (Fe, As), y análisis de activación neutrónica (multi elemental, tierras raras).

6. FUNDAMENTOS QUÍMICOS DE LA MOVILIDAD DE METALES

Un gran número de cauces fluviales en todo el mundo presentan contaminación por metales pesados derivada de los procesos de oxidación de sulfuros, resultado de actividades relacionadas con la minería. El pH es un parámetro muy importante en la movilidad de los contaminantes, especialmente metales y metaloides; con valores bajos se tienen concentraciones altas de metales disueltos y bajo contenido metálico en suelos y sedimentos, y con valores altos baja concentración de metales disueltos y alto contenido de metales en suelos y sedimentos, principalmente para Fe, Cu, Cd, Mn, Zn, Pb, Hg.

El tipo, velocidad y equilibrio de las reacciones redox determinan la naturaleza y limitan las principales especies de solutos en el agua, son el método fundamental de solubilización de metales en el ambiente y predicen su disminución y transporte [7].

Los diagramas Eh/pH representan gráficamente los datos termodinámicos y muestran las regiones de estabilidad y líneas de frontera entre varias especies minerales en agua [7], estos diagramas son medios convenientes para mostrar las relaciones de estabilidad cuando se consideran reacciones redox [3]. Es importante entender que sabiendo la forma más estable de un elemento, bajo condiciones específicas, nos da información sobre qué rápidamente una reacción química tiene lugar. Los Geoquímicos los usan para predecir la formación mineral. Estos diagramas se han utilizado en la literatura del agua subterránea para explicar fenómenos como la solubilidad de los oxihidróxidos de Fe, Cr hexavalente, Mn, Fe, Cu, Ag, Cr, Mn, V, Mo y As, U y Th.

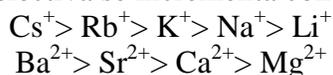
Las reacciones de sorción involucran interacciones entre un soluto y un sólido y la interface superficie-agua, dependen del área superficial y mineralogía del sólido; electronegatividad y radio iónico de los metales; concentración del metal en solución; pH; Eh, temperatura y otros metales en solución. Estas reacciones son un control importante en el transporte y disminución de metales y metaloides.

La partición es el proceso por el cual un metal traza originalmente en solución, empieza a distribuirse entre la solución y la fase sólida [4]; influyendo en su transporte y biodisponibilidad [12].

Los minerales tienen la capacidad de retener en su superficie aniones cuando el pH del agua es menor al pH de su punto de carga cero (PZC) y retener cationes cuando es mayor a su PZC. Los minerales formados por el intemperismo de minerales primarios son efectivos sorbentes, la capacidad de adsorción de un mineral depende de su cristalización y tamaño de grano [12]. Los metales son más afines a las capas finas que cubren a los sedimentos.

La concentración de metales en los sedimentos es controlada por el ambiente físico y geoquímico (afinidad química, pH, actividad biológica, condiciones redox, oxigenación del agua, tamaño de grano, capas finas, roca parental, suelo y clima).

Por su tendencia a ser dispersados finamente y capacidad de adsorber la mayoría de las especies químicas, los óxidos de Fe se reconocen como los adsorbentes dominantes en la naturaleza. Su PZC varía de 5 a 8, a valores menores mantiene adsorbidos aniones disueltos en la solución y a valores mayores se incrementa la adsorción de cationes [12]. En la literatura se reportan ampliamente a los oxihidróxidos de Fe como excelentes adsorbentes de especies de As. Oxihidróxidos de Fe y Al adsorben Cu, Pb, y Hg en el rango de pH de 3 a 5, y Zn, Co, Ni, y Cd a valores superiores (5 a 6.5) [5]. La selectividad es una medida que relaciona la afinidad de un ión a un sorbente dado. Para cationes alcalinos y alcalinotérreos la sorción selectiva se incrementa con el radio iónico del ión:



La sorción selectiva en muchos minerales oxido-metal sigue la secuencia: $\text{Cr} \geq \text{Pb} \geq \text{Cu} \geq \text{Co} \geq \text{Zn} \geq \text{Ni} \geq \text{Cd}$ [12].

Las reacciones de sorción controlan las concentraciones de elementos traza en sistemas naturales, debido al rápido equilibrio inicial de muchas de estas reacciones [12]. La desorción es importante en la movilidad, biodisponibilidad y disminución de metales en sistemas naturales, puede ser inducida por especies disueltas. En la desorción, el material adsorbente actúa como una fuente constante de metales a la solución circundante [12]. Se ha reportado que el cambio en las condiciones redox del medio puede generar la desorción de ciertas especies.

El pH del drenaje minero es una función del equilibrio entre las reacciones de producción y consumo de acidez generada durante el intemperismo, proporciones relativas de éstas, y disposición de minerales

que contribuyen a que se lleven a cabo. Las características químicas de aguas y sólidos asociadas con un depósito mineral están íntimamente vinculadas.

Los métodos para modelar el comportamiento de cuerpos mineralizados y roca encajonante que se realizan para predecir el drenaje ácido y la posible lixiviación de elementos que se produciría una vez que la mena se explota son los siguientes: a) Pruebas Estáticas (Contabilidad Ácido Base o ABA), b) Pruebas Cinéticas, c) Modelación Geoquímica y d) Procedimientos de lixiviación.

Los suelos y sedimentos conservan información ambiental importante y son muy reconocidos como una posible fuente y medio de transporte de contaminantes en sistemas acuáticos, son sometidos a digestión ácida por vía húmeda para determinar la concentración total de metales, no obstante aunque este dato es importante, su bioacumulación, disponibilidad, reactividad y movilidad es determinada por especiación [5, 10, 8]. Para evaluar la toxicidad o posible riesgo de contaminación ambiental de metales pesados en suelos y sedimentos, se deben valorar sus diferentes tipos de asociación. La lixiviación es un procedimiento que se aplica en la extracción de metales de muestras ambientales: suelo, plantas, partículas suspendidas en el aire, escorias y desechos. Generalmente se aplican dos tipos de lixiviación en estudios de especiación: la simple y la secuencial (extracción). Las técnicas de extracción secuencial cuantifican la solubilidad de la fase sólida de acuerdo al porcentaje de metales pesados extraídos de suelos contaminados; lodos industriales y municipales; y polvos. Ésta se realiza en diferentes etapas, en cada una de estas etapas las soluciones son diseñadas para liberar los metales en base a la solubilidad de las especies minerales contenidas en las muestras.

La extracción secuencial ha sido utilizada para determinar la biodisponibilidad y potencial movilización y transporte de metales pesados, algunos investigadores sugieren que la movilidad y biodisponibilidad decrecen de acuerdo a la secuencia de extracción, para otros investigadores la biodisponibilidad se relaciona inversamente al esfuerzo de enlace de la partícula metálica en los sedimentos, y otros han demostrado que los compuestos que son realmente disueltos en ácidos débiles son altamente biodisponibles.

Un gran número de aproximaciones metodológicas se han desarrollado y adaptado a los procedimientos de extracción secuencial para la especiación de los metales traza, la mayoría se basa en el método de Tessier et al., [13], que lo aplicó para el fraccionamiento de metales dentro de las siguientes fracciones: (I) fracción intercambiable o soluble, (II) fracción carbonato, (III) fracción óxidos de Fe, Mn y Al, (IV) fracción materia orgánica y (V) fracción residual firmemente enlazada a la matriz silicato de la muestra. La primera es considerada la más soluble/biodisponible y la última es la menos biodisponible o no antropogénica.

CONCLUSIONES

En los depósitos minerales las características geológicas, la mineralogía y contenido de elementos traza influyen en la respuesta química o física a intemperizarse y procesos ambientales propios de éstos.

Las interacciones producidas entre los depósitos minerales, desechos mineros y el agua (subterránea, superficial o de lluvia), generan procesos de oxidación, hidrólisis y lavado, entre otros. Los procesos geoquímicos y biogeoquímicos, son controles fundamentales del comportamiento ambiental de los depósitos minerales. La mena intemperizada de los terreros o los afloramientos proporciona pistas sobre la conducta de los metales en el sitio; mientras que la composición y grado de alteración de minerales sulfurosos proporcionan pistas de la movilidad de los elementos.

El análisis de sedimentos de arroyos proporciona información importante sobre el comportamiento geoambiental de un depósito mineral.

La liberación de contaminantes de los yacimientos minerales se realiza principalmente por el proceso de intemperismo. La velocidad del intemperismo juega un papel crucial en el proceso ambiental,

incluyendo generación de drenaje ácido y liberación de metales al ambiente por sólidos minados o desechos del procesamiento de minerales, esta velocidad no es constante para los minerales sulfurosos y depende de factores como el tamaño de grano, cristalinidad, contenido de elementos traza, y asociación mineral. El conocimiento de la mineralogía de los sólidos es importante porque: a) la mena y la ganga, son minerales fuente de metales y otros elementos que al intemperizarse son liberados en solución, b) las reacciones de intemperismo producen o consumen acidez (H^+), y c) muchos minerales secundarios formados durante el proceso de intemperismo pueden atrapar temporal o permanentemente metales, liberándolos por reacciones producidas por cambio de humedad, temperatura, o pH en el ambiente local generando o consumiendo acidez.

Los factores geoquímicos que controlan la disponibilidad de metales en polvos, sedimentos y/o suelos incluyen la especiación, concentración, tamaño de las partículas y matriz que contiene los metales.

BIBLIOGRAFÍA

1. C. N. Alpers, D. Blowes, *Environmental Geochemistry of sulfide oxidation*. ACS Symposium Series 550, 1994.
2. D. P. Cox, D. A. Singer, "Mineral deposit models", U.S. Geological Survey Bulletin 1693, 1986, pp. 379.
3. I. J. Drever, "*The geochemistry of natural water surface and groundwater environments*", (Prentice Hall, Third Edition, 1997), pp. 124-157, 175-196.
4. C. W. Fetter, "Contaminant Hydrogeology", (Second Edition, Prentice-Hall Publishing Company Upper Saddle River, NJ, 1998), pp. 249-267.
5. Hammarstrom, S. K. Smith, "Geochemical and mineralogical characterization of solids and their effects on waters in metal-mining environments", in *Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposits*. (Ed. Robert R. Seal II y Nora K. Foley, USGS open-file Report 02-195, 2002), pp. 8-54.
6. J. L. Jambor, "Mineralogy of sulfide-rich tailings and their oxidation products", Short Course Handbook, Vol. 22. In *The Environmental Geochemistry of Sulfide Mine-Wastes*. Blowes, (Eds. Waterloo, Ontario, 1994), pp. 54-101.
7. E. S. Manahan, "*Environmental Chemistry*". Lewis Publishers, 2000, pp. 98-119.
8. J. Pizarro, M. A. Rubio, J. Castillo, "Study of chemical speciations in sediments: an approach to vertical metals distribution in rapped reservoir (Chile)". *J. Chil. Chem. Soc.* Sep. 2003, no. 3, pp. 45-50.
9. S. G. Plumlee, J. T. Nash, "Geoenvironmental models of mineral deposits fundamentals and applications", in *Preliminary compilation of descriptive geoenvironmental mineral deposits models*. (Ed. Edward A. du Bray, USGS open-file Report 95-831. 1995), pp. 1-9.
10. R. Pöykiö, "Assesing industrial pollution by means of environmental sample in the Kemi-Tornio region", University Oulu 2002, p. 62. ISBN 951-42-6870-9.
11. R. R. Seal II, K. N. Foley, B. R. Wanty, "Introduction to geoenvironmental models of mineral deposits", in *Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposits*, (Eds. Robert R. Seal II and Nora K. Foley, U. S. Geological Survey Open-File Report 02-195, 2002), pp.1-7.
12. S. K. Smith, "Metal sorcion on mineral surfaces: an overview with examples relating to mineral deposits", in *The environmental geochemistry of mineral deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health issues. Reviews in Economic Geology*. (Eds. G. S. Plumlee y M. J. Logsdon. Vol. 6A, 1999), pp. 161-182.
13. A. Tessier, P. G. Campbell, M. Bisson, "Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals", *Analytical. Chem.*, 51, 1979, pp. 844-851.

IMPLEMENTACIÓN DE LA METODOLOGÍA DE EXTRACCIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA SOLUBLE EN LUTITAS Y CALCARENITAS PARA LA IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS Y BIOMARCADORES.

Patricia Candelaria Montiel García, Mara Cassandra Quiroz Acuña, Kinardo Flores Castro, Enrique Cruz Chávez, Evodio Pedro Castañeda Ovando

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
pmontiel@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Dentro de los parámetros que afectan al método de extracción de materia orgánica soluble en rocas, se encuentra la composición y volumen del disolvente así como las características de la matriz, por lo que en este trabajo de investigación se estudió el efecto de utilizar dos mezclas de disolventes acetona-hexano y acetona-diclorometano, en tres muestras de lutitas y dos de calcarenitas, del Cañón “El Álamo” de Viesca, Coahuila, para la identificación de compuestos orgánicos preservados en la fracción soluble de la materia orgánica sedimentaria (bitumen) recuperados mediante la implementación del método de Extracción Asistida por Microondas (MAE). En el desarrollo de este método de extracción se pesaron 3 g de muestra en vasos de teflón, adicionándoles 25 ml de mezcla de solventes acetona-hexano (1:1) y en otra serie 25 mL con acetona-diclorometano (1:1), los vasos se colocaron en un horno de microondas marca CEM, modelo MARS 5, con una potencia 1200 w, rampa 10:00 min, PSI 100, temperatura 110°C, tiempo de extracción 15 min y tiempo de enfriamiento 15 min. La finalidad de probar dos mezclas de disolventes (acetona-hexano y acetona-diclorometano) es para determinar con que mezcla se obtiene la mayor cantidad de materia orgánica soluble para posteriormente proceder a la identificación de compuestos orgánicos y biomarcadores utilizando la Cromatografía de Gases-Masas. En este trabajo de investigación se demostró que la mezcla de disolvente en donde se obtuvo mayor cantidad extraída de materia orgánica soluble fue la de acetona-diclorometano. Con respecto a la identificación de alcanos lineales y biomarcadores, en los cromatogramas de gases-masas resultantes de la caracterización de las muestras, demostraron que la mezcla de disolvente acetona-diclorometano mostro mejores identificaciones, independientemente del tipo de roca sedimentaria. Esta mezcla permitió la identificación de alcanos de cadena larga ($n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$); más no es así alcanos de cadena corta por debajo de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ debido a la polaridad que presenta el disolvente, o bien, a que la muestra pudiera presentar biodegradación o alteración térmica.

1. INTRODUCCIÓN

La geoquímica orgánica de biomarcadores potencialmente proporciona una poderosa herramienta para investigar información ambiental oculta en muestras geológicas [9]. Abelson (P.H.) fue uno de los primeros en sugerir que el análisis de los "fósiles bioquímicos" podría proveer explicaciones sobre la evolución de los principios de la vida. Los biomarcadores son fósiles moleculares que se pueden encontrar en rocas y sedimentos los cuales muestran poco o ningún cambio en la estructura de sus moléculas orgánicas principales, preservando toda la información deposicional. Aunque los n-alcanos no se consideran biomarcadores, sus patrones de distribución y parámetros específicos (por ejemplo,

Carbon Preference Index, CPI) permiten discriminar entre las diferentes muestras de rocas, basado en la fuente de entrada de la Materia Orgánica [7].

Es bien sabido que la materia orgánica (MO) puede proporcionar información referente a las condiciones de depositación (marinos, terrestres o ambientes lacustres) y si el ambiente era óxico o anóxico [9, 13].

En términos generales, en condiciones físicas favorables, la MO se convierte principalmente en dos grandes fracciones: bitumen extraíble y kerógeno insoluble. La fracción del bitumen corresponde a la MO extraída por medio de disolventes orgánicos comunes y contiene n-alcanos, metilalcanos y biomarcadores policíclicos complejos tales como hopanos y esteranos. El kerógeno es la fracción insoluble restante después de una extracción con disolvente orgánico y se compone de diversos macerales. Las técnicas cromatográficas, como la cromatografía de gases con detector de ionización de llama (GC-FID), la cromatografía de gases acoplada a la espectrometría de masas (GC-MS) o la cromatografía de gases multidimensional (GC-GC) son entre las principales técnicas para el análisis de bitumen. El análisis de los biomarcadores, sin embargo, no es una tarea analítica fácil ya que están presentes en cantidades de sub partes por billón y su aislamiento requiere procedimientos de extracción eficientes [7].

La etapa de extracción es la parte menos evolucionado de la mayoría de los procedimientos analíticos, y todavía hoy en día la extracción de Soxhlet se usa en muchos laboratorios de rutina. En la última década ha habido una creciente demanda de nuevas técnicas de extracción, susceptibles de automatización, con tiempos de extracción más cortos y el consumo reducido de disolvente orgánico previniendo la contaminación en los laboratorios de análisis y reducción de los costos en la preparación de muestras. Impulsado por estos fines los avances en la preparación de la muestra ha resultado en un número de técnicas tales como la extracción asistida por microondas (MAE), extracción de fluido supercrítico (SFE) y la extracción presurizada (PLE). La similitud entre estas técnicas es la posibilidad de trabajar temperaturas y presiones elevadas, lo que mejora drásticamente la velocidad del proceso de extracción. Una de las principales ventajas utilizando MAE es la reducción del tiempo de extracción cuando se aplican las microondas. El principio del calentamiento utilizando energía de microondas se basa en el efecto directo de las microondas sobre las moléculas por conducción iónica y por rotación dipolar. En la conducción iónica se lleva a cabo la migración electroforética de iones cuando se aplica un campo electromagnético. La resistencia de la solución a este flujo de iones dará lugar a la fricción y, por lo tanto, la solución se calienta. En la rotación dipolar existe un realineamiento de dipolos con el campo aplicado a 2,450 MHz, que es la frecuencia que se utiliza en los sistemas de microondas, los dipolos se alinean y se presentan de manera aleatoria 49,310 veces por segundo y esto obliga el movimiento molecular resultando en el calentamiento. En el calentamiento convencional se necesita un período finito de tiempo para calentar el recipiente antes de que el calor se transfiera a la solución, mientras que en microondas el calor a la solución es directo, manteniendo el gradiente de temperatura a un mínimo y se acelera la velocidad de calentamiento, además MAE permite una reducción significativa en el consumo del disolvente orgánico, así como la posibilidad de correr múltiples muestras a la vez [12].

La Optimización de las condiciones MAE se ha reportado en varias aplicaciones, los parámetros más comúnmente estudiadas son la composición del disolvente, el volumen de disolvente, temperatura de extracción, el tiempo de extracción y características de la matriz, incluyendo el contenido de agua [5, 14].

Una correcta elección de disolvente es fundamental para la obtención de un proceso de extracción óptima. Al seleccionar el disolvente, se debe considerar las propiedades de absorción de microondas del disolvente, la interacción del disolvente con la matriz, y la solubilidad del analito en el disolvente.

De preferencia el disolvente debe tener una alta selectividad hacia el analito de interés excluyendo los componentes indeseables de la matriz. Otro aspecto importante es la compatibilidad del disolvente de extracción con el método analítico utilizado para la etapa final del análisis. Si la molécula de disolvente no es capaz de absorber la energía de microondas no habrá calentamiento y por lo tanto la extracción no será efectiva [12].

Una de las mezclas más comúnmente utilizado es hexano-acetona (1:1). El hexano no calentará en un campo de microondas, pero mezclándolo con acetona el calentamiento se llevará a cabo en unos pocos segundos, López-Avila et al. extrajo 95 compuestos orgánicos semivolátiles de un listado de la EPA y se encontró que la mezcla hexano-acetona (1:1) es un extractante prometedor [6]. Esta mezcla de disolventes también se ha encontrado ventajosa para contaminantes ambientales, tales como hidrocarburos aromáticos policíclicos [1,10, 11], hidrocarburos alifáticos lineales (Vázquez et al., 2000), fenoles (Egizabal et al., 1998), OCPs (Chee et al., 1996b) y ésteres de ftalato (Chee et al., 1997) [2-4, 14].

La cantidad de disolvente necesario por una sola muestra suele estar en el rango de 10-30 mL. En algunos casos el volumen de disolvente puede ser un parámetro importante para las extracciones eficientes. El volumen de disolvente debe ser suficiente para garantizar que toda la muestra está sumergida, sobre todo cuando tiene una matriz que se dilata durante el proceso de extracción. El uso del MAE ha aumentado rápidamente en la última década, y para la mayoría de las aplicaciones ha demostrado ser eficaz en comparación con las técnicas de extracción tradicionales. Los principales beneficios son reducción en los tiempos de extracción, reducción en el consumo de disolvente y un mayor rendimiento de la muestra. La técnica es fácil de usar y los sistemas son más baratos en comparación con otras técnicas modernas, como SFE y PLE [12].

Dentro de los parámetros que afectan al método de extracción de materia orgánica soluble en rocas, se encuentra la composición y volumen del disolvente así como las características de la matriz, por lo que en este trabajo de investigación se estudiará el efecto de utilizar dos mezclas de disolventes: acetona-hexano y acetona-diclorometano, en tres muestras de lutitas y dos de calcarenitas, del Cañón “El Álamo” de Viesca, Coahuila, para la identificación de compuestos orgánicos preservados en la fracción soluble de la materia orgánica sedimentaria (bitumen) recuperados mediante la implementación del método de Extracción Asistida por Microondas (MAE).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El área de estudio pertenece al municipio de Viesca, estado de Coahuila, para llegar a esta zona hay que tomar la carretera federal Saltillo-Torreón km. 40, seguir la desviación al sureste hacia Emiliano Zapata y posteriormente a Viesca, tomar el acceso de terracería de 3 km. en dirección oeste. El afloramiento se encuentra en la sierra El Álamo entre la sierra La Cadena y la unidad El Manco, correspondiendo a las coordenadas geográficas 25°20'N y 102°49'W. Del afloramiento se extrajeron tres muestras de lutita (Vie 21, 26 y 28) y dos muestras de calcarenita (Vie 19 y 20). El muestreo se realizó retirando la roca afectada por intemperismo para obtener una muestra sana. Las muestras se trituraron con apoyo de la pica y se dejaron secar a temperatura ambiente para eliminar cualquier humedad que pudieran tener, posteriormente se pulverizaron (10 min. aprox.) en un pulverizador modelo Pulverisette 2, marca Fristch, constituido por un mortero y un pistilo de ágata. En el desarrollo de este método de extracción se pesaron 3 g de muestra en vasos de teflón, adicionándoles 25 ml de mezcla de solventes acetona-hexano (1:1) y en otra serie 25 mL con acetona-diclorometano (1:1) grado HPLC, 99,8%, los vasos se colocaron en un horno de microondas marca CEM, modelo MARS 5, versión 049031, con una potencia 1200 w, rampa 10:00 min, PSI 100, temperatura 110°C, tiempo de extracción 15 min y tiempo de enfriamiento 15 min. Las muestras se filtraron, utilizando papel filtro Whatman 40, el cual previamente

fue tratado en Hexano para evitar cualquier humedad en el sedimento. El filtrado se colocó en un matraz balón de 250 mL y se colocó en un rotavapor marca Büchi modelo R-205 a una temperatura de 60°C con una rotación de 45 rpm para evaporar el exceso de disolvente hasta obtener aprox. 5 mL de extracto por muestra. El extracto se transfirió con ayuda de una pipeta Pasteur a un vial de vidrio (previamente pesado) y se le colocó una tapa de papel absorbente para permitir la evaporación total del disolvente y prevenir cualquier contaminación por partículas del aire.

Una vez corroborado que no quedara disolvente en los viales, éstos se pesaron para obtener el peso de la MO soluble en el sedimento (bitumen). Los extractos obtenidos en los viales se analizaron mediante un Cromatógrafo de Gases, marca Hewlett Packard (HP) modelo 6890N con sistema de inyección splitless acoplado a un Espectrómetro de Masas marca HP modelo 5973N; las condiciones de operación del cromatógrafo fueron: columna de sílice fundida de 30 m largo x 0.25mm de diámetro, 0.25 mm de grosor; gas acarreador helio a un flujo de 1 ml/min; rampa de temperatura del horno T= 70°C /1 min, 10°C/min hasta 290°C y 290°C por 17 min; temperatura de inyección 250°C y volumen inyectado 1.0 µL. Todos los análisis fueron realizados en el modo SCAN. La distribución de n-alcános se determinó en modo de control de iones única (SIM), utilizando la mayor abundancia de m/z de los fragmentos (m/z 57, 71, 85). Los n-alcános fueron identificados a partir de los espectros de masas y la comparación de tiempos de retención con los datos de la literatura. Para la interpretación de los cromatogramas se utilizó el software ChemStation (Agilent) apoyándose de la base de datos Wiley138 con lo que fue posible identificar los compuestos orgánicos presentes en los extractos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los pesos obtenidos de bitumen, después de la extracción, permitieron conocer la cantidad de recuperación del bitumen en ambas mezclas de disolventes (acetona-hexano y acetona-diclorometano) mediante el método de extracción asistida por microondas (Tabla 1).

Tabla 1. Peso del bitumen extraído por MAE utilizando mezclas de disolventes (acetona-hexano y acetona-diclorometano)

Muestra	Tipo de Roca	Peso del bitumen (g)	
		Acetona-Hexano	Acetona-Diclorometano
Vie 19	Calcarenita	0.0015	0.0015
Vie 20	Calcarenita	0.0004	0.0017
Vie 21	Lutita	0.0017	0.0010
Vie 26	Lutita	0.0006	0.0021
Vie 28	Lutita	0.0006	0.0011

De acuerdo con los pesos obtenidos del bitumen presentado en la tabla anterior, se puede apreciar que en las muestras de calcarenita en la Vie 19 el peso del bitumen obtenido utilizando las dos mezclas de disolventes es el mismo (0.0015 g), pero en la muestra Vie 20 el mayor peso se obtuvo en la mezcla de acetona-diclorometano (0.0017 g). Con lo que respecto a las muestras de lutita en la Vie 21 se obtuvo el mayor peso en la mezcla acetona-hexano (0.0017 g) pero en la Vie 26 y Vie 28 se obtuvo el mayor peso en la mezcla de acetona-diclorometano (0.0021 y 0.0011 g respectivamente). De acuerdo con lo anterior se puede sugerir que independiendo del tipo de roca la mezcla de disolventes idónea para la extracción del bitumen fue la de acetona-diclorometano.

Con lo que respecta a los análisis por Cromatografía de Gases-Masa (CG-MS) en las cinco muestras (Vie 19, 20, 21, 26 y 28) se logró identificar en la materia orgánica soluble (bitumen) a los alcanos lineales como compuestos orgánicos principales pero también se encontraron derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos como naftaleno, azuleno, antraceno y fenantreno además de aromáticos heterocíclicos derivados de furano y tiofeno como compuestos traza.

La identificación de los alcanos lineales encontrados en las cinco muestras analizadas por CG-MS, se presenta a continuación.

Muestra **Vie 19** correspondiente a una calcarenita con la mezcla de disolvente acetona-hexano se identificó una secuencia de alcanos de $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ al $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ y $n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$ sin presentar $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ $n\text{-C}_{33}\text{H}_{68}$ y $n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$ como se aprecia en la Figura 1.

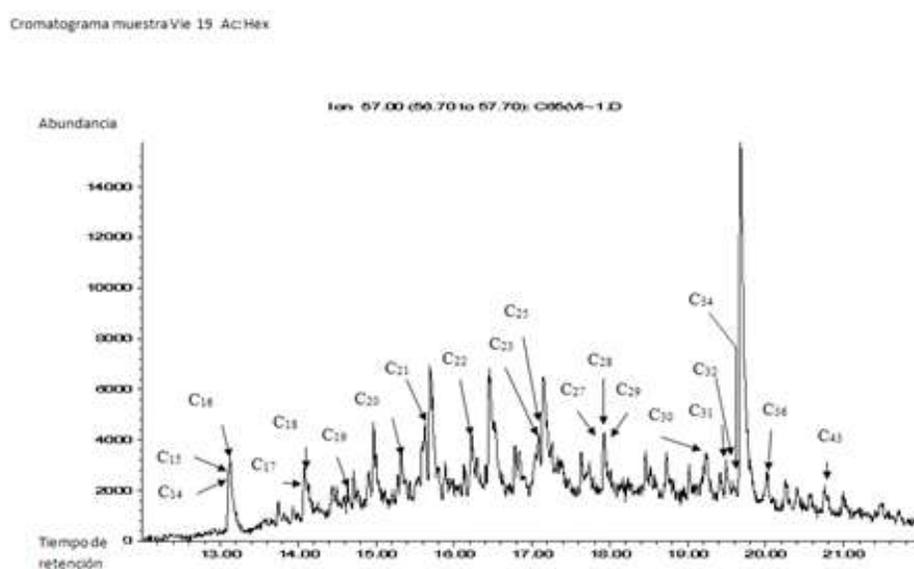


Figura 1. Cromatograma correspondiente a una calcarenita con la mezcla de disolvente acetona-hexano

Muestra **Vie 20** correspondiente a calcarenita con la mezcla de disolvente acetona-diclorometano se identificó una secuencia de alcanos de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ al $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ sin presentar $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ y $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ como se aprecia en la Figura 2.

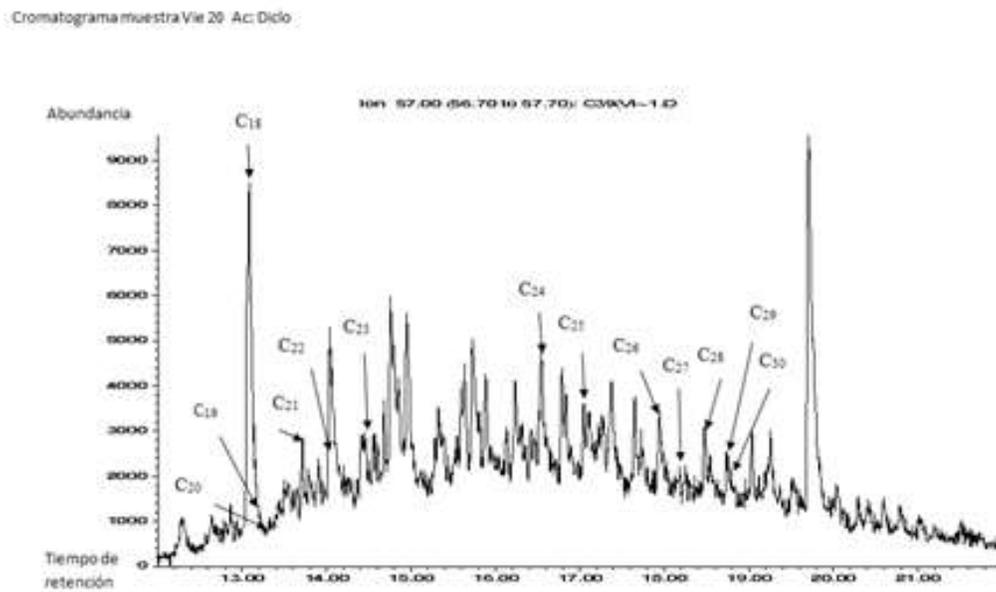


Figura 2. Cromatograma correspondiente a una calcarenita con la mezcla de disolvente acetona-diclorometano

Muestra **Vie 21** correspondiente a lutita con mezcla de disolvente acetona-diclorometano se identificó una secuencia de alcanos de $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$ al $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ y $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$ sin presentar $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ y $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ como se aprecia en el cromatograma 3.

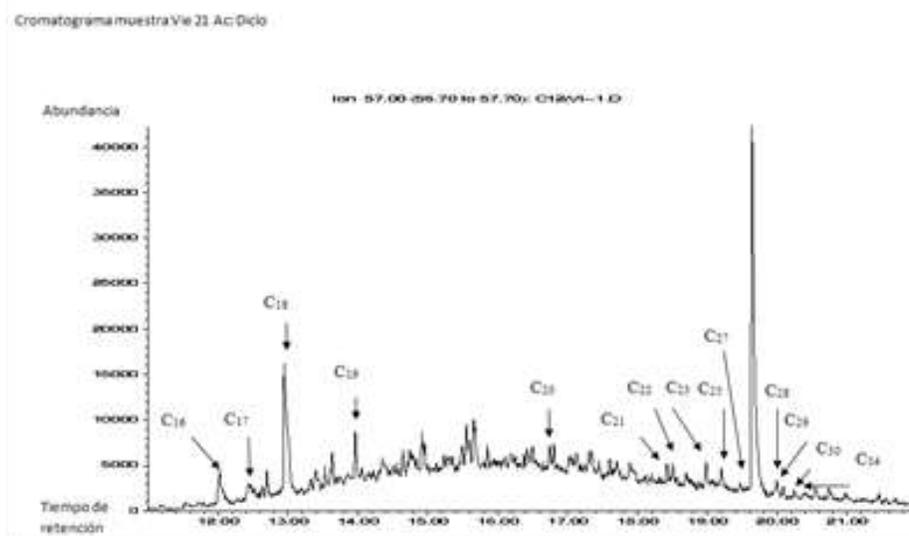


Figura 3. Cromatograma correspondiente a una lutita con mezcla de disolvente acetona-diclorometano

La muestra **Vie 26** corresponde a lutita con mezcla de disolventes acetona-diclorometano se identificó una secuencia de alcanos de $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ al $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$ y $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$ sin presentar $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ y $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ como se aprecia en el cromatograma 4.

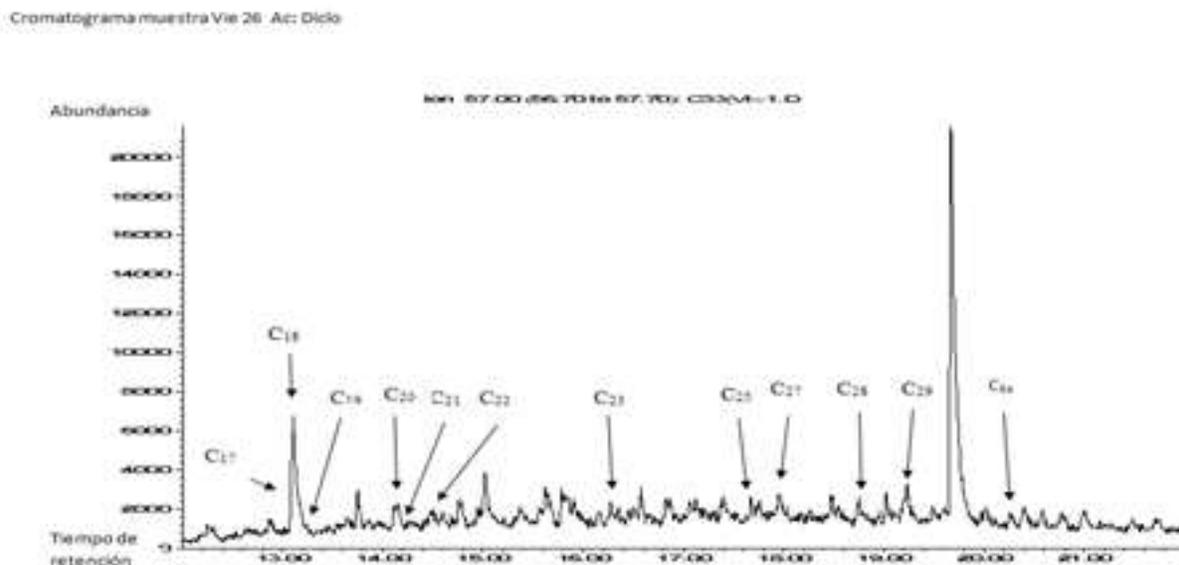


Figura 4. Cromatograma correspondiente a una lutita con mezcla de disolventes acetona-diclorometano

Muestra **Vie 28** corresponde a lutita con mezcla de disolventes acetona-diclorometano se identificó una secuencia de alcanos de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ al $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$ sin presentar $\text{C}_{33}\text{H}_{68}$ y $n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$, como se aprecia en el cromatograma 5.

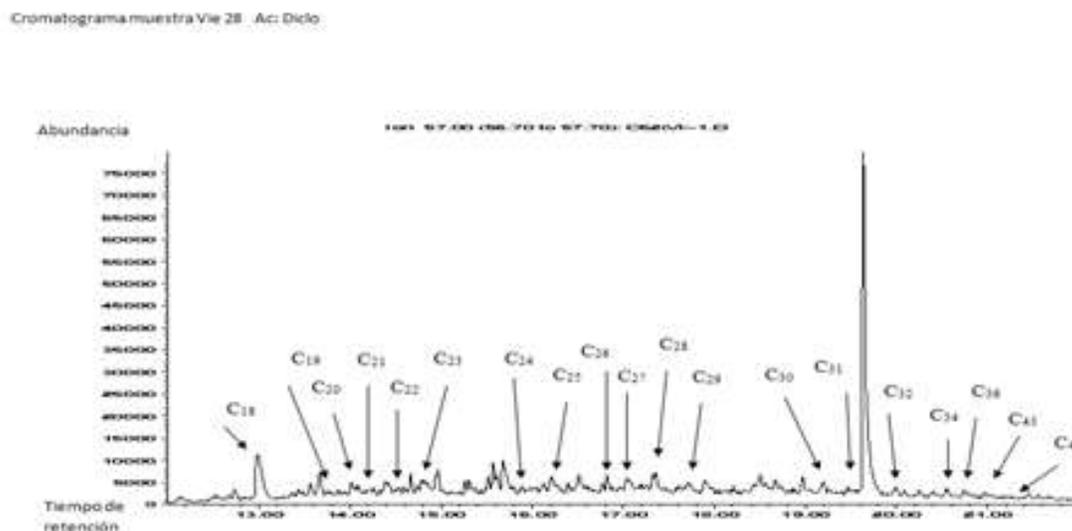


Figura 5. Cromatograma correspondiente a una lutita con mezcla de disolventes acetona-diclorometano

Como se puede observar en los cromatogramas anteriores, los alcanos encontrados con la mezcla acetona-diclorometano van desde $n\text{-C}_{14}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ y $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ terminado hasta $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ y $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$, en la mayoría con ausencia de $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ y $n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$ debido al enmascaramiento con otros compuestos o en su defecto por la contaminación propia de la columna por lo que no se pudieron identificar a excepción de la muestra Vie 28 en donde sí se identificaron, por lo que se puede concluir que en la mezcla acetona-diclorometano se identificaron mejor los alcanos lineales en la mayoría de las muestras independientemente de si se trataba de lutita o calcarenita.

Por otra parte también se pudo apreciar, que solo en una muestra (Vie 19) se identificó alcanos de cadena corta a partir de $n\text{-C}_{14}\text{H}_{32}$, lo que nos indica que los alcanos más pequeños no se alcanzan a separar utilizando la mezcla acetona-diclorometano, pero permite ver alcanos de cadena más larga como $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$, sin embargo de acuerdo a Pastor, et al., la ausencia de n -alcanos de bajo número de átomos de carbono puede deberse a su eventual evaporación, disolución o biodegradación [8].

CONCLUSIONES

Conforme a los resultados obtenidos podemos concluir que, con respecto al tipo de mezcla de disolventes utilizados para la extracción de la materia orgánica soluble (bitumen) en muestras de lutitas y Calcarenitas, utilizando el método de extracción asistida por microondas (MAE), la mezcla de disolventes que obtuvo la mayor la cantidad de bitumen fue la de acetona-diclorometano, teniendo la ventaja de que en este método reducimos costos tanto de tiempo de extracción, de disolventes y de cantidad de muestra, por lo que para la identificación del origen de la materia orgánica sedimentaria a partir de los alcanos lineales se recomienda el método de extracción asistida por microondas ampliamente.

Con respecto a la identificación de alcanos lineales utilizando la Cromatografía de Gases-Masas, la mezcla de disolvente que mostro mejores identificaciones fue la de acetona-diclorometano, independientemente del tipo de roca, esta mezcla permitió la identificación de alcanos de cadena larga ($n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$); más no es así con los alcanos de cadena corta por debajo de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ debido a su eventual evaporación, disolución o biodegradación.

Finalmente se puede concluir que los cromatogramas obtenidos presentan valores de recuperación altos por lo que se demuestra la eficacia de la extracción utilizando la metodología de extracción asistida por microondas utilizando la mezcla de disolvente acetona-diclorometano.

BIBLIOGRAFÍA

1. K. K. Chee, M.K. Wong, and H. K. Lee, "Optimization of microwave-assisted solvent extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments using a microwave extraction system with high-performance liquid chromatography-fluorescence detection and gas chromatography-mass spectrometry". *Journal of Chromatography A*, vol. 723, 2, 1996a, pp. 259-271.
2. K. K. Chee, M. K. Wong, and H. K. Lee, "Determination of organochlorine pesticides in water by membranous solid-phase extraction, and in sediment by microwave-assisted solvent extraction with gas chromatography and electron-capture and mass spectrometric detection". *Journal of Chromatography A.*, vol. 736, 1996b, pp. 211-218.
3. K. K. Chee, M. K. Wong and H. K. Lee, "Microwave-assisted solvent-extraction of air particulates for the determination of PAHS. *Environmental Monitoring and Assessment*" vol. 44, 1-3, 1997, pp.391-403.
4. A. Egizabal, O. Zuloaga, N. Etxebarria, L. A. Fernández, J. M. Madariaga, "Comparison of microwave-assisted extraction and Soxhlet extraction for phenols in soil samples using experimental designs", *Analyst*, vol. 123, 1998, pp. 1679-1684.
5. M. P. Llompert, R. A. Lorenzo, R. Cela and J. R. Paré, "Optimization of a microwave- assisted extraction method for phenol and methylphenol isomers in soil samples using a central composite design". *Analyst*, vol. 122, 1997, 133-137.
6. V. López-Ávila, R. Young, J. Benedicto, P. Ho, R. Kim and W.F. Beckert, "Extraction of Organic Pollutants from Solid Samples Using Microwave Energy". *Anal. Chem.* Vol. 67, 13., 1995, pp. 2096-2102.

7. M. Olivares, M. Irazola, X. Murelaga, J. I. Baceta, A. Tarrío, K. Castro and N. Etxebarria, "Sourcing sedimentary cherts with archaeological use through the combination of chromatographic and spectroscopic techniques" *Applied Geochemistry*, vol. 33, 2013, pp. 252–259.
8. D. Pastor, J. Sánchez, C. Porte, and J. Albaijes, "The Aegean Sea oil spill on the Galicia Coast (NW Spain). I. Distribution and fate on the crude oil and combustion products in subtidal sediments". *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 42, 2001, pp. 895-904.
9. K. E. Peters, and J. M. Moldowan, "The Biomarker Guide. Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments", in *Prentice Hall, New Jersey*, 1993.
10. M. Piñeiro-Iglesias, P. López-Mahía, E. Vázquez-Blanco, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodríguez, E. Fernández-Fernández, "Microwave assisted extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric particulate samples", *J Anal Chem.*, vol. 367, 1, 2000, pp. 29-34.
11. M. M. Punt, G.S.V. Raghavan, J. M. R. Belanger, J. R. J. Pare, "Microwave-assisted process (MAPTM) for the extraction of contaminants from soil. *Soil and sediment contamination*", vol. 8, 5, 1999, pp. 577 –592.
12. C. Sparr and E. Björklund, "Analytical-scale microwave-assisted extraction. *Journal of Chromatography*" A, vol. 902, 2000, pp. 227–250.
13. M. Vandenbroucke and C. Largeau, "Kerogen origin, evolution and structure". *Org. Geochem.* 38, 2007, pp. 719-833.
14. E. Vázquez, P. López, S. Muniategui, D. Prada and E. Fernández, " Optimization of microwave-assisted extraction of hydrocarbons in marine sediments: comparison with the Soxhlet extraction method Fresenius". *J Anal Chem.*, vol. 366, 3, 2000, pp. 283-8.
15. M. J. Vázquez, A. M. Carro, R.A. Lorenzo and R. Cela. "Experimental design approach for the extraction of methylmercury from certified reference materials using microwave energy", *Anal. Chem.*, vol. 69, 1997, pp. 221-225.

MÉTODOS Y CRITERIOS PARA EVALUAR LA CINEMÁTICA EN FALLAS FRÁGILES A PARTIR DE DATOS ESTRUCTURALES

José Cruz Escamilla Casas ^a, Evodio Pedro Castañeda Ovando ^a, Isaac Villamil Torres ^a, Enrique Cruz Chávez ^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
jocesca@uaeh.edu.mx

RESUMEN:

Para el estudio de las fallas frágiles, son fundamentales la determinación de la dirección, sentido de movimiento y desplazamiento neto entre los bloques de roca deformados; así como inferir el estado de los esfuerzos principales durante la deformación. En el presente estudio, se hace una revisión de las estructuras asociadas con el fallamiento frágil, examinándose los criterios para seleccionar el método adecuado que permita analizar y determinar el estado de esfuerzos principales a escala regional.

Si se cuenta con un punto de referencia o marcador entre los bloques fallados, es posible medir sin error alguno su desplazamiento neto. Sin embargo, en rocas metamórficas y volcánicas donde es más escasa la distribución plana, es necesario recurrir a métodos alternos para cuantificar la cinemática de las fallas. De acuerdo a la Geología Estructural moderna, existen los métodos inversos (dinámicos) que utilizan técnicas numéricas y gráficas para determinar los esfuerzos principales. Por otro lado, existe el análisis cinemático que implica la rotación, muestreo y homogeneidad espacial. En este último se genera un gráfico bidimensional de aproximación de deformación finita. Para determinar la dirección y sentido de desplazamiento en cualquier tipo de roca, la manera más útil y definitiva es la observación directa de los planos de falla.

Finalmente, se ilustra lo siguiente: a) las estructuras menores observables en los planos de falla que definen el sentido de movimiento entre los bloques, y la toma de datos estructurales en campo; b) los criterios de selección entre los métodos dinámicos y cinemáticos y c) los estados de los esfuerzos prevalecientes durante la deformación frágil. Para lo anterior, se utilizan ejemplos de fallas frágiles del sureste de la Sierra de Pachuca.

1. INTRODUCCIÓN

Independientemente del objetivo que tenga cualquier estudio geológico, es fundamental entender la evolución geológica del área de interés. Para lo cual, el establecimiento de la secuencia de la deformación en las rocas tiene una gran importancia. Por otro lado, la Geología Estructural contempla la deformación frágil y la deformación dúctil como los dos miembros extremos de la deformación en las rocas. El presente estudio, se enfoca en la obtención e interpretación de la información en fallas geológicas frágiles, particularmente en las estructuras que se presentan en los planos de falla y, por otro lado, en las maneras y métodos de cuantificar los datos estructurales colectados en campo. Particularmente se hace énfasis en la identificación e interpretación de las estructuras asociadas a un plano de falla, haciendo, simultáneamente una síntesis del estado del arte en esta materia. Finalmente, a partir de tales datos estructurales, se analizan los criterios basados en los principios de la mecánica del medio continuo para proponer una solución viable, misma que defina la posible orientación de los

esfuerzos principales (σ_1 , σ_2 y σ_3), responsables de la deformación. El conjunto de datos y estructuras han sido colectados directamente en el campo. Todo esto con la finalidad de presentar los aspectos prácticos y teóricos del manejo de información, síntesis y análisis estructural de la deformación frágil.

2. ACTIVACIÓN DE LOS PLANOS DE DEBILIDAD EN LAS ROCAS PARA FORMAR FALLAS

De acuerdo con la hipótesis de Wallace-Bott [1, 2], se establece que el deslizamiento entre los bloques de falla, debe ocurrir paralelo a y en el mismo sentido del esfuerzo cortante. Tal hipótesis ha sido criticada debido a la evidencia de la interacción entre las fallas en la roca y la desviación del esfuerzo en rocas frágiles. En consecuencia, surge la siguiente pregunta: ¿Se acepta el concepto de que un esfuerzo único induce deslizamientos con orientaciones diversas a lo largo de planos de debilidad? El mejor argumento para soportar la respuesta consiste en disminuir el desajuste entre los deslizamientos observados y los esfuerzos cortantes computados en los planos de falla.

Geoméricamente, la relación esfuerzo-deslizamiento en los planos de debilidad es como sigue: El deslizamiento ocurre paralelo a la proyección ortogonal del eje de compresión en el plano de debilidad. De esa forma, la dirección del deslizamiento, s , la normal al plano de discontinuidad, n y el eje de compresión, σ_1 , deben estar incluidos en un solo plano: el plano de movimiento.

3. MEDICIONES EN CAMPO

Los datos de deslizamiento en fallas deben ser medidos en una parte relativamente plana de la falla la cual debe ser megascópicamente paralela a la orientación de la misma. La colecta de los datos de campo para el análisis de deslizamiento en fallas debe incluir idealmente la medición de diversos parámetros para cada una de las fallas estudiadas:

1. La orientación del plano de falla
2. La dirección del desplazamiento
3. Sentido de desplazamiento
4. Orientación local de la estratificación
5. Desplazamiento medio
6. Área de la falla

Los tres primeros datos son los necesariamente requeridos para poder aplicar las técnicas de análisis dinámicos y para poder utilizar los métodos cinemáticos gráficos. Para obtener más información de los datos, sin embargo, los últimos tres datos de la lista deben ser medidos o estimados matemáticamente. Es comúnmente imposible medir con certeza el desplazamiento promedio y el área de la falla en el campo debido a que se puede tratar de un afloramiento inadecuado o por la imposibilidad de ver a través de las rocas. En lugar de estos parámetros, la zona de influencia de la falla, el espesor y/o ancho de la falla pueden ser utilizados para estimar el desplazamiento promedio y el área de influencia de la falla; consecuentemente se obtiene la magnitud de la deformación por el deslizamiento a lo largo de la falla.

La dirección de desplazamiento en una falla es comúnmente determinada mediante las estrías que se desarrollan en el plano de la falla. Generalmente, en el afloramiento de una falla debe excavar a lo largo de su rumbo para obtener más roca expuesta y escoger que estrías son las más representativas del movimiento. Las estrías comúnmente varían localmente de orientación entre 10 y 20 grados de circunferencia para un mismo afloramiento. Los conjuntos diferentes de estrías, con diferencias de ángulos mayores, pueden indicar la reactivación de la falla. La dirección del deslizamiento también se puede determinar mediante la dislocación de los clastos o la separación de dos puntos definidos por la intersección de marcadores planos.

Los escarpes de falla, relaciones estratigráficas, pliegues en gancho, vetas escalonadas y clastos dislocados son los indicadores más simples y confiables. Los indicadores en la superficie del plano de falla incluyen las estelas o surcos producidos por lo áspero de los granos de la roca y/o la superficie irregular [3], estriaciones [4], las marcas en creciente formadas por la intersección del plano de falla con las estructuras secundarias [5]. Diversas estructuras secundarias son útiles como indicadores cinemáticos, tales como las fracturas R, R', P y T [5], estructuras en puente [6] y la foliación de la arcilla en una cataclasita [7].

Sin embargo, la información que se obtiene de las estructuras secundarias depende de las propiedades mecánicas de las rocas fracturadas y de las condiciones físicas de la deformación, consecuentemente, pueden ser un tanto ambiguos. No obstante, el estudio minucioso de las estructuras secundarias en fallas con sentido de movimiento conocido e independiente pueden puntualizar los criterios útiles para observar otras fallas formadas bajo condiciones similares en la misma roca, Figuras 1 y 2. Asimismo, cada roca debe ser inspeccionada minuciosamente para identificar la mayor cantidad de indicadores posible, porque la interpretación de estas pequeñas estructuras puede ser complicada y la presencia de indicadores contradictorios es la evidencia en campo que indica la reactivación de una falla. También es recomendable elaborar una escala de confianza, similar en concepto a la que usan los sismólogos para calificar la calidad de las localizaciones de los terremotos, y poder aceptar o rechazar un dato.



Figura 1. Fotografía mostrando un segmento de plano de falla que contiene estructuras secundarias en creciente. El movimiento que se infiere es que el desplazamiento del bloque superior (ausente) fue de izquierda a derecha



Figura 2. Fotografía de un plano que contiene estructuras secundarias de tipo R (Riedel sintético). El bloque ausente se desplazó de arriba hacia abajo, verticalmente

4. ASPECTOS MATEMÁTICOS DE LAS RELACIONES ENTRE ESFUERZO-CIZALLA

El problema principal a resolver es: ¿Cómo influye el esfuerzo en el deslizamiento a lo largo de un plano de debilidad en las rocas? El tensor general de los esfuerzos (**T**, la primera matriz en la Ecuación 1) está relacionado con el tensor de esfuerzos en el sistema coordenado de los esfuerzos principales mediante la siguiente expresión:

$$\begin{bmatrix} a & d & f \\ d & b & e \\ f & e & c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x1 & x2 & x3 \\ y1 & y2 & y3 \\ z1 & z2 & z3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x1 & y1 & z1 \\ x2 & y2 & z2 \\ x3 & y3 & z3 \end{bmatrix} \quad (1)$$

La Ecuación 1 es la expresión matricial de un tensor de rotación, esto es, la transferencia del sistema de los ejes principales a un sistema general de coordenadas cartesianas. Las siguientes expresiones definen a los vectores unitarios a lo largo de los ejes σ_1 , σ_2 y σ_3 .

$$\begin{bmatrix} x1 \\ x2 \\ x3 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} x2 \\ y2 \\ z2 \end{bmatrix} \text{ y } \begin{bmatrix} x3 \\ y3 \\ z3 \end{bmatrix} \quad (2)$$

El vector del esfuerzo σ actuando sobre el plano de falla caracterizado por su vector normal **n** está dado, en notación vectorial y matricial sucesivamente, por las siguientes ecuaciones:

$$\sigma = \mathbf{Tn} \quad (3)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma x \\ \sigma y \\ \sigma z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & d & f \\ d & b & e \\ f & e & c \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (4)$$

El módulo del esfuerzo normal u está dado por el producto escalar de vector de esfuerzo por el vector normal unitario:

$$|u| = \sigma \cdot \mathbf{n} \quad (5)$$

O

$$|u| = x\sigma_x + y\sigma_y + z\sigma_z \quad (6)$$

El vector normal de esfuerzo, u , es entonces:

$$u = |u|\mathbf{n} \quad (7)$$

O

$$\begin{bmatrix} \tau x \\ \tau y \\ \tau z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma x \\ \sigma y \\ \sigma z \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} ux \\ uy \\ uz \end{bmatrix} \quad (8)$$

Conociendo el vector de los esfuerzos σ y el vector de esfuerzo normal u , el vector de esfuerzo cortante, τ , por lo tanto es:

$$\sigma = \nu + \tau \quad (9)$$

En un régimen tectónico extensivo (σ_1 es vertical) se inducen deslizamientos con componentes normales de movimiento, mientras que en un régimen tectónico compresivo, se induce una inversión de los componentes. Para un eje σ_2 vertical, el sentido del componente lateral de movimiento también depende del rumbo de la falla, pero el sentido del componente transversal, inverso o normal, es variable como una función del ángulo entre el rumbo y, digamos, el eje de σ_3 .

5. DISCUSIÓN

La aplicación de los métodos descritos para el análisis de fallas frágiles es relativamente fácil debido a la proliferación tanto de instrumentos de medición cada vez más precisos como de ordenadores con velocidades de procesamiento elevadas. Por otro lado, la deformación frágil es la más persistente y prominente en la superficie de la Tierra. Sin embargo, se hace la observación en cuanto a no hacer una aplicación ciega de las técnicas que aquí se presentan sin antes llevar a cabo las suposiciones pertinentes y sin evaluar previamente las aproximaciones de los métodos. El viejo adagio referente a las computadoras que dice: “si basura entra basura sale” se aplica claramente en este caso, independientemente de que le estadística de los datos se “vea bien”. Finalmente no podemos hacer el énfasis lo suficientemente fuerte respecto a la necesidad de hacer un buen trabajo de campo y tratar de abarcar toda la región de estudio. En particular, el establecimiento de las edades absolutas y relativas de las rocas deformadas es de importancia crítica. Asimismo, las relaciones de campo tienen las claves definitivas de y la justificación para la aplicación de estos métodos.

Para la representación de datos, es conveniente hacerlo en una red estereográfica para poder incluir los datos tanto de las soluciones de las fallas, los ejes, y los datos de campo. En la Figura 3 se muestra la información de un ejemplo compuesto de 8 planos de falla.

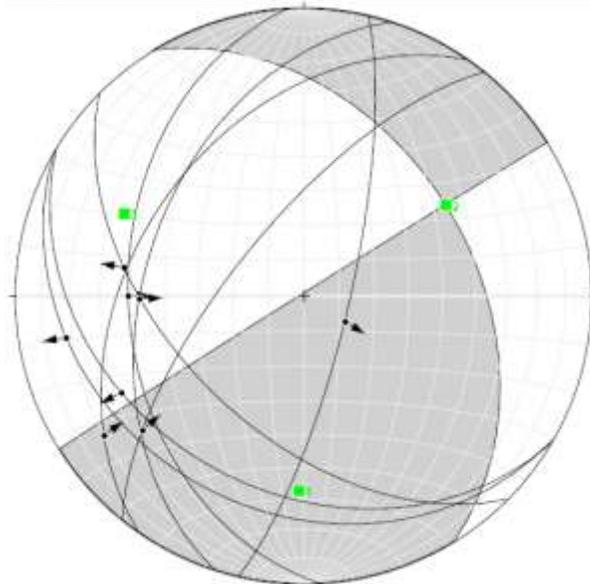


Figura 3. Proyección estereográfica mostrando los datos estructurales de ocho planos de falla. Leer texto para la información completa que contiene el gráfico

En el gráfico se representa el rumbo e inclinación del plano de cada falla, la inclinación y dirección de las estrías, el sentido de desplazamiento relativo de los bloques fallados, la zona de tensión T, zona de

compresión P y las inclinaciones y direcciones de sus ejes respectivos y las orientaciones (inclinación y dirección) de los tres esfuerzos principales (σ_1 , σ_2 y σ_3).

Adicionalmente, para tener un mejor control de los datos estructuras y de la cinemática de las fallas, es conveniente elaborar una base de datos que habrá de alimentarse a medida que el estudio se desarrolla y aumenta el número de afloramientos inspeccionados. Asimismo, la base de datos debe incluir la ubicación precisa de los afloramientos.

CONCLUSIONES

1. Las mediciones en campo deben ser consistentes y ser llevadas a cabo con la mayor precisión posible.
2. La inspección y estudio minucioso de las estructuras secundarias en los planos de falla constituyen la parte fundamental del estudio de la cinemática de las fallas frágiles.
3. La correlación con las estructuras regionales es vital para la eliminación de una posible mal interpretación de los datos.
4. La calidad de los datos y del grado de preservación de las estructuras definirán si se desecha o no un dato.
5. La estadística debe ser robusta y se recomienda una colecta de datos que constituyan una muestra representativa de la cinemática de la deformación.
6. El registro consistente y minucioso de los datos, determina la efectividad del aspecto matemático del estudio.
7. Tener en cuenta que la generación de estructuras menores, depende de la composición, granulometría y comportamiento mecánico de la roca
8. Los datos deben ser acompañados de descripciones pormenorizadas de los afloramientos.
9. La toma de imágenes es definitivamente recomendable, tanto para fines de comparación como de ilustración y estudio subsecuente de las estructuras, que definen el estilo de deformación de la zona estudiada.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. E. Wallace, "Geometry of shearing stress and relation to faulting", J. Geol., Vol. 59, 1951, pp. 118-130.
2. M. H. P. Bott, "The mechanics of oblique slip faulting", Geol. Mag., Vol. 96, 1959, pp.109-117.
3. W. D. Means, "A newly recognized type of slickenside striation", J. Struc. Geol., Vol. 9, 1987, pp. 585-590.
4. R. Arthaud, M. Mattauer, "Sur l'origine tectonique de certains joints stylolitiques paralleles a la stratification; Leur relation avec une phase de distension (exemple du Languedoc): Bul. Soc. Geol. Fr., Vol. 14, pp. 12-17.
5. J. P. Petit, "Criteria for the sense of movement on fault surfaces in brittle rocks", J. Struc. Geol., Vol. 9, 1987, pp. 597-608.
6. J. F. Gamond, "Bridge structures as sense of displacement criteria in brittle fault zones", Jour. Struc. Geol. Vol. 9, 1987, pp. 609-620.
7. F. M. Chester, J. M. Logan, "Composite planar fabric of gouge from the Punchbowl Fault, California", J. Struc. Geol., Vol. 9, 1987, pp. 621-634.

INTERPRETACIÓN DE LA CINEMÁTICA DE LAS FALLAS NEO-TECTÓNICAS FRÁGILES DEL SECTOR SURESTE DE LA SIERRA DE PACHUCA

José Cruz Escamilla-Casas ^a, Luis Enrique Ortiz-Hernández ^a, Alberto Blanco-Piñón ^a, Enrique Cruz-Chávez ^a, Silvia Patricia Ambrocio-Cruz ^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
jocesca@uaeh.edu.mx

RESUMEN:

Las fallas frágiles en la Sierra de Pachuca se asocian con eventos geológicos regionales de deformación neo-tectónica. Debido a lo anterior, en las rocas cenozoicas volcánicas que afloran en el sector sureste predomina la deformación frágil. El objetivo del presente trabajo es determinar el estado de los paleo-esfuerzos en este sector de la Sierra de Pachuca, a partir de datos estructurales de desplazamiento en fallas frágiles.

En Geología Estructural, para el estudio de fallas frágiles se consideran tres etapas: colecta de datos, análisis, e interpretación. En el presente trabajo, los datos de campo colectados son: la actitud del plano de falla, la orientación del deslizamiento, el sentido de movimiento y el grado de confianza en la determinación del sentido de movimiento. Para el análisis de los datos, se observó la consistencia de los datos, la integración de subgrupos de datos, y la determinación del nivel de calidad de los datos.

Finalmente, para la interpretación se aplicó la técnica de la inversión del tensor de los esfuerzos y se consideraron las siguientes dos suposiciones: 1) el desplazamiento en los planos de falla ocurre en la dirección de la solución de los esfuerzos de cizalla y 2) los datos reflejan un campo de esfuerzos uniforme.

Los resultados preliminares de esta investigación combinados con la cartografía geológica muestran lo siguiente: 1) la historia de deformación neo-tectónica frágil en la zona de estudio registra al menos dos etapas, 2) el estado de los esfuerzos indica una rotación levógira de la orientación de los esfuerzos principales y 3) la disposición topológica de las fallas frágiles en la región estudiada sugiere un arreglo Riedel muy probablemente asociado con un movimiento regional lateral izquierdo.

1. INTRODUCCIÓN

Gran parte de los procesos geológicos deformantes pueden ser estudiados únicamente en regiones tectónicamente activas. Adicionalmente, la evidencia de la deformación neotectónica se limita a la deformación frágil, misma que se origina en la parte superior de la corteza terrestre. Por otro lado, se entiende que las rocas afectadas por mecanismos plástico-cristalinos ocurren a profundidad.

Específicamente, para el estudio de la deformación frágil, las fallas proporcionan información fundamental por las siguientes razones: (a) las fallas acumulan una proporción considerable de la deformación generada por los mecanismos de deformación frágil, (b) las fallas son estructuras penetrativas en la superficie de la tierra y a escala regional y (c) las fallas pueden establecer el orden de la secuencia cronológica de la historia geológica [1].

En el sector sureste de la Sierra de Pachuca, afloran rocas volcánicas cenozoicas que preservan estructuras generadas por deformación frágil. Tales estructuras, a su vez, preservan a otras de segundo y de tercer orden, mismas que proporcionan información crítica para aplicar los criterios para la

interpretación de la cinemática de los bloques fallados [2, 3, 4]. Las observaciones en campo indican que las fallas estructurales son abundantes, predominando el fallamiento normal y lateral, en menor grado ocurre el fallamiento inverso. Ocasionalmente, el fallamiento subhorizontal o de baja inclinación también se encuentra presente.

En este estudio, para la cuantificación de datos estructurales y determinación de la cinemática en fallas, se aplicó una variante de la técnica de la inversión de los esfuerzos [5, 6] y validado mediante los métodos gráficos para inferir ciertos elementos del tensor de los esfuerzos [7, 8]. Los resultados obtenidos indican que la orientación de los esfuerzos principales tiene una variación significativa. Consecuentemente, se distinguen al menos tres eventos de deformación frágil sucesivos.

Para fines de interpretación regional, se combinaron los resultados de las orientaciones de los esfuerzos principales con la cartografía digital que permite interpretar la distribución espacial de las estructuras. Finalmente, se combinaron los resultados anteriores con la cinemática de una estructura regional, denominada Falla Veracruz [9]. La Falla Veracruz y la topología de las fallas reconocidas en el presente estudio, sustentan la presencia de un movimiento cortical lateral izquierdo y un arreglo topológico de tipo Riedel instaurado durante el Neógeno. Tal movimiento afecta a la Sierra de Pachuca y se evidencia mediante un continuo pulsante de mecanismos de deformación frágil.

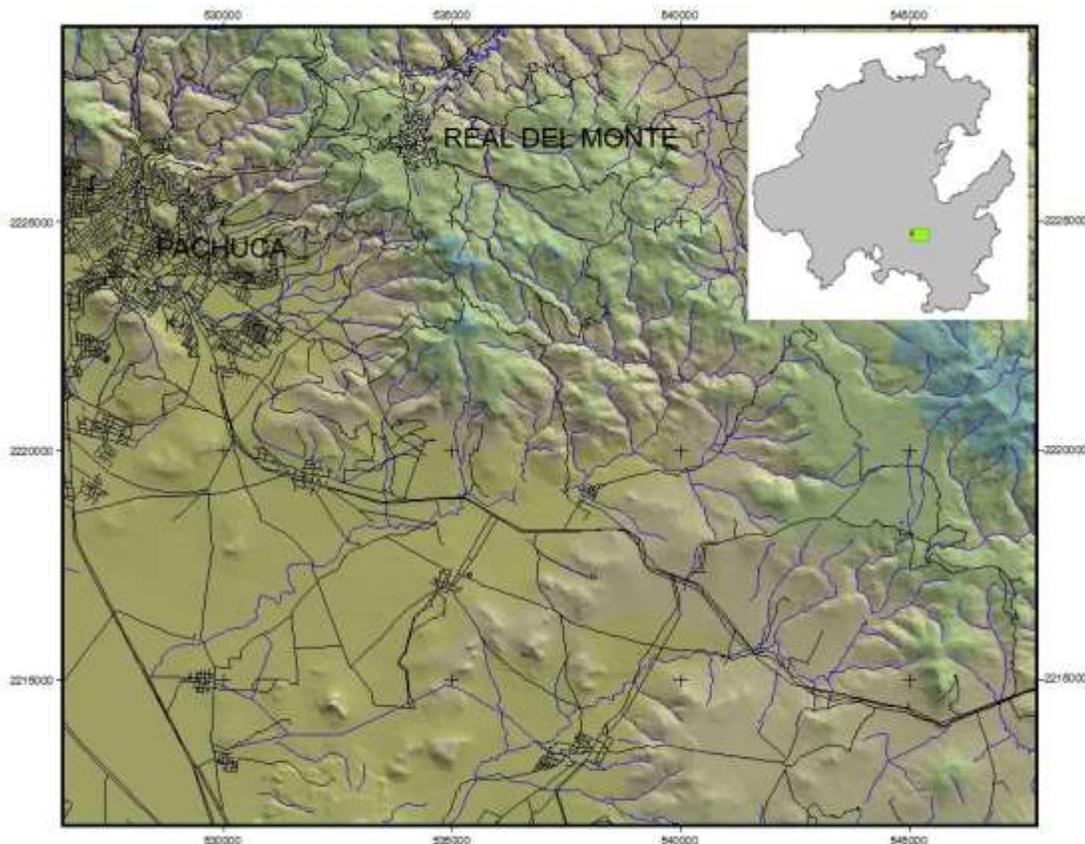


Figura 1. Modelo digital de elevación mostrando el sector sureste de la Sierra de Pachuca, objeto de estudio del presente trabajo. El inserto muestra el contorno del Estado de Hidalgo con la localización del área estudiada. Las coordenadas están expresadas en UTM y son concordantes con el estándar WGS84

2. MARCO GEOLÓGICO

La zona de estudio se localiza en el sector sureste de la Sierra de Pachuca (Figura 1). Dentro del contexto geológico regional, el área estudiada se ubica en el sector oriental de la Faja Volcánica Trans Mexicana [10]. Las rocas cenozoicas extrusivas aflorantes son principalmente riolitas, pórfidos riolíticos, andesitas y depósitos irregulares de pumicita. Asimismo, afloran de manera ocasional un cuerpo intrusivo ígneo constituido por un pórfido de dacita y un pórfido cuarcífero. De acuerdo a la estratigrafía reconocida y descrita por Geyne et al. [11], las rocas aflorantes estudiadas pertenecen a las formaciones Vizcaína y Cerezo. Las rocas mencionadas, constituyen el sector oriente del Distrito Minero Pachuca-Real del Monte, yacimiento considerado de calidad mundial.

Siguiendo las relaciones de corte entre las rocas y las fallas y asumiendo que el inicio de la deformación frágil antecede a la mineralización, se puede estimar que la deformación neotectónica del sureste de la Sierra de Pachuca, debió instaurarse en un tiempo anterior a los 20.3 +/- 0.5 Ma (Mioceno). Tal edad corresponde al resultado de la datación de la mineralización realizada mediante K-Ar en la adularia formada hidrotermalmente [12].

La predominancia de los tipos de falla en las rocas con deformación frágil observadas en campo y de acuerdo a la clasificación andersoniana es, en orden descendente: fallas normales, fallas de desplazamiento lateral y en menor cantidad fallas inversas y de bajo ángulo o cabalgaduras. La morfología de las fallas indica que la historia geológica de la Sierra de Pachuca incluye periodos de compresivos y distensivos, mismos que se asocian con la evolución geotectónica de la Faja Volcánica Trans Mexicana.

3. METODOLOGÍA

Una falla es una discontinuidad en las rocas la cual resulta por el desplazamiento relativo a lo largo de una zona estrecha o zona de falla. Como consecuencia, existe un desajuste en la geología a lo largo de la estructura. Tal desajuste, el cual es útil para reconocer y localizar zonas de falla en el campo, es comúnmente obvio debido a las diferencias entre ambos lados de la falla. Una consecuencia común de estas diferencias es un contraste en la morfología entre ambos bloques de una falla, debido a: 1) un desplazamiento vertical relativo y 2) velocidades de erosión diferentes entre las diferentes formaciones rocosas.

Con el creciente interés en la tectónica frágil y la neotectónica, se han desarrollado una gran variedad de métodos para analizar los datos de desplazamientos en las fallas. En el presente trabajo, Los datos para efectuar el análisis en fallas consisten en un mínimo de tres observaciones: 1) la orientación del plano de falla, 2) la orientación de las estrías en la superficie fallada y 3) el sentido de desplazamiento. Para obtener la máxima información de los datos de los afloramientos de fallas (p. e. Para obtener la suma del tensor de los momentos) la información acerca del promedio de desplazamiento y del área de la superficie de falla debe obtenerse también. Por otro lado, se considera que una de las maneras más efectivas para determinar la dirección del desplazamiento en fallas es mediante la observación minuciosa de las estrías en el plano de falla. Adicionalmente, las estrías son estructuras que comúnmente se encuentran en los planos de falla y que además, determinan la orientación del desplazamiento.

El método empleado, se basa en las siguientes aspectos matemáticos [13]: El elipsoide de esfuerzos es descrito en su totalidad mediante el tensor de los esfuerzos, \mathbf{T} , el cual puede ser descrito en forma de una matriz que contiene seis variables independientes, ecuación 1:

$$\begin{bmatrix} a & d & f \\ d & b & e \\ f & e & c \end{bmatrix}$$

(1)

En el sistema coordinado definido mediante los ejes de los esfuerzos principales, el tensor de los esfuerzos tiene una expresión más simplificada con solo tres variables, las magnitudes de los esfuerzos principales, Ecuación 2:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix}$$

(2)

Las tres variables que han sido eliminadas corresponden a las orientaciones de los tres ejes principales. Estas orientaciones, en un marco de referencia rectangular, corresponden a tres vectores unitarios perpendiculares entre sí y paralelos a los ejes σ_1 , σ_2 y σ_3 , los cuales están definidos respectivamente por:

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{bmatrix} \text{ y } \begin{bmatrix} x_3 \\ y_3 \\ z_3 \end{bmatrix}$$

(3)

Estos nueve valores por sí solos corresponden a las tres variables independientes, ya que describen los vectores unitarios los cuales son mutuamente perpendiculares. Como resultado, la expresión general del tensor de los esfuerzos mostrados en la Ecuación 1, contiene tres variables independientes relacionadas a las orientaciones de los esfuerzos principales y otras tres variables independientes relacionadas a las magnitudes de los esfuerzos. De esa forma, los términos de a hasta f se computan de acuerdo al siguiente producto matricial, el cual relaciona la forma general del tensor de los esfuerzos no rotados:

$$\begin{bmatrix} a & d & f \\ d & b & e \\ f & e & c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \\ z_1 & z_2 & z_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \\ x_3 & y_3 & z_3 \end{bmatrix}$$

(4)

Se debe aclarar que la Ecuación 4 es simplemente la expresión matricial de un tensor de rotación, esto es, la transferencia del sistema principal de los ejes principales a un sistema general de coordenadas cartesianas.

El vector de los esfuerzos (σ) actuante en un plano de falla caracterizado por su vector unitario \mathbf{n} está dado, en notación vectorial y sucesivamente en notación matricial, por las siguientes expresiones:

$$\sigma = Tn$$

(5)

siendo:

$$\begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & d & f \\ d & b & e \\ f & e & c \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (6)$$

El módulo del esfuerzo normal ν está dado por el producto escalar del vector de los esfuerzos por el vector unitario normal:

$$|\nu| = \sigma \cdot n \quad (7)$$

ó

$$|\nu| = x\sigma_x + y\sigma_y + z\sigma_z \quad (8)$$

El vector del esfuerzo normal, por sí mismo, ν , es obtenido con relativa facilidad:

$$\nu = |\nu|n \quad (9)$$

ó

$$\begin{bmatrix} \nu_x \\ \nu_y \\ \nu_z \end{bmatrix} = |\nu| \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (10)$$

Conociendo el vector de los esfuerzos σ y el vector de esfuerzo normal ν , se puede obtener el esfuerzo cortante, τ :

$$\sigma = \nu + \tau \quad (11)$$

esto es:

$$\begin{bmatrix} \tau_x \\ \tau_y \\ \tau_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \nu_x \\ \nu_y \\ \nu_z \end{bmatrix} \quad (12)$$

Ahora bien, el problema directo consiste en determinar la orientación y sentido de deslizamiento entre los bloques de la falla conociendo la orientación del plano de falla, para un tensor de los esfuerzos dado, T . El problema inverso consiste en determinar el tensor medio, T , conociendo las orientaciones y los sentidos de deslizamiento en numerosas fallas. En ambos casos, se asume básicamente que cada deslizamiento de falla (indicado por las estrías) tiene la dirección y sentido del esfuerzo cortante que corresponde a un tensor de esfuerzos común e individual. Sin embargo, la colecta de datos implica errores, ocurriendo una dispersión en los patrones focales del esfuerzo y, por otro lado, los movimientos entre las fallas influyen uno sobre el otro. En la práctica, uno busca el ajuste óptimo entre todos los datos de desplazamiento en las fallas que a su vez pertenecen a un solo evento tectónico y al mismo tensor de esfuerzos. Para efectuar el ajuste óptimo, se utilizó el programa computacional FaultKin v. 5.5.0 y las condiciones teóricas descritas por Marrett y Allmendinger [14].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se obtuvieron tras la aplicación del procedimiento matemático descrito en la sección anterior, se resumen en la Tabla 1. Para identificar la ubicación de cada estación en el campo, se hace referencia a la Figura 2. Con la finalidad de obtener una estadística robusta, se colectaron un mínimo de 85 datos estructurales en cada estación.

Las estructuras observadas en el campo y las orientaciones de los ejes P y T, indican que la predominancia en la orientación del esfuerzo principal (número 1 en la columna Eje de la Tabla 1) es E-W y N-S. Sin embargo, el valor de la inclinación del eje es bajo. Indicando que la deformación frágil es ocasionada por esfuerzos de bajo ángulo. Por otro lado, las orientaciones de los planos de falla indican una predominancia de orientaciones N-S, seguida de las E-W y en menor grado las NE-SW.

Con la finalidad de correlacionar las observaciones llevadas a cabo en la Sierra de Pachuca con estructuras regionales, se generó el modelo digital de elevación que abarca un segmento de la Falla Veracruz (Figura 3). Sobre el modelo digital se identificaron los lineamientos topográficos más prominentes; se trazaron las líneas paralelas a los lineamientos y sus respectivas perpendiculares. Con lo anterior, se obtiene el punto de rotación de los bloques responsables de generar los lineamientos o polo de Euler.

Se puede observar que los polos de Euler empatan con la traza y con el sentido de rotación de la Falla Veracruz. Asimismo, es importante resaltar que las fallas estudiadas, tienen una orientación sub-paralela a los segmentos que componen los lineamientos topográficos observados a escala regional. Adicionalmente, las orientaciones del Eje P en cada estación configuran una variación en sentido levógiro.

Tabla 1. La ubicación de las estaciones se muestran en la Figura 2. Las abreviaturas empleadas son como sigue: Direc. = dirección; Incl. = inclinación; R = rumbo, E = echado; D = dirección; I = inclinación. Exceptuando las columnas Estación, Eje y Falla, las unidades están expresadas en grados de circunferencia

Estación	Suma del Tensor de los Esfuerzos			Solución de los planos de falla			Eje P		Eje T	
	Eje	Direc.	Incl.	Falla	Plano (R/E)	Sentido de desplazamiento (D/I)	Dirección	Inclinación	Dirección	Inclinación
1	1	218.9	10.4	1	307.1/40.1	50.1/39.4	95.1	81.7	224.2	5.3
	2	309.7	4.3	2	140.1/50.6	217.1/49.9				
	3	61.6	78.7							
2	1	65.2	3.2	1	145.4/42.6	254/41.1	316.5	80.1	65.2	3.2
	2	155.7	9.4	2	344/48.9	55.4/47.4				
	3	316.5	80.1							
3	1	122.9	4.6	1	217.1/40.5	60.8/40.3	262.4	83.9	122.9	4.6
	2	32.5	3.9	2	29.2/40.7	127.1/49.5				
	3	262.4	83.9							

4	1	159.9	22.3	1	253.2/22.7	21.5/22.6	335.1	67.6	159.9	22.3
	2	69.2	1.7	2	68.5/67.4	163.2/67.3				
	3	335.1	67.6							
5	1	194.7	14.6	1	274.6/31	20.7/30	194.7	14.6	41.8	73.7
	2	286.6	7.1	2	110.7/60	184.6/59				
	3	41.8	73.7							
6	1	56.2	12.8	1	279.2/49.7	67.5/31.8	122.9	56.1	220.1	4.8
	2	324	8.8	2	157.5/58.2	189.2/40.3				
	3	200.5	74.4							

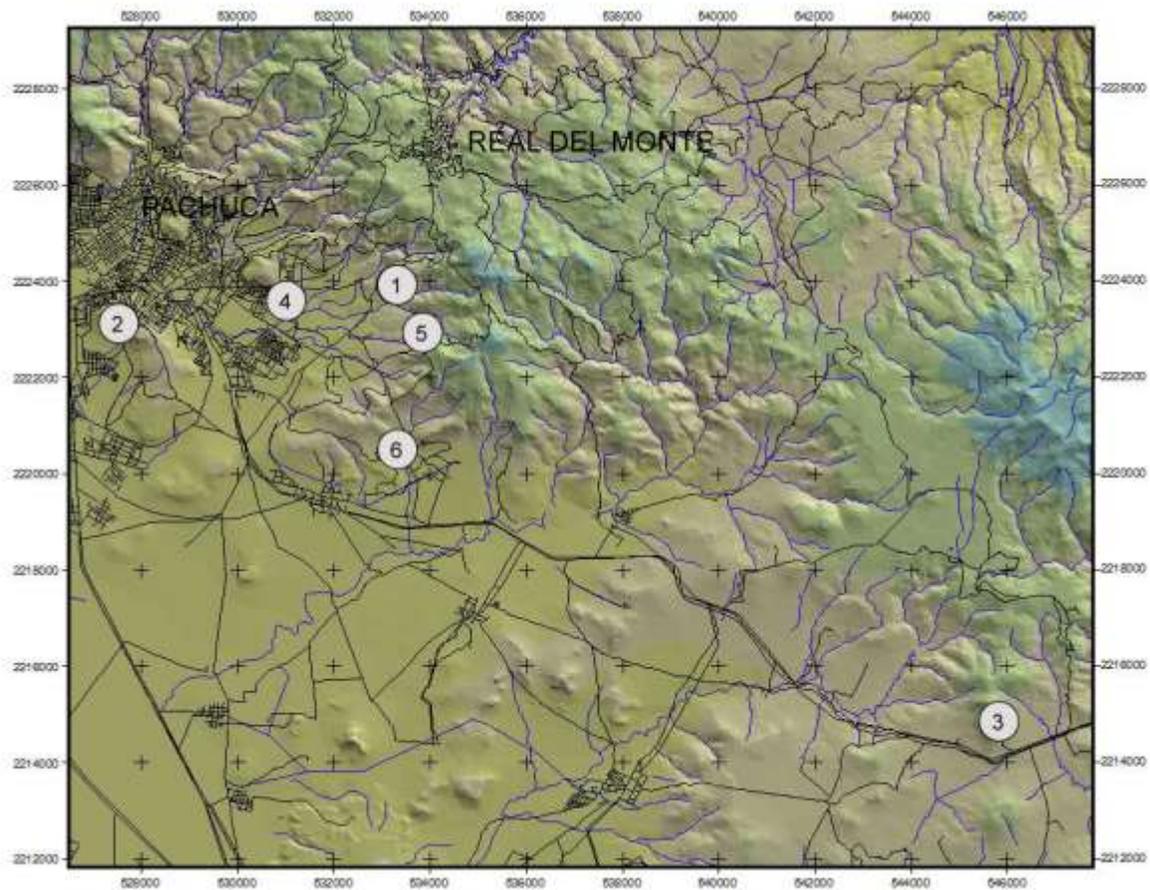


Figura 2. Modelo digital de elevación mostrando la localización de las estaciones en campo. Las coordenadas están expresadas en UTM y son concordantes con el estándar WGS84

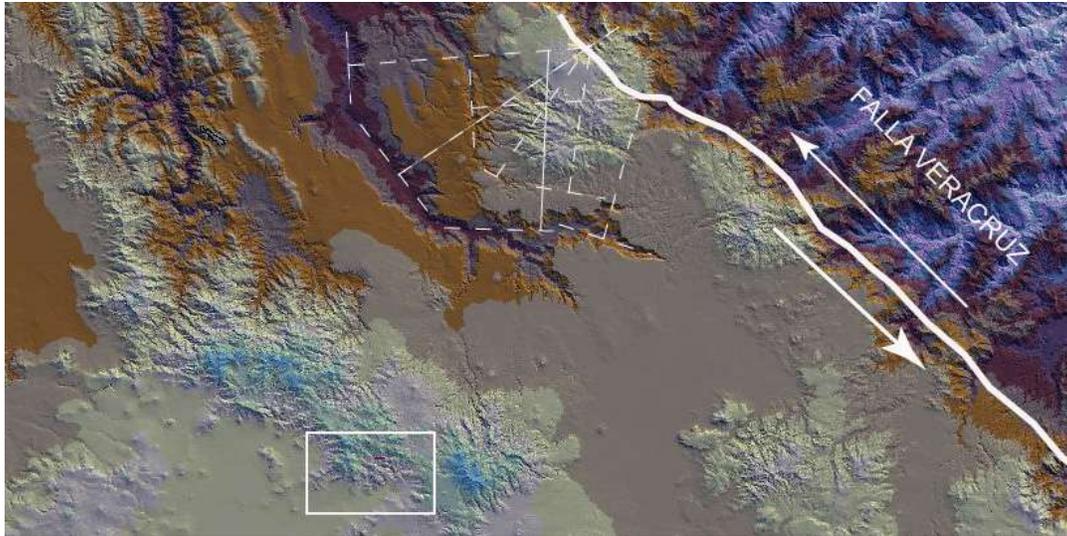


Figura 3. Modelo digital de elevación mostrando el recuadro donde se localiza la zona de estudio, la traza de la Falla Veracruz y los trazos paralelos a los lineamientos topográficos que definen el polo de Euler. Las coordenadas están expresadas en UTM y son concordantes con el estándar WGS84

CONCLUSIONES

1. Los lineamientos topográficos observados en el modelo de elevación digital de escala regional, definen polos de Euler que convergen a lo largo de la traza de la Falla Veracruz.
2. La disposición escalonada de la traza de las fallas en la Sierra de Pachuca, son paralelas a los segmentos de los lineamientos topográficos regionales.
3. Los datos estructurales, la determinación de la cinemática de las fallas y la técnica de la inversión del tensor de los esfuerzos permiten inferir el estado de los esfuerzos prevaleciente en el momento de ocurrir la deformación frágil para cada estación, definiendo al menos tres eventos de deformación.
4. La variación en la orientación de los esfuerzos define, consistentemente, un giro levógiro.
5. Si la deformación frágil en la Sierra de Pachuca se asocia con la cinemática de la Falla Veracruz, entonces las fallas en la Sierra de Pachuca estarán asociadas a un sistema neotectónico activo.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Marret, R. W. Allmendinger, "Kinematic analysis of fault-slip data", *J. Struct. Geol.*, Vol. 12, 8, 1990, pp. 973-986.
2. J. P. Petit, "Criteria for the sense of movement on fault surfaces in brittle rocks", *J. Struct. Geol.*, Vol. 9, 5/6, 1987, pp. 597-608.
3. M. Doblas, "Slickenside kinematic indicators", *Tectonophysics*, 295, pp. 187-197.
4. J. W. Gephart, "Stress and the direction of slip on fault planes", *Tectonics*, Vol. 9, 4, 1990, pp. 845-858.
5. J. Zalohar, M. Vrabec, "Combined kinematic and paleostress analysis of fault-slip data: The Multiple-slip method", *J. Struct. Geol.*, 30, 2008, pp 1603-1613.
6. P. Molnar, "Average regional strain due to slip on numerous faults of different orientations", *J. Geoph. Res.*, Vol. 88, B8, 1983, pp. 6430-6432.

7. J. Angelier, P. Mechler, “Sur un methode graphique de recherche des contraintes principales egalment utilisable en tectonique et en seismologie: La methode des diedres droits”, Bull. Soc. Geol. Fr., Vol. 19, 1977, pp. 1309-1318.
8. B. Céleriér, A. Etchecopar, F. Bergerat, P. Vergely, F. Arthaud, P. Laurent, “Inferring stress from faulting: From early concepts to inverse methods”, Tectonophysics, Vol. 581, 2012, pp. 206-219.
9. L. Andreani, C. Rangin, J. Martínez-Reyes, C. Le Roy, M. Aranda-García, X. Le Pichon, R. Peterson-Rodríguez, “The Neogene Veracruz fault: evidences for left-lateral slip along the southern Mexico block”, Bull. Soc. Géol. Fr., T. 179, 2, 2008, pp. 195-208.
10. A. Gómez-Tuena, M. T. Orozco-Esquivel, L. Ferrari, “Petrogénesis de la Faja Volcánica Transmexicana”, Bol. Soc. Geol. Mex. Vol. 57, 3, 2005, pp. 227-283.
11. A. R. Geyne, C. Fries, K. Segerstrom, R.F. Black, I.F. Wilson, “Geology and mineral deposits of the Pachuca-Real del Monte District, State of Hidalgo, Mexico”, Consejo de Rec. Min., Publ. 5E, 1963, 205 p.
12. L.E. Sánchez-Rojas, J. A. Arredondo-Mendoza, E. A. Cardoso-Vázquez, “Carta Geológico-Minera Pachuca F14-D81 Hidalgo y Estado de México”, Ser. Geol. Mex., 2007.
13. P. L. Hancock, “Fault Slip Analysis and Palaeostress Reconstruction” in *Continental Deformation* (Pergamon Press, Inc, 660, Tarrytown, New York 10591-5153, U.S.A., 1994) Chapter 4, pp. 53-100.
14. R. Q. Marrett, R. W. Allmendinger, “Kinematic análisis of fault-slip data”, Jour. Struct. Geol., Vol. 12, 1990, pp. 973-986.

EL YACIMIENTO DE METALES BASE EN MOLANGO, HIDALGO, MÉXICO: ESTRUCTURA Y MINERALOGÍA

Eduardo Cerecedo S.^a, Paola D. Andrade T.^a, Ventura Rodríguez L.^a, Diana M. Morales R.^a, Juan Hernández A.^a & Eleazar Salinas R.^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
mardenjazz@yahoo.com.mx

RESUMEN

La mineralización de metales base en Molango (Oriente de México) está constituida por dos tipos de mineralización que yacen en la Formación Huayacocotla que data del jurásico inferior: En Molango, la primera mineralización es de tipo estratiforme con Pb - Zn, yace en lutitas y pizarras negras; entre tanto, la segunda mineralización es predominante, y es de tipo filoniana con canales de conducción tipo stockwork en areniscas y alta silicificación con Cu, concordante con las areniscas infrayacentes.

En la mineralización filoniana, por medio de DRX, se logró identificar pirita, calcopirita, pirrotina, pequeñas cantidades de esfalerita y arseniuros de Co-Ni. Además, en el límite de detección del equipo se encontraron pequeñas cantidades de seleniuros y telururos de Bi, Ag y Pb. Entre tanto, la mineralización estratiforme, es más restringida, y existe una estructura zonal, en que es posible observar con lente de mano un predominio de pirita en la base y minerales opacos posiblemente de galena y esfalerita hacia la cima. Por otro lado, cabe mencionar que en el área de estudio, las rocas protojurásicas se encuentran deformadas por cabalgamientos quizá debido a un periodo de reactivación de fallas normales. Así mismo, con base en el contexto geodinámico extensional en que se formaron las series sedimentarias observadas y la mineralización aquí estudiada, se infiere que la asociación de facies estratiformes ensambladas con secuencias sedimentarias ricas en pizarras negras con raíces exhalativas, permite proponer aquí un modelo SEDEX (Sedimentario Exhalativo) para estas mineralizaciones.

1. INTRODUCCIÓN

El distrito manganesífero de Molango en la actualidad no ha sido explorado para ubicar yacimientos de metales base. Por lo que el presente trabajo tiene como objetivos exponer las características geológicas y la mineralogía preliminar del yacimiento de metales base en Molango; el cual, conjuntamente con varias manifestaciones minerales de pequeño tamaño, posiblemente forma parte de un campo mineral mayor.

Cabe mencionar que esta región ha sido interpretada como un Rift triásico jurásico por E. Cerecedo y E. Salinas-Rodríguez [1], y E. Cerecedo, A. Cantú [2].

Lo anterior, es importante, porque es ampliamente aceptado que los yacimientos sedimentarios exhalativos (SEDEX) y otros depósitos sedimentarios estratiformes ocurren en ese ambiente, Goodfellow, [3], Maynard [4], Joan Carles Melgarejo [5] mencionan que los yacimientos SEDEX ocurren en secuencias litológicas de características tectónicas muy similares a estos del Rift Molango.

Por otro lado, el área de estudio Figura 1, contiene vestigios estratigráficos y estructurales que permiten inferir una etapa de trasgresión neojurásica, según Cantú-Chapa [6], que se relaciona también con la mineralización SEDEX. A continuación, se describe la columna geológica del área de estudio que proporciona vestigios de un Rift antiguo.



Figura 1. Plano geológico de la región de Molango, Hidalgo. Este de México. GH = Gneis Huiznopala, F.H. = Formación Huayacocotla, F.T. = Formación Tepexic, F.S. = Formación Santiago, F. CH = Formación Chipoco, F.Kti. = Formación Tamaulipas Inferior. Escala gráfica incluida

Basamento de edad Grenviliana, Gneis Huiznopala [7], el cual consiste en ortogneis (granítico y gabrónico) y paragneis (calcáreo, pelítico y psamítico) que son remanentes de pilares tectónicos jurásicos.

Las rocas de posible edad paleozoica están ausentes en esta área; no obstante, hay evidencias de una secuencia de arenisca y lutita (Formación Otlamalacatla), además, de una secuencia volcanosedimentaria (Formación Tuzancoa) [8], que podrían ser de esa edad.

El Jurásico inferior:

(Formación Huayacocotla) [9] consta de tres miembros, el inferior formado por conglomerado, el miembro intermedio contiene conglomerado, arenisca y lutita. El miembro superior, consta de arenisca, lutita y en menor proporción, conglomerado, además, en esta formación yace la mineralización SEDEX de metales base; debido a la naturaleza siliciclástica del afloramiento mineralizado puede clasificarse como yacimiento SEDEX del subtipo Selwyn.

El Jurásico medio está representado por:

- Capas rojas (Formación Cahuasas) con un espesor de 0 a 300 m; en la localidad tipo tiene 2000 m de espesor y,

- Por caliza arenosa, marga y lutita de ambiente marino somero (Formación Tepéxic) con espesores de 40 a 350 m. Ambas formaciones, están en discordancia angular sobre las rocas de edad Jurásico inferior,

El Jurásico superior. Está formado por lutita, y caliza negra con lutita (Formación Santiago [6] y Formación Chipoco [8], respectivamente); estas formaciones yacen concordantemente sobre el Jurásico medio. El espesor de la Formación Santiago es de 40 a 160 m y el de la Formación Chipoco de 40 a 240 m.

El Jurásico superior – Cretácico. Está constituido por caliza negra con pedernal (Formación Pimienta) y descansa concordantemente sobre la Formación Chipoco, el espesor promedio de la Formación Pimienta es de 280 m.

La cubierta mesozoica está truncada por una superficie de erosión sobre la que se depositaron conglomerados terciarios (Grupo el Morro) seguida por una serie de derrames de lava alcalina, basáltica (Formación Tlanchinol) y finalmente, una secuencia bimodal de basaltos y riolitas de la Formación Atotonilco el Grande.

Por otro lado, en lo referente a la tectónica en el área del Rift Molango [1,2] se observan tres eventos tectónicos principales, que se describen como sigue:

1. Evento de extensión, durante el jurásico inferior que concluyo hacia el jurásico medio, originando horst y grabens de orientación NNW - SSE y S – E, se infiere que este evento es el que está directamente relacionado con el emplazamiento de la mineralización de metales base.
2. Evento compresivo, las rocas sedimentarias jurásicas cretácicas fueron plegadas durante el Cretácico superior al Eoceno superior (Orogenia Laramide), y formaron un conjunto complejo de pliegues y cabalgaduras, en esta zona es posible observar la reactivación como fallas inversas de las fallas normales jurásicas, que permiten inferir en las cercanías un horst jurásico, quizá debido a un acortamiento relativo local.
3. Evento de extensión posplócenico, evidenciado por fallas normales de rumbo NW – SE que originaron el graben Molango.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En la zona de estudio se extrajo una muestra de núcleo, en la que es posible observar la mineralogía del yacimiento filoniano con los típicos canales de conducción tipo stockwork, y en los alrededores del afloramiento una continua sección estratigráfica que permite obtener una relación preliminar de la geología, estratigrafía y tectónica del lugar para ubicar a la mineralización estudiada en una edad relativa del jurásico inferior.

Por otro lado, las muestras de material mineralizado así obtenidas, fueron estudiadas por diferentes métodos analíticos para establecer un análisis sistemático preliminar del yacimiento objeto de estudio, por lo que los esfuerzos se concentraron en los primeros cuatro metros de la principal zona mineralizada observándose en análisis mesoscópico; pirita fina diseminada y predominio de alta silicificación.

Por otro lado, la microscopia electrónica de barrido fue empleada para estudiar texturas y distribución cualitativa de los elementos en las muestras de núcleo.

Por ello las muestras para determinar la composición por medio de EDS fueron cuarteadas y finamente pulverizadas (a malla +200 o más de 35 μ m molidas con mortero de ágata, se montaron en papel de aluminio adhesivo y sin recubrimiento; posteriormente las muestras colectadas de núcleo fueron cortadas y recubiertas con oro para ser analizadas en un microscopio JEOL JSM-6300 y equipado con un detector EDS.

Entre tanto, los análisis de difracción de rayos X (XRD) en muestras de núcleo fueron preparadas pulverizando la muestra en un mortero de ágata a un tamaño de partícula aproximado de $-10\ \mu\text{m}$, luego, se compactó en un porta muestras de aluminio de aproximadamente 1 cm de diámetro, con el apoyo de un pistón de Al de 2.54 cm de longitud.

La muestra así montada; se colocó en un difractómetro Marca Inel, modelo Equinox 2000 provisto de un detector curvo operable con mezcla de gas Etano-Argón de alta pureza 99.9 %. Este tipo de análisis efectuado es de la zona mineralizada, y cuyos datos obtenidos del difractograma se compararon y evaluaron con el software de difracción Match 3.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para reconocer las características físicas de los minerales se realizó un análisis mesoscópico, además, se ubicó los minerales; rocas, alteraciones o anomalías geoquímicas y cartografió su disposición en el afloramiento para así poder relacionar tales anomalías entre diversos afloramientos.

Mineralogía

La secuencia estratigráfica en donde se extrajo el núcleo de barrenación, corresponde al jurásico inferior, y la composición de la columna estratigráfica obtenida por medio de MEB-EDS se muestra en la tabla 1, que permite inferir la existencia de dos pulsos exhalativos por la presencia de minerales de alta temperatura obtenidos también por medio de DRX y con mayor concentración de minerales exhalativos del tipo $(\text{Mg,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$, en contraste con minerales de mediana a baja temperatura que indican el final del pulso en este caso del mineral de albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Tabla 1. Composición de la columna estratigráfica obtenida por medio de MEB-EDS

Profundidad (cm)	Fe ₂ O ₃ (ppm)	MgO (ppm)	Al ₂ O ₃ (ppm)	SiO ₂ (ppm)	CaO (ppm)
-50	0.14	0.12	1.67	97.31	0.19
-75	0	0	6.18	97.45	0.07
-100	0.17	0.21	1.55	91.84	0
-125	0	0	2.82	97.89	0
-250	0	0.18	5.82	96.64	0
-275	0.18	0.24	4.23	92.55	0.05
-300	2.64	0.55	0.99	90.8	0
-325	0.29	0	1.41	97.37	0
-350	0.02	0	4.7	98.04	0.03
-375	0.11	0.11	3.33	93.96	0.05
-400	0	0	0.44	96.02	0.02
-425	0	0	2.78	98.99	0
-450	0	0.08	0.03	96.61	0.03

Por otro lado, es evidente que los minerales de hematites son amorfos a mayor profundidad como puede observarse en la Figura 2, en donde se presenta una anomalía de hematites de tipo botroidal típica de emanaciones exhalativas al que podría atribuirse el cambio en la cristalinidad de forma cúbica y tetragonal a una de tipo amorfo.

Así mismo, por medio de DRX se logró identificar la relativa abundancia de al menos 4 minerales predominantes en el yacimiento estudiado a través de toda la columna litológica.

Estos son: Cuarzo (PDF: 00-046-1045), albita (00-003-0508), carbonato de calcio (01-087-1863), óxido de aluminio (00-050-1496), y pirita (01-076-0964).

Los minerales que se observan en menor proporción son: Calcopirita (00-037-0471), Pirrotita (00-002-1241) y esfalerita (00-036-1450), en adición de pequeñas cantidades de orcelita de Co – Ni arseniato [orcelita (Ni,Fe,Cu)_{4.2} (As,S)₂].

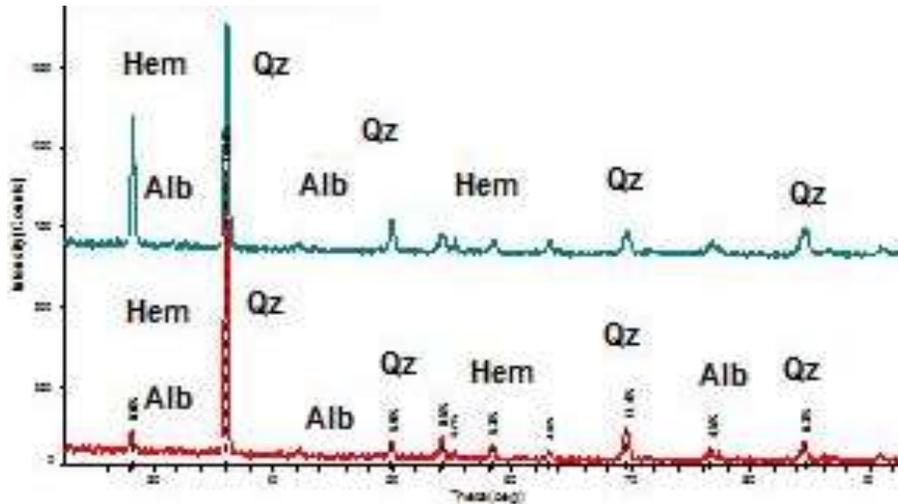


Figura 2. Obsérvese en el difractograma inferior la relativa tendencia amorfa que puede atribuirse a una anomalía de hematitas de tipo botroidal típica de emanaciones exhalativas.

Hem = Hematita, Alb = Albita, Qz = Cuarzo.

CONCLUSIONES

Las relaciones tectónicas observadas indican un evento que favoreció la mineralización de metales base durante el jurásico inferior; tal evento está representado por una fase de extensión que abarcó hasta una edad pre - oxfordiana, que afectó a la mineralización.

El área posee vestigios de un posible Rift jurásico, megaestructura que favoreció el emplazamiento de la mineralización de metales base en esa región del este de México.

Los valores de metales base en el afloramientos pueden considerarse típicos; así mismo, el afloramiento estudiado puede clasificarse como yacimiento SEDEX de metales base dentro del subtipo Selwyn.

La columna estratigráfica obtenida por medio de MEB-EDS muestra la existencia de dos pulsos exhalativos que pueden inferirse por la presencia de minerales de alta temperatura obtenidos también por medio de DRX, minerales exhalativos del tipo $(\text{Mg,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$, en contraste con minerales de menor temperatura que indican el final del pulso, del tipo de albita $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Además, el cuerpo mineralizado muestra claramente un zoneamiento mineralógico, que se refleja en los análisis de los minerales principales.

AGRADECIMIENTO: Los autores agradecen al CONACyT – Gobierno del Estado de Hidalgo, por el apoyo financiero para llevar a cabo el proyecto número 0193180 22. También, agradecemos ampliamente por el apoyo recibido a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

BIBLIOGRAFÍA

1. E. Cerecedo, E. Salinas “Guía rápida de Exploración Geológica Minera”, Editorial Académica Española, Saarbrücken, Alemania. 2013, pp. 73
2. E. Cerecedo, A. Cantú “La mineralización mesojurásica de cobre – plata en rocas sedimentarias de origen continental del subtipo cobre en el Rift Molango, Estado de Hidalgo, México. Parte I, Geología. Rev. Petroquímex. Julio – Agosto 2004, pp. 38-40
3. W. D. Goodfellow, “Geology and genesis of stratiform sediment-hosted (SEDEX) Zn-Pb-Ag sulphide deposits”, in *Kirkham et.al, eds.*, (Mineral Deposit Modeling, Geological Association of Canada, Special Paper 40), 1993, pp. 201-251.
4. B. J. Maynard, “Tectonic Subsidence Analysis in the Characterization of Sedimentary Ore Deposits: Examples From the Witwatersrand (Au), White Pine (Cu), and Molango (Mn)”. *Economic Geology* , 1993, pp. 37-50.
5. J. C. Melgarejo, “Atlas de Asociaciones Minerales en Lámina Delgada”, Ediciones Universitat de Barcelona, 1997, pp. 1075.
6. A. Cantú “Las Transgresiones en México del jurásico Medio (noroeste y sureste) Superior (centro y Norte)”, *Revista Mexicana del Petróleo*, Año XXXIV noviembre-diciembre, Núm. 342,1993, pp. 54-58.
7. M. Mendoza, M. Ramírez, E. Cerecedo “Petrografía y evolución de las rocas del Precámbrico en el Noreste del Estado de Hidalgo (Gneis Huiznopala)_Revista de avances en la investigación científica de metalurgia extractiva, materiales y geología del CIMMMYSH A.C. 2009, pp. 1-26
8. H. R. Ochoa, “Geología del Anticlinorio de Huayacocotla” Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo e Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México, ED., *II Convención Sobre la Evolución Geológica de México y Recursos Asociados: Libro-guía de las excursiones geológicas*, Excursión 1: Pachuca, Hidalgo, 1996, pp. 19-25.
9. H. K. Erben. “El Jurásico Inferior de Mexico y sus amonitas”. *Congreso Geológico Internacional Mexico*, D.F: Monografía 1956, pp. 393.
10. M. P. Okita, “Manganese Carbonate Mineralization in the Molango District, Mexico”, *Economic Geology*, Vol. 87, 1992, pp.1345-1366.

ESTRUCTURAS VOLCÁNICAS LACUSTRES EN AMAJAC, ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO CENTRAL)

Luis E. Ortiz Hernández^a, José Escamilla Casas^a, Alberto Blanco Piñón^a, Enrique Cruz Chávez^a,
Patricia Ambrocio Cruz^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
leoh44@hotmail.com

RESUMEN

En el estado de Hidalgo, en el centro de México, se tienen estructuras volcánicas formadas en un lago del Plioceno-Pleistoceno (paleolago de Amajac). Las estructuras reconocidas incluyen columnas, tubos de explosión, lavas almohadilladas y grandes esferoides y elipsoides de material volcánico que se presentan en la cima de la sucesión sedimentaria-volcánica correlacionada con la Formación Atotonilco El Grande, del Plioceno Tardío-Pleistoceno Temprano.

El espesor de la Formación Atotonilco El Grande se considera de alrededor de 550 m, en donde los primeros 350 m de la base corresponden a una secuencia clástica lacustre, con influencia volcánica, y los 200 m restantes, de la cima, corresponden a derrames de lava, donde ocurren las estructuras mencionadas.

Las lavas se presentan generalmente como derrames fisurales de 3 a 4 m de espesor, formando mesetas, en las cuáles es común encontrar columnas en el frente de los derrames, o también algunos tubos de explosión de forma de embudo.

Las lavas almohadilladas ocurren en afloramientos esporádicos de 8 m de espesor y sobreyacen a sedimentos del lago de Amajac. Las dimensiones de las almohadilladas son variables, de 10 cm de diámetro las más pequeñas, mientras que las mayores alcanzan los 20 cm. Estas almohadillas están embebidas en palagonita o en un material tobáceo muy alterado a minerales arcillosos. Las lavas contienen abundantes vesículas y por lo general, se asocian a esferoides y elipsoides de lava de alrededor de 10 m de diámetro, cuyo rasgo característico son las fracturas concéntricas. Estas estructuras puedan corresponder a mega-almohadillas o a grandes burbujas de lava, las cuáles al entrar en contacto con agua, han sido infladas por expansión del gas.

El conjunto de estructuras volcánicas atestiguan de la interacción de la lava con un tirante de agua somera del paleolago.

1. INTRODUCCIÓN

La localidad de Santa María Amajac se localiza a 35 km al norte de la ciudad de Pachuca, y a 5 km al noroeste del poblado de Atotonilco El Grande, en el estado de Hidalgo, en México central, en la confluencia de las provincias geológicas de la Faja Volcánica Transmexicana y el Cinturón Mexicano de Pliegues y Fallas [1], entre las coordenadas geográficas 20° 10' - 20° 20' N y 98° 40' - 98° 50' O (Figura 1).

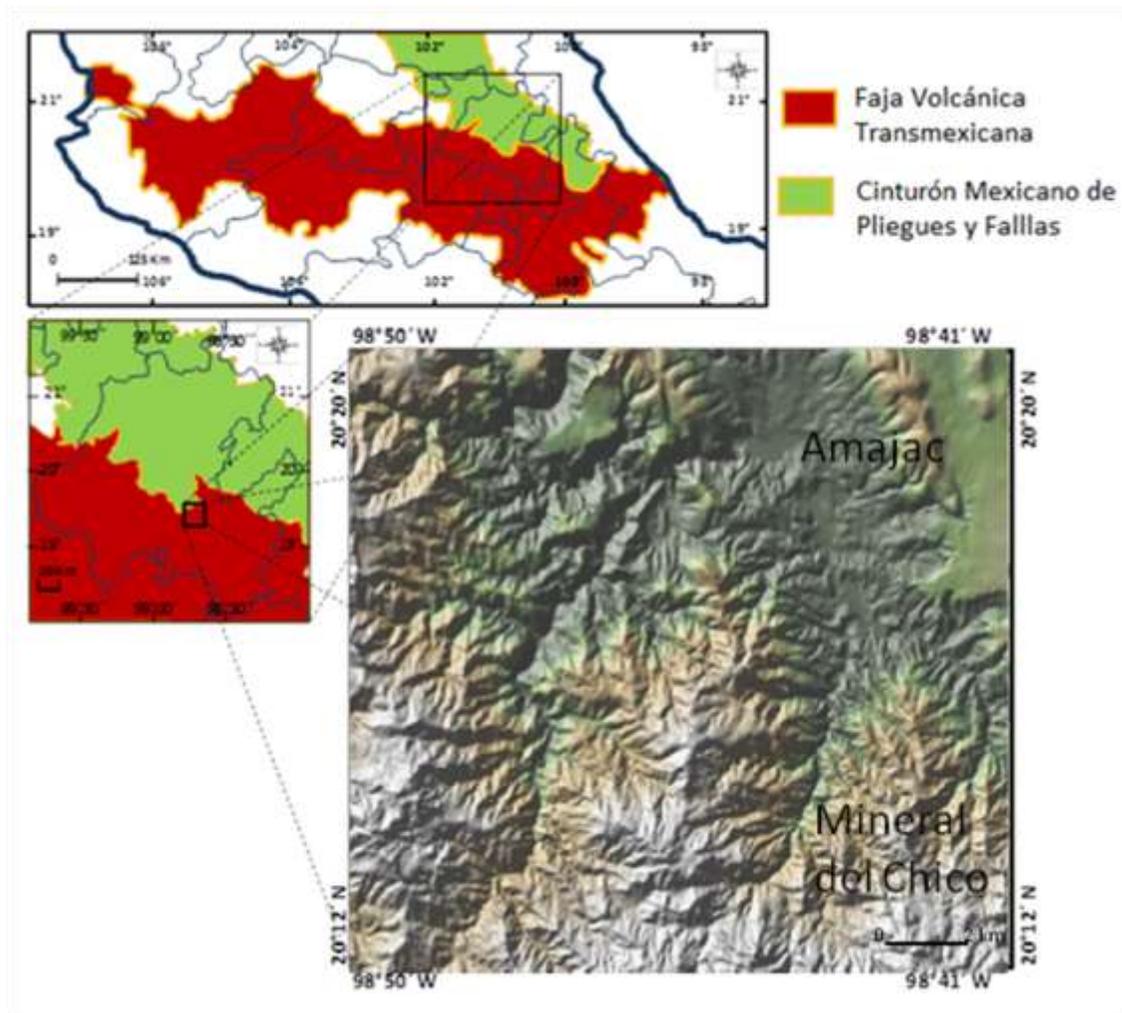


Figura 1. Mapa de localización geográfica de la región de Amajac

ESTRATIGRAFÍA

La cartografía geológica de Santa María Amajac fue realizada hace varios años [2-4]. Estos autores identificaron las diferentes litologías que afloran en la región y realizaron secciones geológicas que muestran la estructura geológica a escala 1:50,000 y 1:25,000.

Otros autores [5] interpretan la existencia de un paleolago en el cual existía fauna variada [6] y flora de clima templado subhúmedo del Plioceno (Blancano) [7] y Pleistoceno.

Cruz-López [8] establece la evolución estructural de la región de Amajac, reconociendo la presencia de fallas de orientación preferencial N-S, NE-SO y E-O.

Ninguno de estos autores, sin embargo, reportan la presencia de estructuras volcánicas que ocurren hacia la cima de la sucesión lacustre, como son tubos de explosión, lavas almohadilladas y esferoides y elipsoides.

De acuerdo a los diferentes autores, la geología del área (Figura 2) está representada por la Formación El Doctor (El Abra) del Albiano-Cenomaniano, cubierta discordantemente por las formación Méndez y Soyatal del Cretácico Superior [9] y por el conglomerado Amajac (Conglomerado El Morro) (Eoceno-Oligoceno) [2, 3], además de rocas volcánicas del Grupo Pachuca (Oligoceno-Plioceno)[10], rocas

clásticas de la Formación Atotonilco El Grande que va desde el Plioceno Tardío hasta el Pleistoceno Temprano [11] y por depósitos recientes (talud, aluvión y caliche).

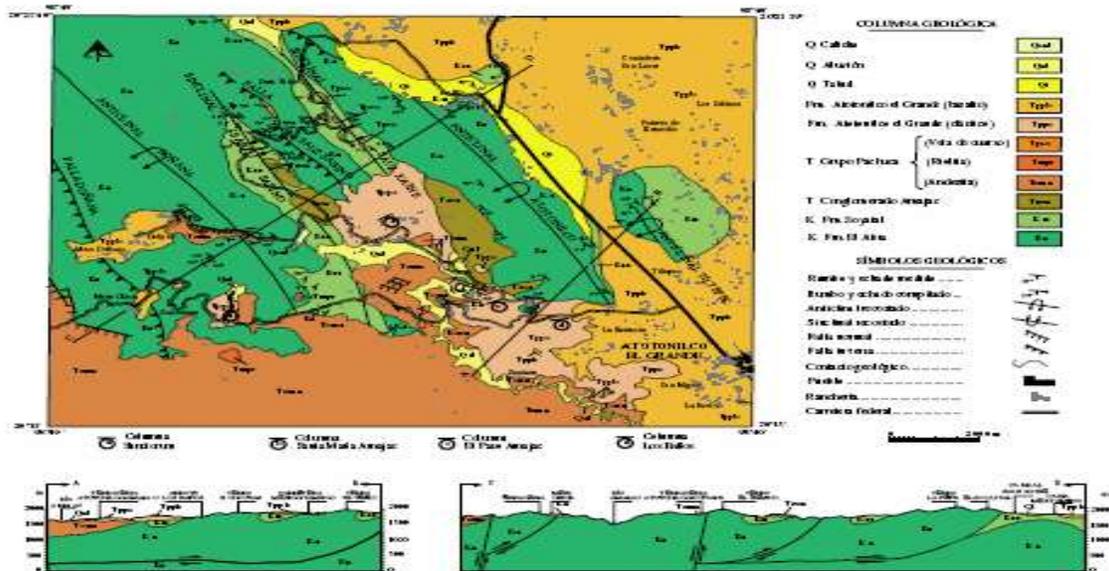


Figura 2. Mapa y secciones geológicas de Santa María Amajac [5]

La región de Santa María Amajac formaba parte en el Cretácico Inferior de la porción sudoriental de la Plataforma de Valles-San Luis Potosí, o localmente de la Plataforma de Actopan [12]. Esta fue afectada por la orogenia Laramide en el Cretácico Superior-Terciario Inferior, produciendo fallas de cabalgadura y pliegues orientados al NNE. En el Plioceno se formó un lago en el que se depositó una secuencia clástica continental [5], siendo extravasados basaltos fisurales en el Plioceno hasta el Cuaternario.

En base a las edades en microfósiles recolectados en la zona [5] y a estudios isotópicos de trazas de fisión y $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ [13], se le asigna a la Formación Atotonilco El Grande una edad de 4.2 ± 0.3 y 4.9 ± 0.01 Ma (Plioceno). Cantagrel y Robin [14], le asignan al basalto Atotonilco una edad Plioceno-Pleistoceno ($2.5\text{-}2.3$ Ma, K/Ar en roca total), mientras que Sánchez-Rojas y Osorio-Pérez [15] fecharon el basalto de Santa María Regla en 2.58 ± 0.15 (Plioceno, Plioceno-Geliaciano, K/Ar en roca total)

La Secuencia Basáltica Atotonilco se distribuye en forma de mesetas y pequeñas ventanas de erosión, como las localizadas en los poblados de Santana y Santa María Amajac, así como como la Mesa Doñana y al Sur de la Mesa Chica. Está compuesta principalmente de basalto de color gris, de forma masiva o en bloques, como los que afloran en el libramiento del poblado de Atotonilco el Grande y de forma columnar con espesores mayores a 3 m, como los que se observan a 700 m al sur del balneario de aguas termales de Santa María Amajac, sobre la carretera Atotonilco El Grande-Santa María Amajac, el cual sobreyace a la secuencia Atotonilco El Grande clástica.

El espesor de la Formación Atotonilco El Grande se considera de 550 m, medidos en una columna compuesta, en donde los primeros 350 m de la base corresponden a una secuencia clástica lacustre, con influencia volcánica, y los 200 m restantes, de la cima, corresponden a coladas de lava.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio es correspondiente a la cima de la secuencia volcánica lacustre de Amajac. Los derrames sobreyacen a sedimentos clásticos de la cima de la Formación Atotonilco El Grande.

Por lo común, las lavas se presentan como derrames fisurales formando mesetas, de 3 a 4 m de espesor, en las cuáles es común encontrar disyunción columnar en el frente de los derrames (Figura 3a), o también forman algunos tubos de explosión en forma de embudo (Figura 3b) o derrames de lava basáltica con estructuras de almohadillas (Figura 4).

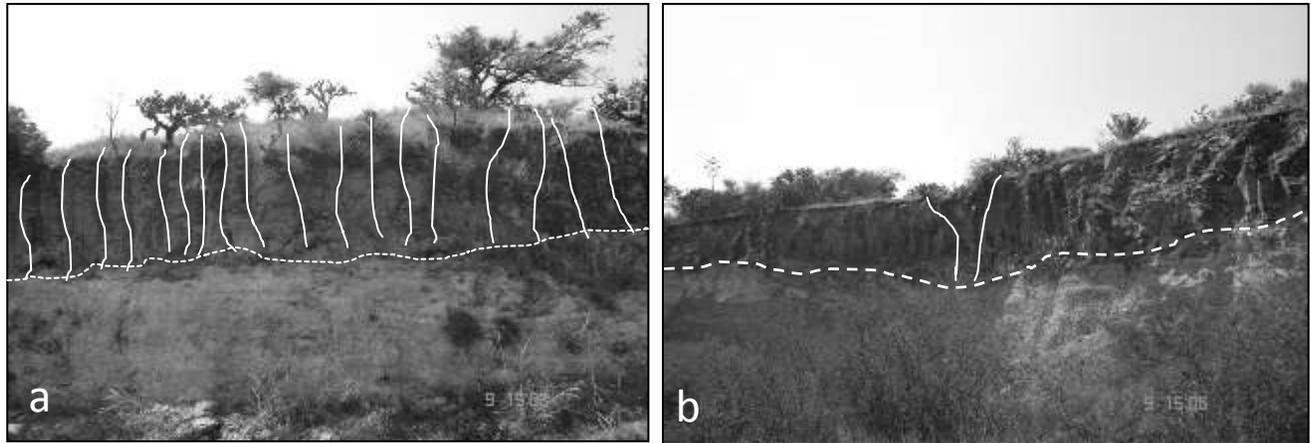


Figura 3. Frente de un derrame basáltico sobreyaciendo a sedimentos clásticos. a: Disyunción columnar y b: Tubo de explosión en forma de embudo

Las lavas almohadilladas son de dimensiones variables, siendo las más pequeñas de 10 cm de diámetro y las más grandes alcanzan 20 cm. Estas almohadillas están embebidas en palagonita o en un material tobáceo muy alterado a minerales arcillosos. Las lavas presentan una exfoliación concéntrica, contienen abundantes vesículas de 2 hasta 4 cm. Se observan por lo general muy alteradas.



Figura 4. a: Afloramiento de lavas almohadilladas sobreyaciendo a sedimentos clásticos de grano fino de la Formación Atotonilco El Grande, con desarrollo de una zona de metamorfismo oftálico de 0.50 m de espesor. b y c: Detalle de las lavas almohadilladas de tamaño centimétrico

También se reconocen grandes estructuras esferoides o elipsoides de alrededor de 10 m de diámetro, con vesículas de 2 a 4 cm de diámetro, asociadas a lavas almohadilladas y piroclastos muy alterados. El fracturamiento concéntrico, centimétrico a decimétrico y la alteración son característicos. Estas estructuras puedan corresponder a mega-almohadillas o a grandes burbujas de lava, las cuáles al entrar en contacto con el agua del paleolago, han sido infladas por expansión del gas (Figura 5 a y b)
A estos esferoides y elipsoides se asocian igualmente tubos de explosión de forma de embudo, con lascas que terminan en filo y una gran abundancia de vesículas (Figura 5c).



Figura 5. Grandes elipsoides y esferoides de alrededor de 10 m de diámetro embebidos en un material piroclástico muy alterado a minerales arcillosos. a: Estructura en forma de elipsoide y b: estructura esferoide. Ambas se asocian a c: tubos de explosión de forma de embudo y lascas que terminan en filo

CONCLUSIONES

Se reconocen diferentes estructuras volcánicas en el paleolago Plioceno-Pleistoceno de Amajac, que incluyen: a).- derrames fisurales de 3 a 4 m de espesor, que presentan b).- disyunción columnar formada por una serie de fracturas perpendiculares al flujo de la lava, que dieron lugar a una serie de columnas; c).- tubos de explosión en forma de embudo con lascas que terminan en filo y con abundantes vesículas, formadas cuando la lava fluyó sobre una superficie húmeda, que al entrar en contacto con la lava caliente, formó una gran cantidad de vapor de agua que trató de escapar rápidamente a través de conductos de la lava fluida; d).- lavas almohadilladas centimétricas formadas por enfriamiento brusco de la lava al entrar en contacto con agua y e).- estructuras esferoides y elipsoides de 10 m de diámetro, consistentes en una serie de lascas con fracturamiento concéntrico, centimétrico a decimétrico, que pueden corresponder a mega-almohadillas o a grandes burbujas de lava, las cuáles al entrar en contacto con agua, han sido infladas por expansión del gas.
El conjunto de estructuras volcánicas atestiguan de la interacción de la lava con un tirante de agua somera del paleolago

BIBLIOGRAFÍA

1. F. Ortega-Gutiérrez, L.M. Mitre-Salazar, J. Roldán-Quintana, J.J. Aranda-Gómez, D. Morán-Zenteno, S.A. Alaniz-Álvarez, Á. F. Nieto-Samaniego, "Texto explicativo de la quinta edición de la carta geológica de la República Mexicana escala 1:2'000,000": Universidad Nacional Autónoma de México, Inst. Geol. y SEMIP Consejo de Recursos Minerales, 1992, pp.74
2. F. Beltrán-Romero, P. Luna-Gómez, 1994, Estudio geológico de la región de Santa María Amajac, Municipio de Atotonilco El Grande, estado de Hidalgo. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis de Licenciatura, 1994, pp.131
3. M. J. J. De Los Santos, F. Barrios-Rodríguez, A. Miranda-Huerta, G. Sánchez-Bermeo, "Carta geológico-minera Actopan F14-D71, Hidalgo, escala 1:50,000". Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, Consejo de Recursos Minerales: Pachuca, Hgo. 1995.

4. R. Salvador-Flores, Origen sedimentológico y estratigrafía del paleolago de Amajac, Hidalgo. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ingeniería, Tesis de Licenciatura, 2001, pp. 87
5. Arellano-Gil, J., P. Velasco-De León, A. Silva-Pineda, R. Salvador-Flores, F. Beltrán-Romero, "Origen y características del paleo-lago de Amajac, Hidalgo". Rev. Mx. Cien. Geol., vol. 22, 2, 2005, pp. 199-211.
6. S. Zaragoza-Caballero, P. Velasco-De León, "Una especie nueva de *Epicauta* (coleoptera.Meloidae) del Plioceno del Estado de Hidalgo, México". Rev. Mx. Cien. Geol., Vol. 20, 2, 2003, pp. 154-159.
7. F. J. Aguilar, P. Velasco-De León, "El clima durante el Plioceno en la región de Santa María Amajac, Hidalgo, México". Bol. Soc. Botán. Méx., Vol. 71, 2002, pp. 71-81.
8. S. Cruz-López, "Caracterización geológico-estructural de la región de Santa María Amajac, estado de Hidalgo". Tesis de Maestría en Geociencias y Administración de Recursos Naturales, IPN ESIA-Unidad Ticomán. 2011, pp. 80.
9. K. Segerstrom, "Geology of south-central Hidalgo and northeastern México, Mexico". Unit. Stat. Geol. Survey, Bull. 1104-C, 1962, pp. 87-162.
10. A. R. Geyne, C. Jr. Fries, K. Segerstrom, R.F. Black, I.F. Wilson I. F., "Geology and mineral deposits of the Pachuca-Real del Monte district, State of Hidalgo, Mexico". Consejo de Recursos Naturales No Renovables, publication 5E, 1963, pp. 222
11. K. Segerstrom, "Geología del suroeste del estado de Hidalgo y del noreste del estado de México". Bol. Asoc. Mex. Geól. Petrol., Vol. 13, 3-4, 1961, pp. 147-168.
12. V. B. Carrasco, "Litofacies de la Formación El Abra en la plataforma de Actopan, Hidalgo., México". Rev. Inst. Mex. Petr., Vol. 3, 1, 1971, pp. 5-28.
13. B. J. Kowallis, C.C. Swisher, O. Carranza-Castañeda, W.E. Miller, D.G. Tingey, "Fission track and single crystal $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser-fusion ages from volcanic ash layers in fossil-bearing Pliocene sediments in central Mexico". Rev. Mx. Cien. Geol, vol. 15, 2, 1998, pp. 157-160.
14. J. M. Cantagrel, C. Robin, "K-Ar dating eastern mexican volcanic rocks-relations between the andesitic and the alkaline provinces", Jour. Volcan. Geoth. Res, Vol. 5, 1979, pp. 99-114
15. E. Sánchez-Rojas, M. Osorio-Pérez, "Geología y petrogénesis de los prismas basálticos, Santa María Regla, Hgo". Rev. Geociencia, Revista del Serv. Geol. Mex., Año 2, vol. 3, 2008, pp. 5-24.

FILAMENTOS FÓSILES EN CALIZA DE LA FORMACIÓN AGUA NUEVA Y SU RELACIÓN CON ACTIVIDAD MICROBIANA

Alberto Blanco-Piñón^a, Silvia Patricia Ambrocio Cruz^a, José Cruz Escamilla Casas^a, Enrique Cruz Chávez^a, Luis Enrique Ortiz Hernández^a, Adriana Fosado Cázares^{a,b}.

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5. Mineral de la Reforma, Hidalgo

ablanco@uaeh.edu.mx

^bInstituto Tecnológico Superior de Venustiano Carranza. Venustiano, Carranza, Puebla. Av. Tecnológico S/N. Col. El Huasteco. Villa Lázaro Cárdenas, Venustiano Carranza, Puebla.

RESUMEN

En este trabajo se documentan filamentos de origen microbiano en caliza de la Formación Agua Nueva (Cenomaniano/Turoniano: Cretácico Superior) en el área de Xilitla, San Luis Potosí, México central. Esta unidad consiste en caliza decimétrica laminada y no laminada que alterna con capas centimétricas de lutita, la cual ocasionalmente exhibe horizontes de 5 cm de espesor de bentonita verde. Los filamentos están presentes principalmente en la caliza laminada, la cual presenta una coloración gris oscuro, alto contenido de carbono orgánico ($C_{org} > 1.0$ wt%) y peces fósiles con diferentes grados de preservación. Observaciones en lámina delgada revelan la presencia de una matriz micrítica que exhibe láminas onduladas y subparalelas de color claro formadas por la aglutinación de aloquímicos de origen biogénico, así como láminas onduladas de color obscuro, que se extienden de forma continua a discontinua y subparalela al plano de estratificación. Dentro de la matriz micrítica, se observan tres tipos principales de filamentos: 1) filamentos traslúcidos con estructuras apicales y estructura lamelar interna o bien, con septación aparente, 2) filamentos rojos septados, 3) filamentos rojos no septados. De acuerdo a su estructura interna, se asigna un origen diverso a estos filamentos. Filamentos traslúcidos con ápices son similares a formas reportadas previamente para bivalvos, mientras que aquellos con septación sugieren un origen bacteriano. Filamentos rojos septados y no septados presentan morfologías muy similares a estructuras filamentosas reportadas para diversos tipos de algas protistas. Algunos filamentos se encuentran embebidos en las láminas oscuras siguiendo el mismo arreglo ondulatorio de las mismas, lo que sugiere que estos organismos pudieron estar involucrados en la producción de la materia orgánica presente en la caliza laminada de la Formación Agua Nueva, además de otras fuentes que aportaron materia orgánica en suspensión y disuelta.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, es conocido que diferentes tipos de microorganismos, especialmente bacterias, son capaces de imprimir nuevas características físicas en sedimentos de diferentes ambientes continentales y marinos [19]. En ambientes marinos, existen diversos tipos de microorganismos que están relacionados con la formación de estructuras sedimentarias, entre los ejemplos más conocidos se encuentran cianobacterias, bacterias sulfato reductoras [22] y algas rojas microscópicas [23], las cuales ocasionalmente quedan preservadas como filamentos. Hoy en día, el registro de actividad microbiana

en la formación de rocas calcáreas también está ampliamente documentado [11] tanto en capas del Precámbrico [3, 12, 13, 14, 24] como del Fanerozoico [2, 7, 10, 11, 23].

En México, existen pocos trabajos que reportan bioformas microscópicas fósiles ligadas a bacterias o a algas microscópicas en caliza. Duque *et al.* reportan microsferoides de origen bacteriano (cianobacterias) en rocas de la Formación Indidura (Coahuila); Blanco *et al.* [5] y Ángeles-Trigueros *et al.* [1] describen de manera preliminar estructuras bacterianas en piritita sedimentaria de la Formación Agua Nueva en Xilitla, San Luis Potosí, México. En el presente trabajo se documentan y se describen estructuras filamentosas posiblemente de origen bacteriano y/o algal en capas de la Formación Agua Nueva (Cenomaniano/Turoniano: Cretácico Superior) que permita reconocer la colonización de estos microorganismos en el sedimento durante la acumulación de los carbonatos de esta unidad litoestratigráfica [8, 9].

El municipio de Xilitla (N 21°20' y 21°25', W 99°00' y 99°10') se encuentra en el sureste de San Luis Potosí, México. En esta localidad la Formación Agua Nueva consiste en caliza laminada gris oscura de espesor decimétrico (10cm–50cm), intercalaciones de lutita café-anaranjado a café-amarillento de espesor centimétrico (2cm–8cm) y capas intermitentes de entre 2cm y 4cm de espesor de bentonita verde. Algunas capas de caliza presentan laminación primaria fina a escala milimétrica (1–2mm), bandas de pedernal negro de aproximadamente 5 cm de espesor y lentes de piritita sedimentaria. Blanco *et al.* [4, 18] reportan en las calizas de esta unidad valores de carbono orgánico superiores al 2% (ocasionalmente hasta 8%) lo que indica un alto contenido de materia orgánica. Los filamentos aquí reportados, provienen de capas de caliza laminada con contenidos altos de materia orgánica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los filamentos en la caliza de la Formación Agua Nueva fueron observados a través de láminas delgadas bajo microscopio petrográfico de luz transmitida estándar marca Olympus BX41, en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH). Éstos fueron agrupados de acuerdo a características morfológicas y texturales tales como color, presencia y o ausencia de estructuras internas tales como lamelas y septación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tres tipos de filamentos fueron observados de la caliza laminada de la Formación Agua Nueva en la localidad de Xilitla, San Luis Potosí. Cada tipo de filamento se describe a continuación.

Filamentos con coloración blanquecina-traslucida (Figura 1): Este tipo de filamentos consiste en estructuras de color blanquecino-traslucido. Éstos se disponen de forma paralela a subparalela al plano de estratificación y presentan longitudes que varían de 125 μm a 1 mm. Su espesor no excede las 10 μm . Presentan morfologías rectas a ligeramente curvadas o irregulares. Ocasionalmente, este tipo de filamentos exhiben una estructura en forma de un ápice triangular. La mayoría de estos filamentos no presentan estructura interna aparente, sin embargo, algunas formas tienen un arreglo de tipo lamelar que es consistente por lo reportado por Scholle y Ulmer-Scholle [20], para filamentos de origen metazoario (bivalvos). Un aspecto que refuerza esta hipótesis es la presencia de filamentos que se desprenden de cuerpos calcáreos mayores (posiblemente bivalvos), tal como lo reporta Negra *et al.* [16] para rocas del Cenomaniano/Turoniano de Túnez. Por último, y menos común, algunos filamentos presentan divisiones internas dispuestas de forma perpendicular al filamento muy similares a los septos presentes en filamentos de origen bacterial, lo que sugiere que este tipo de filamentos podría tener un origen procariote más que metazoario.

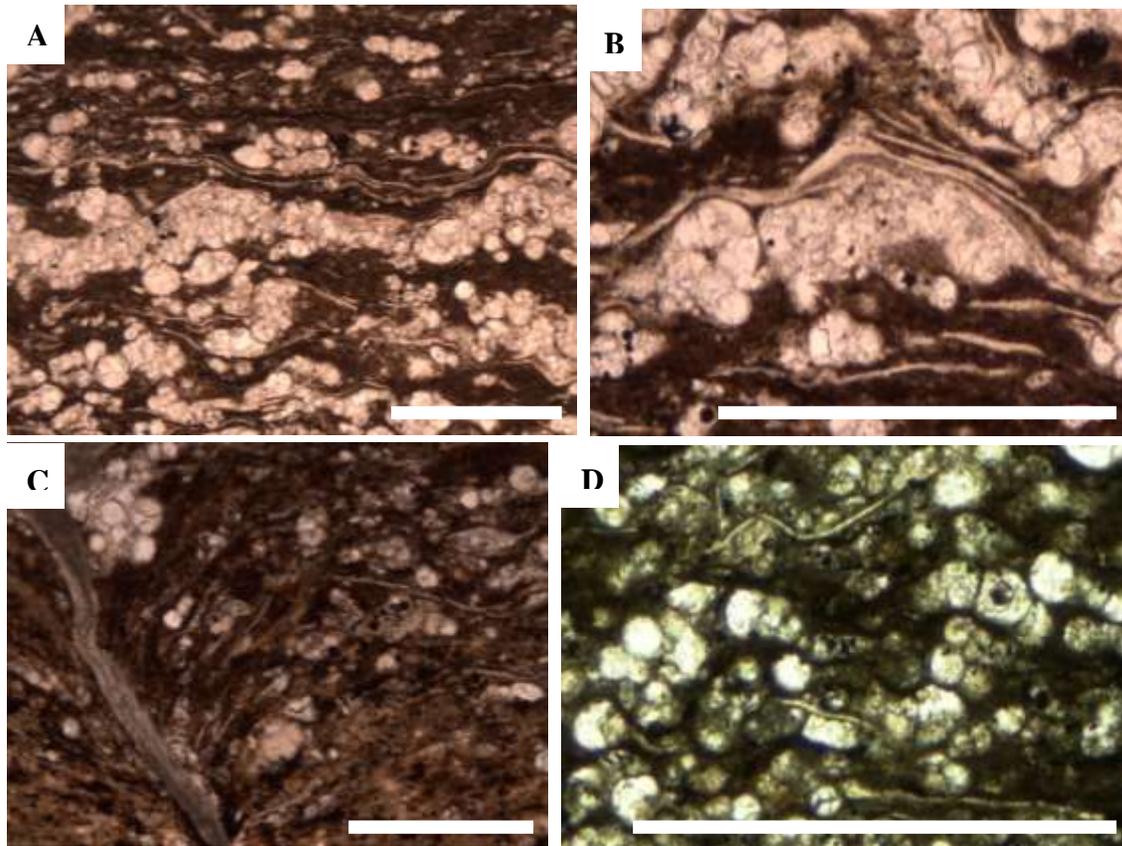


Figura 1. Filamentos translúcidos. A) Vista general. B) Estructuras con ápice. C) Formas que se desprenden de estructura calcárea mayor. D) Filamentos con estructura interna de tipo lamelar. Barra de escala= 0.5mm

Filamentos rojos septados. (Figura 2): Este grupo consiste en filamentos de color rojo que presentan una división interna en pequeños segmentos, también conocida como septación. Éstos se extienden de forma paralela o subparalela al plano de estratificación. Su tamaño varía entre 500 μm y 1 mm de longitud y presentan morfologías que varían de recta y ligeramente curvada a irregular. La mayoría de estas bioformas presentan una septación de tipo no indentada, es decir, los septos están divididos entre sí por una línea visible que recorre el ancho total de cada septo; los septos pueden ser de forma rectangular a cuadrangular. Por otra parte, algunas formas presentan septación indentada, exhibiendo septos de forma ovalada o redondeada unidos entre sí por una parte de sus extremos. Tanto en los filamentos no indentados como indentados, se observan dos tipos de septación la cual varía desde homogénea, la cual refiere a una equidad en el tamaño de cada septo, así como heterogénea, la cual alude a que el tamaño de los septos dentro del filamento no es igual. Actualmente, diferentes tipos de algas (Rhodophyta o algas rojas, Chlorophyta, o algas verdes y Phaeophyta o algas cafés, entre otras) pueden presentar filamentos con septación similar a la observada en las bioestructuras de Xilitla, aunque debido a la ausencia de características distintivas es difícil asignar a estos filamentos a un grupo microbiano determinado.

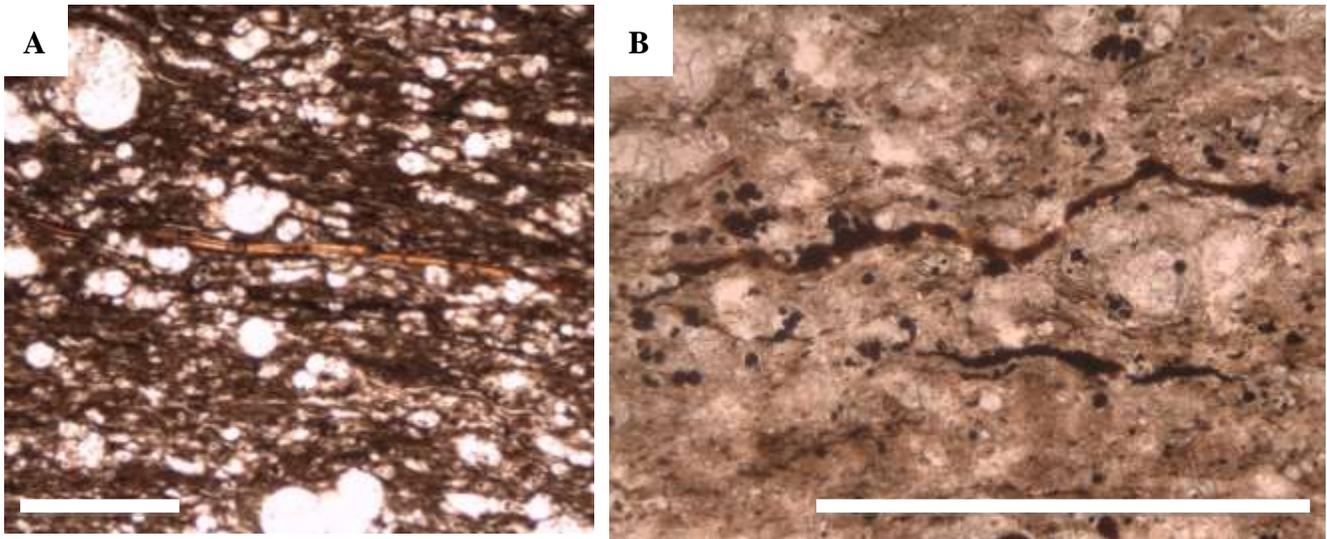


Figura 2. Filamentos rojos septados. A) Septación no indentada. B) Septación indentada. Barra de escala 0.5mm

Filamentos de color rojo aparentemente no septados o septación poco notoria. (Figura 3): Este tipo de filamentos de color rojo no septados se extienden de una forma paralela o subparalela al plano de estratificación, con longitudes que varían de 900 μm y de 2.2 mm de longitud, no excediendo las 40 μm de espesor. Estos se presentan principalmente de una forma recta, ligeramente curvado a irregular y que pueden presentar dos tipos de bordes, ya sean en forma de ápice o redondeados. De acuerdo con Konhauser [15], la ausencia aparente de septos puede ser explicada por la presencia de una envoltura o funda que puede cubrir al filamento original ocultando total o parcialmente la septación. En algunos especímenes, se han observado divisiones internas muy poco conspicua en una magnificación de 40X, lo que sugiere que la septación está presente y es parcialmente ocultada por la posible presencia de dichas fundas o envoltura

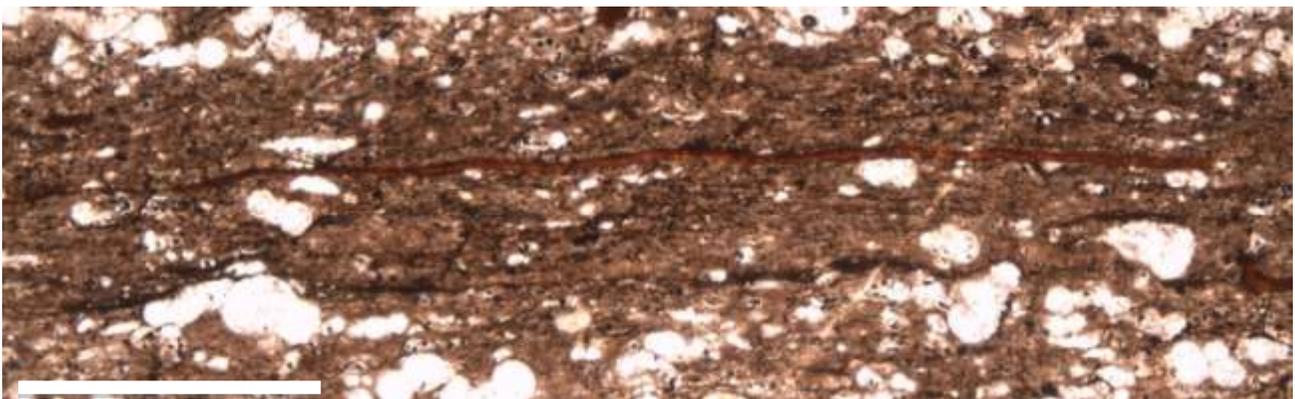


Figura 3. Filamento no septados, sobre laminas de material orgánica Barra de escala 0.5mm

Finalmente, algunos filamentos septados y no septados se encuentran embebidos no sólo en la matriz micrítica como la mayoría, sino que también se les puede observar embebidos en bandas o láminas de color oscuro a rojizo, lo que contrasta claramente a la matriz encajonante. Sur et al., [21] sugiere que dichas láminas (que ocasionalmente se aglutinan en bandas) podrían representar materia orgánica. Schieber [19], y Pacton et al. [17] y Bontognali et al. [6] sugieren que este tipo de láminas y bandas onduladas de materia orgánica con filamentos en su interior podrían representar evidencias de colonización de carpetas bacterianas en el sedimento.

CONCLUSIONES

La abundancia de varios tipos de filamentos microscópicos en la caliza de la Formación Agua Nueva en la localidad de Xilitla, estado de San Luis Potosí, sugiere la presencia de microorganismos de naturaleza algal y posiblemente bacteriana en la columna de agua durante la acumulación de esta unidad. Además, la ocurrencia de láminas onduladas ricas en materia orgánica, algunas con filamentos en su interior, sugiere que estos microorganismos constituyeron una fuente importante de materia orgánica, al menos como consecuencia de sus actividades metabólicas, o incluso durante su descomposición tras su muerte. Por lo tanto, la materia orgánica previamente reportada en la caliza laminada de la Formación Agua Nueva en Xilitla, podría, además de provenir de materia suspendida o disuelta en la columna de agua, tener un origen microbiano.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. A. Ángeles-Trigueros, A. Blanco-Piñón, J. Hernández-Ávila, F. J. Zavala-Díaz de la Serna, "Bioformas microscópicas en piritita sedimentaria y sus implicaciones astrobiológicas", VIII Reunión de la Sociedad Mexicana de Astrobiología: Cuernavaca, Mor., México, Sociedad Mexicana de Astrobiología y Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2012, pp. 59-62.
2. G. Arp, A. Reimer, J. Reitner, 2001, "Photosynthesis-induced biofilm calcification and calcium concentrations in Phanerozoic oceans", *Science*, new series, Vol. 292, 5522, pp.1701-1704.
3. S. M. Awramik, "Ancient stromatolites and microbial mats", in *Microbial Mats: Stromatolites* (Alan R. Liss Inc., New York, NY, 1984) pp. 1-22
4. A. Blanco-Piñón, F. J.-M. R. Maurrasse, A. Rojas-León, F. Duque-Botero, "Cyanobacteria/Foraminifera Association from Anoxic/Dysoxic Beds of the Agua Nueva Formation (Upper Cretaceous - Cenomanian/Turonian) at Xilitla, San Luis Potosi, Central Mexico", *Eos Trans of the Amer. Geophys. Union, The meeting of the Americas: Fort Lauderdale, Fl, USA, vol. 89, 23, Jt. Assem. Suppl., 2008, Abstract pp. 24, A-04.*
5. A. Blanco, F. J. Zavala, J. Hernández-Ávila, F. Maurrasse, F. Duque-Botero, M. Ramírez-Cardona, Microbial preservation in sedimentary pyrite from Cretaceous organic matter-rich carbonate mudstone: a preliminary report: Lunar and Planetary Sci Conference, 2010, pp. 2487.
6. T. R. R. Bontognali, A. L. Sessions, A. C. Alwood, W. W. Fischer, J. P. Grotzonger, R. E. Summons, J. M. Eiler, J. M., "Sulfur isotopes of organic matter preserved in 3.45-billion-year-old stromatolites reveal microbial metabolism", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 109, 38, 2012, pp. 15146-15151.
7. S. Bose, H. S. Chafetz, "Morphology and distribution of MISS: a comparison between modern siliciclastic and carbonate settings", in *Microbial mats in siliciclastic depositional systems through time* (Society for Sedimentary Geology, Tulsa, 2011), pp. 3-14.

8. F. Duque-Botero, "Paleoenvironmental implications of the Indidura Formation (Cenomanian/Turonian), Northeastern Mexico: a high resolution stratigraphic study", Miami-Dade, Florida, U.S.A., Florida Internacional University, tesis doctoral, 2006, pp. 172.
9. F. Duque-Botero, F., J-M. R. Maurrasse, "Cyanobacterial productivity, variations in the organic carbón, and facies of the Indidura Formation (Cenomanian-Turonian), Northeastern Mexico" *J. Iberian Geol.* Vol. 31, 1, 2005, pp. 85-98.
10. Q. Feng, Y. M. Gong, R. Riding, "Mid-late Devonian calcified marine algae and cyanobacteria, South China", *J. Paleont.*, Vol. 84, 2, 2010, pp. 569-587.
11. R. L. Folk, H.S. Chafetz, "Bacterially induced microscale and nanoscale carbonate precipitates", In *Microbial Sediments* (Springer, Berlin, 2000), pp. 40-49.
12. J. Kaźmierzak, W. Alterman, "Neoarchean mineralization by benthic cyanobacteria", *Science* Vol. 298, 2002, pp. 2351
13. J. Kaźmierzak, M. Coleman, M. Gruszczynski, S. Kempe, "Cyanobacterial key to the génesis of micritic and peloidal limestone in ancient seas" *Acta Paleont. Pol.*, Vol. 41, 1996, pp. 319-338.
14. J. Kaźmierzak, S. Kempe, W. Alterman, "Microbial origin of Precambrian carbonates: lessons from modern analogues" in *The Precambrian Earth: Tempos and Events, Developments in Precambrian Geology* (Elsevier, Amsterdam, 2004), pp. 545-564.
15. K. Konhauser, "*Introduction to Geomicrobiology*" (Blackwell Publishing, Oxford, 2007), pp. 425.
16. M. H. Negra, M. F. Zagrarni, A. Hanini, "The filament event near the Cenomanian-Turonian boundary in Tunisia: filament origin and environmental signification" *Bul. Soc. Géol. de France*, Vol. 182, 6, 2011, pp. 507-519.
17. M. Pacton, G. E. Gorin, N., Fiet, "Unraveling the origin of ultralaminae in sedimentary organic matter: the contribution of bacteria and photosynthetic organisms", *J. Sedimen. Res.*, Vol 78, 2008, pp. 654-667.
18. A. Rojas-León, A. Blanco-Piñón, F. J-M., R. Maurrasse, J. Hernández-Ávila, "Contenido de materia orgánica en los sedimentos de la Formación Agua Nueva. (Cenomaniano/Turoniano) en Xilitla, San Luis Potosí y su relación con el OAE2": *Actas Inageq*, Vol.18, 2008, pp. 55-57
19. J. Schieber, "Microbial mats in terrigenous clastics: the challenge of identification in the rock record", *Palaios*, Vol. 14, 1999, pp. 3-12.
20. A. P. Scholle, D. S. Ulmer-Scholle, "*A color guide to the petrography of carbonate rocks: grains, textures, porosity, diagénesis*", (American Association of Petroleum Geologist Publications, Tulsa, 2003) pp. 457.
21. S. Sur, J. Schieber, S. Barnerjee, "Petrographic observations suggestive of microbial mats from Rampur Shale and Bijaigarh Shale, Vindhyan basin India", *J. Earth Syst. Sci.*, Vol. 115,1, 2006, pp. 61-66.
22. D. J. Tang, X-Y., Shi, G. Jiang, X. Q. Wang, "Morphological association of microbially induced sedimentary structures (MISS) as a paleoenvironmental indicator: an example from the proterozoic succession of the southern North China Platform" in *Microbial mats in siliciclastic depositional systems through time* (Society of Sedimentary Geology, Tulsa, 2011), pp. 3-14.
23. M. E. Tucker, V. P. Wright, in *Carbonate sedimentology* (Blackwell Science, Cambridge, 1990), pp. 482.
24. M. R. Walter, J. Bauld, D. J. Des Marais, J. W. Schopf, "A general comparison of microbial mats and microbial stromatolites: Bringing the gap between the modern and the fossils", in *The Proterozoic Biosphere: an interdisciplinary study*, (Cambridge University Press, New York, NY, 1992) pp. 335-338.

TÓPICO III:

**SÍNTESIS DE CERÁMICOS,
COMPÓSITOS Y APLICACIONES**

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CANTIDAD DE Ni SOBRE LA ACTIVIDAD EN HIDRODESULFURACIÓN DE CATALIZADORES Ni-Mo SOPORTADOS EN MgO-TiO₂

Carlos López Lozano, Acela López Benítez, Alfredo Guevara Lara

Área Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
guevaraa@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La actividad de los catalizadores de hidrodeshulfuración depende de la formación de las fases activas NiMoS. Lo que requiere que el Ni y el Mo interactúen durante la preparación del catalizador desde la solución, la impregnación, la calcinación y la sulfuración. Sin embargo, el uso de nuevos soportes tales como los de MgO-TiO₂ pueden evitar la interacción entre el Ni y el Mo, ya que el Ni interactúa fuertemente con el MgO formando la espinela NiMgO. Por lo que se espera que la adición de TiO₂ modifique la superficie del MgO para evitar la interacción Ni-MgO y favorecer la dispersión y actividad de las especies activas NiMoS.

En orden de conocer si el Ni interactúa con el soporte o con el Mo durante la impregnación y calcinación de los catalizadores, en este trabajo presentamos la estrategia de aumentar la cantidad de Ni: esta permitirá apreciar si el Ni interactúa con el Mo y el efecto del Mg sobre los precursores de Mo formados después de una impregnación en medio básico (pH 9) y en medio neutro (pH 7). Los resultados obtenidos por medio de espectroscopías Raman y de Reflectancia difusa UV-Vis, mostraron que durante la impregnación, se forman las especies Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ en los sólidos sintetizados a pH= 7 y 9. Sin embargo, después de la calcinación se forma la especie Ni/MgO en ambos sólidos, preparados a pH= 7 y 9, la cual es más evidente cuando la concentración de Ni es mayor.

1. INTRODUCCIÓN

El contenido de azufre en los combustibles usados por los automóviles ha causado problemas de contaminación ambiental, debido a esto en muchos países se han implementado normas para disminuir el contenido de azufre en estos combustibles a 50 ppm en México y a 10 ppm en los países desarrollados. En un inventario de emisiones de gases reportado por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) se muestra un total de 1 170 175 toneladas de SO₂ al año en la zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), de las cuales 12 316 fueron producidas por la industria y 157 849 toneladas por el uso de los combustibles. Por lo cual, es necesario disminuir la cantidad de azufre en la gasolina. En México, la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece un contenido máximo de azufre de 50 ppm de S para las gasolinas en la ZMVM. En la tabla 1.1 se muestran los límites máximos de azufre en las gasolinas [1]. El proceso de hidrodeshulfuración utiliza generalmente catalizadores comerciales sulfurados de CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ que reducen los niveles de azufre en los combustibles, llegando a niveles entre 300-500 ppm de S en el diesel y las gasolinas. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador, así como el diseño del reactor y del proceso. Las fracciones con más alto punto de ebullición que se encuentran mezcladas con la gasolina y el diesel contienen

principalmente compuestos con anillos tiofénicos, benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos que son muy refractarios a los procesos de remoción de S [2].

Tabla 1. Límites máximos de azufre en las gasolinas

PRODUCTO	CONTENIDO DE AZUFRE (ppm S EN PESO)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2006:80
Gasolina MAGNA	Enero 2006:500 Octubre 2008:80 (ZMVM, ZMG,ZMM) Enero 2009:80 resto del país
PEMEX DIESEL	Enero 2006:500 Enero 2007: 15(ZMVM, ZMG,ZMM) Enero 2009: 15 resto del país
Diesel agrícola y marítimo	5000
Diesel industrial	500
Turbosina	3000
Gasóleo Doméstico	500
Gas LP	140

Un soporte es una sustancia sobre la que se dispersan las fases activas para obtener mayor actividad al aumentar su superficie o bien mejorar la resistencia mecánica del catalizador. En algunos casos el soporte puede contribuir a la actividad catalítica dependiendo de la reacción y de las condiciones de reacción. El TiO_2 se utiliza como soporte cuando este posee la fase anatasa [3]. En ésta fase el TiO_2 tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, y la reducción catalítica selectiva de óxido nítrico. Por otro lado, el MgO es fácil de adquirir y de bajo costo económico, tiene carácter básico y un punto isoeléctrico de 12. Este se ha utilizado como soporte en catalizadores MoO_3/MgO en la purificación de CO_2 ; el NiO/MgO en la oxidación de metanol, y el CoO/MgO en la oxidación de butano y en la descomposición de N_2O . Gran parte del MgO se prepara por descomposición de sales de magnesio como $Mg(OH)_2$, que produce una baja área superficial, esta desventaja puede eliminarse por el método de preparación sol-gel [4]. Por este procedimiento se han obtenido soportes que presentan partículas de tamaño pequeño, pureza y áreas superficiales grandes además de una alta homogeneidad. Los óxidos mixtos de metales de transición corresponden a un grupo de materiales con diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas e interfaciales a las de los óxidos simples que los conforman [5]. Por ejemplo, estos óxidos mixtos tienen diferentes propiedades ácidas o básicas a las de los óxidos puros, y actualmente se usan como soportes de catalizadores para sustituir sustancias líquidas ácidas y básicas. Una ventaja de los óxidos mixtos es que al modificar la concentración de las partes que los conforman se pueden controlar sus propiedades ácidas y básicas. En el sistema $MgO-SiO_2$, la basicidad depende del contenido de MgO . En el sistema TiO_2-SiO_2 , la sustitución de iones de titanio por iones de silicio deriva en el aumento de la acidez. En los soportes de óxidos $Al_2O_3-SiO_2$, su comportamiento ácido es debido a la concentración máxima de 13% de aluminio en el sistema. En los sólidos de ZrO_2-SiO_2 , el zirconio se dispersa en la superficie de silica y le confiere características básicas al sistema. Por lo tanto, la segregación del óxido y la sustitución del catión son los principales factores que determinan las propiedades ácidas y básicas de los sistemas. Cuando predomina la segregación, los óxidos

conservan sus propiedades catalíticas originales; en cambio, cuando sobresale la sustitución del catión, éste determinará las propiedades catalíticas.

Por lo que, los óxidos mixtos de MgO-TiO₂ muestran un comportamiento básico, esta basicidad es atribuida a la sustitución de iones de titanio por iones de magnesio, esto deforma la estructura cristalina del MgO en la que se encuentran y se producen cargas electrónicas desbalanceadas [6].

La mezcla de MgO y TiO₂ modifica sus texturas originales, las cuales dependen de la relación entre las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos precursores. Cuando dos alcóxidos son gelificados juntos, la relación hidrólisis/condensación se verá modificada, por lo tanto, se espera que al mezclar alcóxidos de magnesio y titanio se produzcan sólidos con tamaño de partícula, porosidad y área superficial específica diferentes a las de los óxidos puros [7].

Para alcanzar el estándar de 50 ppm de azufre en diesel y gasolinas se propone la modificación de los catalizadores comerciales para el desarrollo de nuevos materiales que promuevan una mejor actividad catalítica. En este trabajo presentamos un estudio del efecto de la adición del TiO₂ al soporte MgO sobre los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂. Para lo cual se prepararon con soluciones a pH= 7 y 9, con una relación molar Ni/Ni+Mo= 0.3, 0.4 y 0.5.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El método sol-gel ha contribuido al avance en la preparación de catalizadores soportados en óxidos mediante el mejoramiento de las características morfológicas como el volumen y el tamaño de poro, combinando con la habilidad de formar materiales con elevada área superficial a bajas temperaturas.

El soporte de MgO-TiO₂ con concentraciones de 95% mol de MgO y 5% mol de TiO₂ se preparó por el método de sol-gel a partir de alcóxidos de magnesio y de titanio disueltos isopropanol. El sólido se obtuvo por evaporación del agua y los solventes por evaporación y agitación lenta. El sólido seco se molió en un mortero y se colocó en un crisol de alúmina para posteriormente tratarlo térmicamente a 120°C durante 4 horas y calcinarlo a 550°C durante 4 horas. El sólido obtenido se caracterizó por fisiorción de N₂, los resultados se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2. Resumen de resultados de fisiorción de N₂

	Soporte MgO-TiO₂
Área superficial	173 m ² /g
Volumen de poro	0.37 cm ³ /g
Diámetro de poro	7.74 cm ³ /g

Con la finalidad de obtener catalizadores con 14 % peso de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo) =0.3, 0.4 y 0.5, los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂ • 6H₂O y de heptamolibdato de amonio tetra hidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄• 4H₂O. La impregnación se realizó con una disolución de las sales precursoras a pH=7 y con una disolución con el pH ajustado a 9 con NH₄OH 0.01M. Los sólidos impregnados se dejaron reposar por 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se secaron a 120°C durante 4 horas. Finalmente, los sólidos se calcinaron a 400°C por 4 horas. Los catalizadores

obtenidos son nombrados 0.3NiMo/MgTiO_2 , 0.4NiMo/MgTiO_2 y 0.5NiMo/MgTiO_2 para los catalizadores con $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3, 0.4$ y 0.5 , respectivamente. Los catalizadores secos comienzan con S-, mientras que los calcinados con C-.

La adsorción de N_2 a 77°K de los sólidos se realizó con un equipo Micrometrics ASAP 2020, temperatura del nitrógeno líquido (-197.57°C), se pesaron aproximadamente 0.1 g de soporte, que se desgasificó a 30mmHg y 300°C por 4h . A partir de la isoterma de adsorción se estimó el área superficial por el método de Brunauer Emmet y Teller (BET), el tamaño de poro por el método NJH y el volumen de poro al punto máximo de la isoterma.

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer equipado con láser Nd: YAG (1064 nm) y detector InGaAs. El barrido de las muestras se realizó con una potencia láser $40\text{-}300$ mW entre $1200\text{-}100$ cm^{-1} .

Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos de un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150nm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se utilizó el estándar Spectralon-SRS-99-10 (Reflectancia del 99%). Los resultados son mostrados con la aplicación de la función de Kubelka Munk ($f(R_\infty)$) a los valores de reflectancia (R_∞).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis) de los catalizadores impregnados a pH=9

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis permite obtener información de la simetría local de los iones de molibdeno y de níquel. Las especies de Ni, Mo, Ti y Mg se estudiaron después de la impregnación y secado a 120°C (S- 0.3NiMo/MgTiO_2 pH=9, S- 0.4NiMo/MgTiO_2 pH=9 y S- 0.5NiMo/MgTiO_2 pH=9) y después de la calcinación a 400°C (C- 0.3NiMo/MgTiO_2 pH=9, C- 0.4NiMo/MgTiO_2 pH=9 y C- 0.5NiMo/MgTiO_2 pH=9).

La figura 1 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores secos impregnados a pH=9. El soporte de MgOTiO_2 presenta una banda a 240 nm asociada a la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{2+}$. Esta banda se conserva después de la impregnación y el secado en todos los catalizadores. Además, los catalizadores muestran una banda a 444 nm asociada a la formación de Ni^{2+} con simetría local octaédrica (Oh) distorsionada (dis). También se observan dos bandas a 680 y 760 nm, las cuales se asocian a $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y a $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh dis})$, respectivamente.

Los catalizadores con concentraciones de Ni mayores, es decir, el S- 0.4NiMo/MgOTiO_2 y el S- 0.5NiMo/MgOTiO_2 muestran una banda a 380 nm asociada a la espinela Ni-Mg. Esto indica que, en estos catalizadores secos, además de una interacción Ni-Mo, el Ni se encuentra interactuando con el soporte. El catalizador 0.3NiMo/MgTiO_2 es el único de esta serie que no presenta la espinela Ni-Mg, lo que indica una adecuada interacción Ni-Mo.

La figura 2 muestra que la banda del soporte a 240 nm se conserva después de la calcinación. Las bandas de $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh})$ y $\text{Ni}^{2+}(\text{Oh dis})$ también se conservan después de la calcinación. Sin embargo, se observan bandas a 310 nm características de Mo^{6+} .

La comparación con los espectros de los catalizadores secos, Figura 1, muestra diferencias en la banda a 380 nm de la espinela. Esta banda es de mayor intensidad en los catalizadores calcinados que en la de

los catalizadores secos. Esto indica que después de la calcinación, en todos los catalizadores se favorece la interacción Ni-Mg.

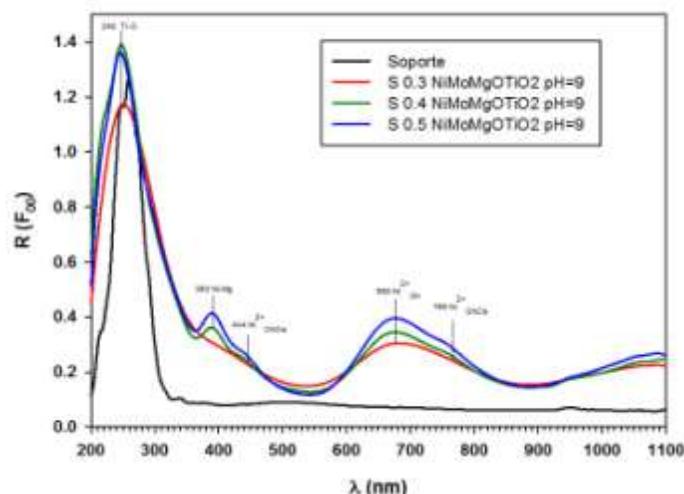


Figura 1. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=9, secos a 120°C. El Ni²⁺(Oh) indica una interacción Ni-Mo

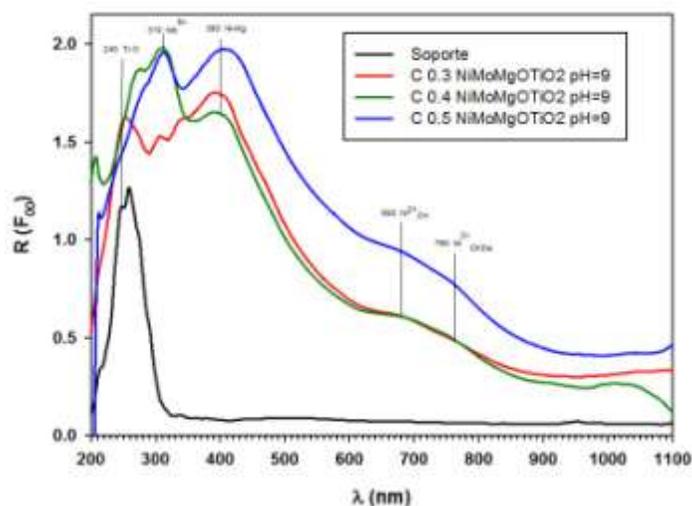


Figura 2. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=9, calcinados a 400°C

3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Vis) de los catalizadores impregnados a pH=7.

La Figura 3 muestra los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores secos impregnados a pH=7. Los catalizadores S-0.3NiMo/MgTiO₂, S-0.4NiMo/MgOTiO₂ y S-0.5NiMo/MgOTiO₂ impregnados a pH=7 muestran las mismas bandas que sus homólogos impregnados a pH=9 (Figura 1). Sin embargo, la

banda a 380 nm de la espinela Ni-Mg es de mayor intensidad en los catalizadores impregnados a pH=7. Esto sugiere que la formación de la espinela se favorece a este pH.

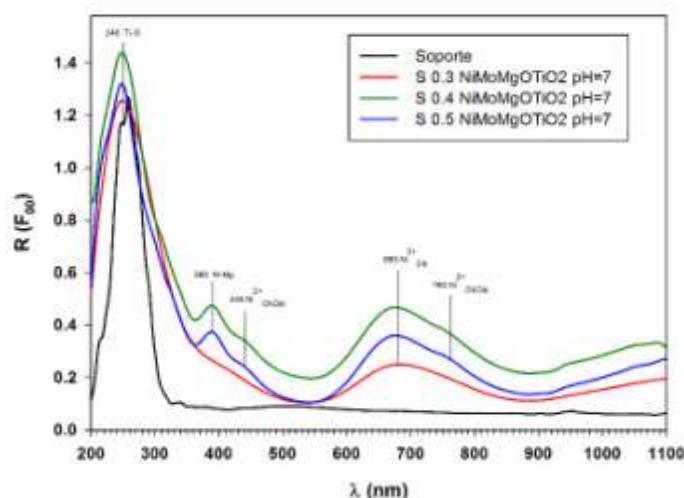


Figura 3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=7, secos a 120°C

La Figura 4 muestra que las bandas de los catalizadores secos se conservan después de la calcinación. Sin embargo, la banda a 380 nm de la espinela es de mayor intensidad en los catalizadores calcinados.

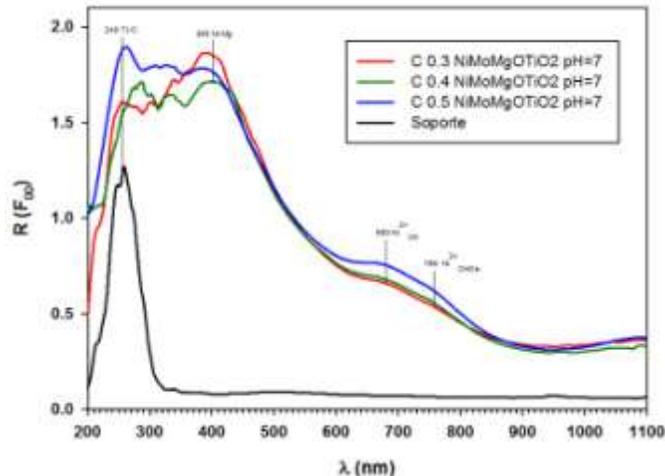


Figura 4. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=7, calcinados a 400°C.

Los espectros de RD-UV-Vis permiten distinguir únicamente la simetría del ion níquel. Con la finalidad de identificar las especies de Mo presentes en los catalizadores, a continuación se presentan los espectros Raman de los catalizadores soportados en MgTiO₂.

3.3 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman permite obtener información detallada acerca de la estructura molecular de los óxidos superficiales. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibracional único que es asociado a su estructura. Los resultados de espectroscopía Raman muestran únicamente los espectros de los catalizadores secos debido a que las bandas de los catalizadores calcinados no se observan. Esto puede explicarse debido a que después de la calcinación el enlace Ni-Mo es tan fuerte que no muestra vibración de sus enlaces.

La Figura 5 muestra los espectros de los catalizadores 0.3, 0.4 y 0.5 NiMo/Mg-TiO₂ impregnados a pH=9, secos a 120°C. Los sólidos S-0.3NiMo/MgO-TiO₂, S-0.4NiMo/MgO-TiO₂ y S-0.5NiMo/MgO-TiO₂ presentan dos bandas a 320 cm⁻¹ y 910 cm⁻¹, características de MoO₄²⁻. Los catalizadores muestran además, una banda a 1040 cm⁻¹ característica del ión nitrato, proveniente del precursor utilizado para su síntesis.

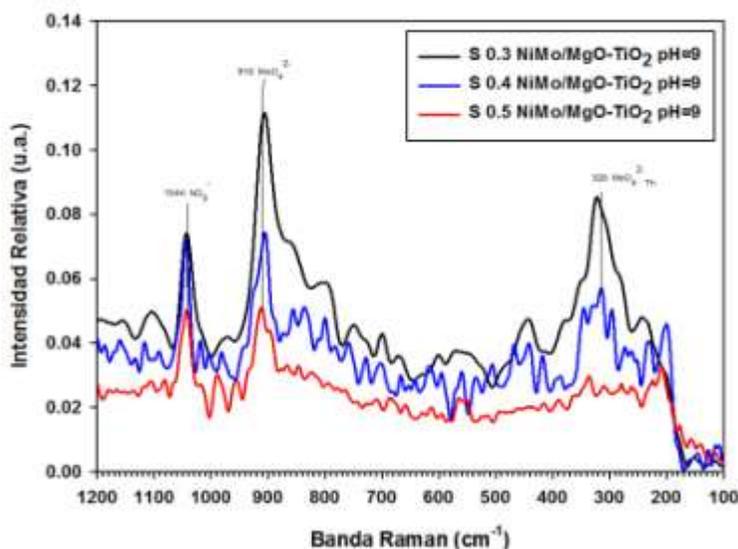


Figura 5. Espectros Raman de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO₂, 0.4NiMo/MgOTiO₂ y 0.5NiMo/MgTiO₂, impregnados a pH=9, secos a 120°C.

La figura 6 muestra los espectros de los catalizadores impregnados a pH=7. Sin embargo, se observan únicamente las bandas características de MoO₄²⁻ a 320 y 910 cm⁻¹.

La solución a pH 9 contiene la especie Ni²⁺(Td)/MoO₄²⁻ mientras que la solución a pH 7 contiene principalmente Ni²⁺(Oh)/Mo₇O₂₄⁶⁻. En los espectros Raman de los catalizadores impregnados a pH 7 y pH 9 se observa que la especie predominante es el MoO₄²⁻, esto sugiere que el soporte descompone la especie de Mo₇O₂₄⁶⁻ a MoO₄²⁻ durante la impregnación, lo que sugiere a su vez que el soporte MgOTiO₂ posee un carácter básico. En el caso del Ni, el catalizador con una relación de Ni/(Ni+Mo) = 0.3 no se presenta la banda correspondiente a la espinela, esta se presenta a relaciones de 0.4 y 0.5. La formación de esta última, pone en duda la interacción Ni-Mo que es el objetivo de este trabajo.

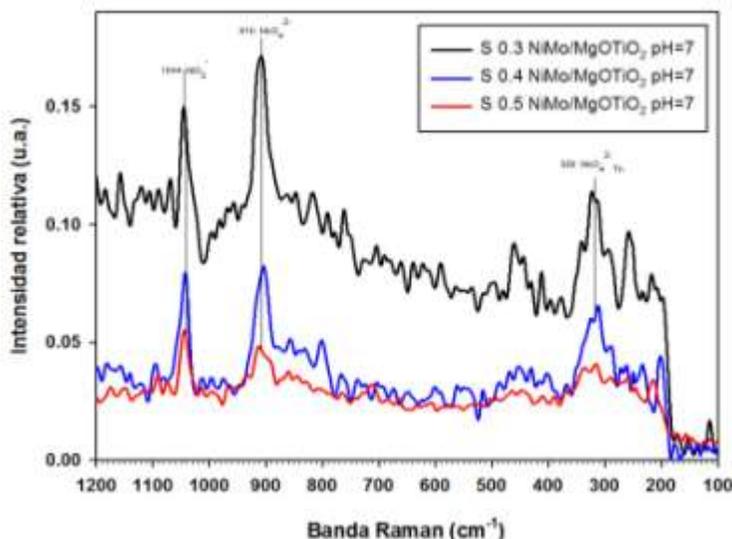


Figura 6. Espectros Raman de los catalizadores 0.3NiMo/MgOTiO_2 , 0.4NiMo/MgOTiO_2 y 0.5NiMo/MgOTiO_2 , impregnados a $\text{pH}=7$, secos a 120°C

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un estudio del efecto del soporte MgO-TiO_2 sobre las especies de Ni y Mo depositadas. Además se estudió las interacciones entre el soporte y las especies de Ni y Mo durante la impregnación y la calcinación.

El soporte presentó un carácter básico que domina la distribución de las especies de Ni y Mo durante la impregnación a $\text{pH } 7$ y $\text{pH } 9$, ya que se observaron solo las especies de $\text{Ni}^{2+}(\text{Td})/\text{MoO}_4^{2-}$. El aumento en la concentración de la cantidad de Ni forma la espínela NiMgO .

La calcinación tiene un efecto importante sobre las especies de Mo, los espectros Raman de las muestras calcinadas no muestran las bandas Raman que se observan en las muestras secas. Esto sugiere que la interacción Ni-Mo es fuerte. La adición de más Ni muestra una clara formación de la espínela de NiMgO , la cual no se desea ya que esta no permite la interacción Ni-Mo. Este estudio sugiere que el TiO_2 no afecta las propiedades de dispersión del MgO , pero si aumenta la estabilidad y el área superficial del MgO .

BIBLIOGRAFÍA

1. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario oficial de la federación, publicado el 30 de enero de 2006, 64.
2. V. Babich, J. A. Mouljin, Fuel Proces Techn, 61, 1999.
3. M. Shneider, A. Beiker, Catal. Today, 35, 1997, pp. 339.
4. Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, J. Catal., 207, 2002, pp. 361.
5. N. A. Vante, "Electroquímica y electrocatálisis", Vol 1^a, de *e-libro.net*, Buenos Aires, 2003, pp. 142.
6. Y. B. Lee, H. C. Park, J. Mat. Science, 33, 1998, pp. 4321.
7. S. Matsuda, A. Kato, Appl. Catalysis, 23, 1983, pp. 149.

NUEVOS CATALIZADORES NiO-MoO₃/Al₂O₃-MnO PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE DIBENZOTIOFENO

Acela López Benítez, A. Guevara Lara, C.A. Galán Vidal, R. Tapia Benavides

Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma,
Hidalgo.
albenitez@hotmail.com

RESUMEN

La obtención de combustibles con ultrabajo contenido de azufre requiere de nuevos catalizadores más activos. Existen tres maneras de mejorar la actividad de los catalizadores: 1) Con el desarrollo de nuevos soportes, 2) mejorar las fases activas NiMoS y 3) el uso de nuevas fases activas como carburos, nitruros o fosfuros. Los carburos o nitruros son propensos a resulfurarse en condiciones de reacción, y en consecuencia generan una baja actividad. Los fosfuros son muy activos y estables durante la reacción pero la emisión de PH₃ después de la transformación de los precursores fosfatos o fosfuros, se convierte en un problema grave.

Las fases NiMoS están tradicionalmente formadas por MoS₂ o WS₂ promovidos por Ni o Co y soportadas sobre γ -Al₂O₃. La promoción por Ni o Co puede perderse por una interacción con el soporte. Por lo que, para controlar el efecto promotor se han buscado nuevos soportes que permitan una interacción óptima Ni-Mo-soporte que favorezca la formación de las fases NiMoS y eviten la formación de especies como el NiS_x, el MoS₂ y el NiMoOS_x.

Los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃, ZrO₂-Al₂O₃ han sido usados con este propósito, pero la acidez de estos soportes tiene un efecto negativo ya que favorecen la presencia de moléculas nitrogenadas y la formación de coque. Una solución a este problema consiste en utilizar óxidos mixtos formados de Al₂O₃ y un óxido básico. En este trabajo presentamos un estudio detallado desde la solución y del efecto del Mn sobre los polimolibdatos formados después de una impregnación en medio básico y del Ni sobre soportes de MnO-Al₂O₃ con 1 y 5 % mol de MnO. Los resultados de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis y Raman mostraron que el Mn permite una alta dispersión de Mo como MoO₄²⁻ y al Ni con simetría local octaédrica, pero también se observó la formación de una espinela de NiMnO. En la literatura no se han reportado el uso de óxidos de Mn en la hidrodesulfuración, solo ha sido reportado como catalizador másico soportado NiMnMo/Al₂O₃, en donde se reporta para una ultra-hidrodesulfuración. En este trabajo los resultados cinéticos de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno muestran que el Mn es un agente favorable al soporte que permite una mayor actividad que el catalizador industrial.

1. INTRODUCCIÓN

El aumento del número de automóviles circulando ha llevado a un aumento en el consumo de combustibles y en consecuencia a la contaminación del aire. La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) muestra en su inventario Nacional de Emisiones en México un total de 2.9 millones de toneladas de óxidos de azufre (SO_x), correspondiente al 17% de los contaminantes emitidos en México [1]. Con la finalidad de disminuir las emisiones y aumentar la calidad del aire se

han emitido normas cada vez más exigentes. La norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 regula los contaminantes emitidos y establece las concentraciones promedio y máximas permitidas de azufre en diésel y gasolina. La Tabla I. muestra un resumen de esta norma.

Tabla I. Contenido de azufre en combustibles según la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005 [2]

Producto	Contenido de azufre (ppm de S en peso)
Gasolina PREMIUM	Octubre 2006: 30 promedio, 80 máximo (ZMVM, ZMG, ZMM)
Gasolina MAGNA	Enero 2009: 30 promedio, 80 máximo (todo el país)
PEMEX Diesel (Industrial)	Enero 2009: 15 máximo (todo el país)
Diesel agrícola y marítimo	5000 máximo
Turbosina	3000 máximo
Gasóleo doméstico	500 máximo
Gas LP	140 máximo

Las estimaciones para controlar el problema de contaminación del aire sugieren que las concentraciones de azufre en los combustibles deben disminuir a 10 ppm de S o menos en los próximos años [3]. La gasolina y diésel son purificados mediante el hidrotreamiento que aumenta la pureza y calidad de los combustibles con diferentes procesos tales como: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalación (HDM), en donde se eliminan principalmente azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales, respectivamente. Este trabajo se centra en la hidrodesulfuración que es el proceso que disminuye la concentración de azufre en diésel y gasolinas.

La hidrodesulfuración se realiza en un reactor de lecho fijo cargado con un catalizador, generalmente, sulfuros de cobalto-molibdeno (CoMo) o de níquel-molibdeno (NiMo) soportados en alúmina γ -Al₂O₃, las condiciones de operación de este proceso son presión: 3-2 MPa y temperatura > 350 °C, con un flujo de una mezcla de gas H₂S/H₂. La eficiencia del proceso de hidrodesulfuración también depende de la naturaleza de los compuestos organoazufrados contenidos en los combustibles. Este proceso solo permite disminuir la concentración a 500-1000 ppm de S en gasolina y diésel [4], por lo que no se satisfacen los estándares de azufre demandados, Tabla I.1. Lo anterior indica que el proceso de hidrodesulfuración debe ser mejorado para eliminar los compuestos azufrados totalmente. La mejora puede ser usando reactores más grandes, presiones y temperaturas más elevadas usando el mismo catalizador o bien buscar catalizadores más activos y selectivos a las condiciones de operación actuales. En este trabajo se busca aumentar la actividad de los catalizadores de NiMo por medio de nuevos soportes.

La formación de la fase activa Ni-Mo-S depende de las propiedades físicas y químicas del soporte, el cual debe estabilizar los óxidos de Ni y Mo en fases dispersas, sin la formación de fases inertes, y debe favorecer la formación de la fase sulfuro (fase activa) dispersa. Además, el soporte debe presentar una textura porosa adecuada para las cargas de combustible, una resistencia mecánica y térmica en condiciones de reacción, y debe facilitar los intercambios térmicos. Los soportes utilizados en HDS, generalmente, son alúmina, sílica-alúmina, sílica, zeolitas y TiO₂-Al₂O₃ con áreas superficiales entre 100 y 300 m²/g [4]. La alúmina (γ -Al₂O₃) tiene propiedades texturales y mecánicas adecuadas para un

soporte de HDS. Posee la capacidad de mantener las fases de metal activo dispersas. Razón por la cual es el soporte más usado en procesos de HDT [4]. Sin embargo, la alúmina interacciona con los átomos de Ni o Co de la fase activa, formando cúmulos de NiAl_2O_4 o CoAl_2O_4 , lo que disminuye la actividad catalítica. Debido a esto, se pretende aprovechar las ventajas que tiene la alúmina como soporte modificándola con óxidos de manganeso.

La curva en forma de volcán de Chianelli, figura 1, representa la actividad en la HDS de DBT de diferentes sulfuros de metales de transición. El sulfuro de manganeso es de los menos activos de los metales de transición [6].

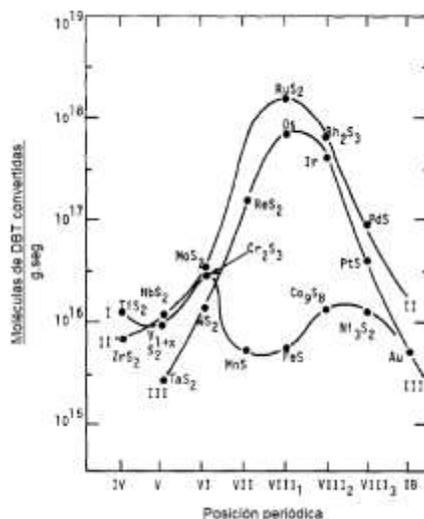


Figura 1. Hidrodesulfuración de DBT por gramo de catalizador a 400°C utilizando diferentes metales de transición

Por otro lado, Gil-Llambias [7] reportó que el Mn no promueve al disulfuro de molibdeno en la HDS de DBT como lo haría en Ni o el Co. El concepto de efecto sinérgico entre el promotor (Ni) y el sulfuro de molibdeno, se refiere a que la actividad catalítica de ambos elementos en el mismo sistema es mayor que la suma de la actividad de cada uno de estos por separado [9]. En este trabajo lo proponemos como soporte, ya que el empleo de óxido de manganeso como soporte de catalizador no ha sido reportado en la literatura. El manganeso ha sido empleado por Ho [8] para sintetizar catalizadores máxicos NiMnMo soportados en Al_2O_3 . En este catalizador se observa un gran efecto del Mn en la hidrodesulfuración de compuestos azufrados de tipo alquil-dibenzotiofenos. Por lo que, el óxido de Mn no es ni buen catalizador ni buen promotor en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Algunas cuestiones sobre la naturaleza activa del manganeso aún no ha podido explicarse. Sin embargo, el estado de oxidación del manganeso presente en los óxidos de Mn, podría ayudar a entender su comportamiento [12]. Lo anterior implica un gran interés de estudiar el efecto del Mn sobre la actividad de los catalizadores de NiMo soportados en Al_2O_3 . A pesar de estos resultados, se consideró que el MnO podría funcionar como un soporte que promueva el efecto sinérgico del Ni sobre el MoS_2 en procesos de hidrodesulfuración.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de los soportes de MnO-Al₂O₃

Los soportes se sintetizaron a partir de dos métodos de preparación diferentes: 1) alúmina recubierta con MnO y 2) óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃. Los soportes sintetizados con alúmina recubierta son nombrados como sigue: RMn1 es el soporte de Al₂O₃ recubierto con 1% mol de MnO y RMn5 es el soporte recubierto con 5% mol de MnO. Los soportes OMn1 y OMn5 son sintetizados a partir de óxidos mixtos con 1 y 5% mol de MnO, respectivamente.

2.1.1. Síntesis de los soportes RMn1 y RMn5

Síntesis de Al₂O₃ 100%: El isopropóxido de aluminio se disolvió en 1-propanol. Cuando la mezcla fue homogénea, se realizó una hidrólisis con agua desionizada hasta obtener un gel que se secó a 100°C durante 12 h y se calcinó a 600°C durante 4 h.

Síntesis de la alúmina recubierta con MnO: La alúmina 100% se recubrió con una solución de alcóxido de manganeso en propanol y posteriormente se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 550°C durante 4 h. Estos sólidos son nombrados RMn1 y RMn5, respectivamente.

2.1.2. Síntesis de los soportes OMn1 y OMn5

Los óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ se prepararon por el método sol-gel a partir de alcóxidos de aluminio y de manganeso. Estos alcóxidos se disolvieron en propanol, cuando la solución fue homogénea se realizó una hidrólisis con agua desionizada hasta obtener un gel que se secó a 120°C durante 12 h y se calcinó a 550°C durante 4 h. Estos sólidos con 1 y 5 % mol de MnO son nombrados OMn1 y OMn5, respectivamente.

2.2. Preparación de catalizadores NiMo/MnO-Al₂O₃

Con la finalidad de obtener catalizadores con 14% p/p de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo)=0.3, los soportes RMn1, RMn5, OMn1 y OMn5 se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂•6H₂O y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O. La impregnación se realizó con una disolución de las sales precursoras a pH=7 y con una disolución con el pH ajustado a 9 con NH₄OH 0.01M. Los catalizadores se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente, posteriormente se secaron a 120°C por 12 h y finalmente se calcinaron a 400°C durante 4 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas del catalizador NiMo utilizado como referencia

Un estudio cinético de hidrodesulfuración de gasolina o diésel se complica debido a que es difícil caracterizar la concentración de estos compuestos azufrados y sus respectivos productos generados. Después de una hidrodesulfuración severa de varios gasóleos, los compuestos sulfurados restantes son los dibenzotiofenos, el 4,6-DMDBT y los más refractarios del tipo naftobenzotiofenos [5]. Por lo que, el dibenzotiofeno y el 4,6-DMDBT pueden usarse como moléculas representativas de hidrodesulfuración y de hidrodesulfuración profunda, respectivamente.

La Tabla 1.1 resume los resultados de la velocidad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a 300°C del catalizador en estado sulfuro utilizado como referencia. El catalizador no presenta fenómenos de difusión ya que las energías de activación son mayores a 5 Kcal/mol.

Tabla 1.1. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, catalizador de referencia

CATALIZADOR DE REFERENCIA						
	Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)	rE-7	(mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
	Catalizador industrial	24	BIF: 95 CHB: 5		12	16

La selectividad indica que la vía de reacción favorecida es la desulfuración directa, al presentar como producto principal al bifenilo (BIF). La selectividad hacia ciclohexilbenceno (CHB) es mínima en comparación con la del bifenilo.

3.2. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=9

Los catalizadores NiMo/RMn1 y NiMo/RMn5 impregnados a pH=9 son más activos que el catalizador industrial, Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=9

ALÚMINA RECUBIERTA							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	r E ⁻⁷ (mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
9	NiMo/RMn1-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mn (II, III, IV) NiMnO	40	BIF: 97 CHB: 3	13	16
	NiMo/RMn5-C	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II, III) NiMnO	49	BIF:94 CHB:6	14	11

Los catalizadores NiMo/RMn1 y NiMo/RMn5 muestran una velocidad de reacción similar debido a que los dos presentan la formación de la espinela NiMnO. La presencia de la espinela indica que existe una interacción Ni-soporte mayor que una interacción Ni-Mo, por lo que las velocidades de reacción son bajas comparada con el catalizador de referencia.

El catalizador NiMo/RMn1 presenta como especies precursoras de las fases activas a Mo₇O₂₄⁶⁻/Ni²⁺(Oh). Mientras que, el catalizador NiMo/RMn5 presenta las especies Mo₈O₂₆⁴⁻/Ni²⁺(Oh). El bifenilo es el producto principal de los dos catalizadores, por lo que el Mn favorece la desulfuración directa.

3.3. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=7

El catalizador NiMo/RMn1-C es más activo que el catalizador industrial, Tabla 1.3. Sin embargo, el catalizador NiMo/RMn1-C es el más activo de los catalizadores soportados en alúmina recubierta. Aunque en este catalizador el Mn se encuentra como una mezcla de Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺, esta actividad puede explicarse debido a que es el único catalizador de la serie que no presenta la formación de la espinela NiMnO.

La ausencia de la espinela permite concluir que el Ni presente en el catalizador interactúa con el Mo y no con el soporte, favoreciendo así la formación de las fases activas NiMoS. Las especies precursoras de las fases activas para el catalizador NiMo/RMn1 son MoO₄²⁻/Ni²⁺(Oh).

Tabla 1.3. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=7

ALÚMINA RECUBIERTA							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	r E -7 (mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
7	NiMo/RMn1-C	MoO ₄ ²⁻	Mn (II, III,IV)	35	BIF: 97 CHB: 3	18	19
	NiMo/RMn5-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ , Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II, III) NiMnO	27	BIF:98 CHB:2	14	17

La actividad del catalizador NiMo/RMn5 disminuye con respecto al catalizador NiMo/RMn1, esto se debe a la presencia de la espinela NiMnO. El catalizador NiMo/RMn5 presenta una mezcla de especies precursoras como Mo₇O₂₄⁶⁻/Ni²⁺(Oh) y Mo₈O₂₆⁴⁻/Ni²⁺(Oh). El bifenilo es el producto principal de reacción, favoreciendo la vía de desulfuración directa.

3.4. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en OMn1 y OMn5 impregnados a pH=9

El catalizador NiMo/OMn1-C impregnado a pH=9 es más del doble de activo que el catalizador industrial, Tabla 1.4. Esta actividad se puede asociar a una buena interacción Ni-Mo y el Mn se encuentra estable como Mn²⁺. Este catalizador presenta la menor energía de activación de toda la serie.

Tabla 1.4. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C, P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en OMn1 y OMn5 impregnados a pH=9

ÓXIDO MIXTO							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	rE-7 (mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
9	NiMo/OMn1-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mn (II)	51	BIF: 95 CHB: 5	26	12
	NiMo/OMn5-C	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Mn (II, III) NiMnO	29	BIF:98 CHB:2	15	21

El catalizador NiMo/OMn5-C pH=9 es más activo que el catalizador industrial. Sin embargo, es menos activo que el NiMo/Al₂O₃-comercial y el NiMo/Al₂O₃-Solgel. Esto se debe a una interacción Ni-Soporte, lo que disminuye la formación de fases NiMoS.

3.5. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores NiMo soportados en OMn1 y OMn5 impregnados a pH=7

Los catalizadores impregnados a pH=7 son menos activos que sus homólogos impregnados a pH=9, Tabla 1.5.

A pesar de que los catalizadores no presentan una interacción Ni-Soporte, su actividad es menor debido a que los dos catalizadores impregnados a pH=7 presentan la formación de Mo₈O₂₆⁴⁻. Esta especie es difícil de sulfurar y de reaccionar porque el Mo se encuentra completamente coordinado.

Tabla 1.5. Velocidades de reacción en la HDS de DBT a 300°C y P=30 bar, de los catalizadores NiMo soportados en RMn1 y RMn5 impregnados a pH=7

ÓXIDO MIXTO							
pH	Catalizador	Especie de Mo	Especie de Mn	Conversión (%)	Selectividad (%)	r E -7 (mol /s g cat)	Ea (Kcal/mol)
7	NiMo/OMn1-C	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II)	31	BIF: 97 CHB: 3	16	14
	NiMo/OMn5-C	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	Mn (II, III) NiMnO	37	BIF:97 CHB:3	19	21

CONCLUSIONES

La adición de MnO a la Al₂O₃ por los métodos de sol-gel y de impregnación permite obtener soportes adecuados para la hidrodesulfuración. La diferencia de actividades en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno puede asociarse a la espinela NiMnO, ya que todos los catalizadores presentaron polioxometalatos de Ni²⁺_{oh}/Mo₇O₂₄⁶⁻ y Ni²⁺_{oh}/MoO₄²⁻, pero el catalizador más activo no presentó la espinela. La formación de la espinela de NiMnO se puede asociar al estado de oxidación del Mn, ya que el Mn³⁺ forma la espinela NiMnO y evita la interacción Ni-Mo. El catalizador NiMo/OMn1 impregnado a pH=9 más activo de la serie presentó principalmente el estado de oxidación Mn²⁺ y este no permite la formación de la espinela. El óxido de manganeso no es un buen catalizador ni un buen promotor en la HDS. Sin embargo, es un promisorio soporte para la preparación de catalizadores más activos y selectivos que el catalizador industrial de referencia.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Flores, C.E. Rodríguez, V.E. Solares. Informe de la situación del medio ambiente en México. Compendio de estadísticas ambientales. México, D.F. SEMARNAT. (2008), pp. 197.
2. Norma Oficial Mexicana NOM-O86-SEMARNAT-SCFI-2005. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Diario Oficial de la Federación. 30 de enero de 2006.
3. T.C. Ho, Catal. Today. 98 (2004), pp. 3-18.
4. H. Topsøe, B.J. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysis: Science and Technology. 11^a, Ed. Springer, Alemania, (1996), pp. 1.
5. H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, Fuel Process. Technol. 61(1999), pp. 5-41.
6. T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, J. Catal. 67 (1981), pp. 430-445.
7. M. Villaroel, P. Baeza, N. Escalona, J. Ojeda, B. Delmon, F.J. Gil-Llambías, Appl. Cat. A: Gen. 345 (2008), pp. 152-157.
8. T.C. Ho, Catal. Today. 130 (2008), pp. 206-220.
9. H. Topsoe, B. Hinnemann, J.K. Norskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, Catal. Today. 107-108 (2005), pp. 12-22.
10. N. Stamis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, Appl. Cat. A. 325 (2007), pp. 322-327.
11. F. Kapteijn, L. Singoredjo, M. Van Driel, A. Andreini, J.A. Moulijn, G. Ramis, G. Busca, J. Catal. 150 (1994), pp. 105-116.
12. W. Sjoerd, E.K. Poels, A. Bliet, J. Phys. Chem. 101 (1997), pp. 309-316.

ECO-MATERIAL A BASE DE RESIDUOS: COMPORTAMIENTO FÍSICO Y MECÁNICO

Adriana Rojas-León^a, A. M. Bolarín-Miró^b, E. M. Otazo-Sánchez^a, F. Prieto-García^a, F. Fuentes Talavera^c, A. D. Román-Gutiérrez^{*a}

^aÁrea Académica de Química, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
Adriana_electron@hotmail.com, elenamariaotazo@gmail.com, prietog@uaeh.edu.mx,
aroman@uaeh.edu.mx

^bÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
anabolarin@msn.com

^cDepartamento de Madera, Celulosa y Papel, UDG, Guadalajara, México
ffuentes@dmcyp.cucei.udg.mx

RESUMEN

La paja de cebada, es un residuo que se usa como alimento animal, sin embargo, solo una pequeña proporción tiene este fin, el resto se ha convertido en un problema ambiental debido a las grandes cantidades que se generan cada año. Por otro lado, el polietileno de alta densidad es de los plásticos con más presencia en los vertederos municipales principalmente por los diversos usos que se le ha dado. Con el fin de seguir con el concepto de desarrollo sostenible, en este estudio, ambos residuos se usaron como materia prima en la fabricación de tableros de partículas, dando así una alternativa de disposición final. El objetivo de esta investigación fue caracterizar las propiedades físicas y mecánicas del material elaborado por medio de la normatividad alemana DIN. Un diseño experimental 2³ se realizó para conocer las combinaciones posibles con las variables, tamaño de partícula de la paja de cebada, PC, (0.425, 0.60 y 1.00 mm) y proporción paja de cebada/polietileno de alta densidad, PC/PEAD, (40, 50 y 60%). Las propiedades higroscópicas evaluadas fueron absorción de agua (AA) e hinchamiento del espesor (HE) durante 2 y 24 h de inmersión en agua. Módulo de ruptura (MOR) y módulo de elasticidad (MOE) fueron evaluados para determinar el comportamiento mecánico de los tableros. De acuerdo a la norma DIN 68 761, los 9 tableros elaborados cumplen con lo estipulado en la absorción de agua para uso general. En cuanto al MOR los valores fluctuaron desde 20.5 hasta 26.5 MPa, superando lo estipulado por la norma DIN 52 362. El MOE tuvo resultados que van desde 1879 a 2585 MPa, inferiores a otros valores reportados para tableros realizados con materias primas similares.

Palabras clave: tablero de partículas, paja de cebada, polietileno de alta densidad, reciclabilidad, propiedades.

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de residuos ha ido en aumento día con día debido al gran potencial industrial que presentan al incorporarlos en diversos procesos, exhibiendo ventajas de disponibilidad y sustentabilidad. Dentro de los residuos que más se generan en todo el mundo se encuentran los concebidos por las actividades agrícolas, en particular los derivados de la cosecha de cereales, los cuales pueden ser utilizados como sustitutos de materias primas que procedan de fuentes fósiles.

La cebada (*Hordeum vulgare*) es uno de los cereales más importantes en todo el mundo, con una producción mundial de 123.5 millones de toneladas [1]. Dentro de los residuos que se generan a partir

de la cosecha de este grano, se encuentra la paja, la cual resulta ser una fuente importante de biomasa para la fabricación de productos de mayor valor agregado. De las aplicaciones más interesantes que se le ha dado, es la elaboración de materiales compuestos, en particular la de tableros de partículas (TP) [2-5].

A favor de seguir con el concepto de desarrollo sostenible para satisfacer las necesidades de la generación presente sin comprometer la capacidad de las futuras, actualmente la tendencia en materiales compuestos, se basa en la combinación de residuos generados de diversas fuentes. Los residuos sólidos urbanos presentan de igual forma un problema con su disposición final, en particular los plásticos, por lo que la combinación residuos agrícolas-plásticos se vislumbra como una combinación con alto potencial de investigación.

Conjuntamente, las propiedades finales que presentan los materiales compuestos a base de residuos agrícolas-plásticos, como: alta durabilidad, resistencia a la humedad y a los hongos, han generado la amplia aplicación que se les puede dar en: la industria automotriz, de construcción y de decoración [4-6]. Asimismo, el potencial que muestran estos eco-materiales, ha diversificado en diversas investigaciones de forma que cada vez más se incorporan nuevas combinaciones para su desarrollo. Durante la última década se ha utilizado PP [7], PEAD [8-11], PEBD [12], entre otros. Sin embargo, el uso de plásticos reciclados como matriz ha sido poco estudiado, lo que conllevaría a la reducción del costo final del producto, al utilizar materia prima reciclada y los beneficios para el medio ambiente.

Por lo anterior, los objetivos de este estudio fueron: a) evaluar las propiedades físicas y mecánicas de los TP elaborados con paja de cebada (PC) y PEAD reciclado (PEADr) y b) establecer los usos que se les puede dar a los TP de acuerdo a la normatividad internacional.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se usó PC cultivada en el Valle de Apan, México; cosecha 2010, suministrada por la Cooperativa Financiera Cebaderos. Se molió y se clasificó las partículas obtenidas por medio de un tamiz vibratorio. Las partículas utilizadas fueron las recolectadas en las mallas #18 (1.00 mm), #30 (0.60) y #40 (0.425 mm). Se secaron a una temperatura promedio de 100 °C hasta obtener un contenido de humedad menor o igual a 2%. El PEADr se obtuvo de botes de leche, los cuales se lavaron, se secaron a temperatura ambiente y posteriormente se trituraron hasta obtener partículas de aproximadamente 1 cm x 1 cm.

2.2 Diseño experimental

El software Statgraphics se utilizó para el diseño experimental factorial ortogonal 2^3 , el cual consistió de dos variables y tres niveles (tamaño de partícula: 0.425, 0.60 y 1.00 mm y % de fibra: %40, %50 y %60). Un total de 9 combinaciones con dos réplicas resultaron para la formulación de los TP (tabla 1).

2.3 Elaboración de TP

Las partículas de PC, en las proporciones mencionadas en la tabla 1, se mezclaron de forma manual con el PEADr en un recipiente. Se colocó una capa de paja y después una de plástico, posteriormente se agitó constantemente. La mezcla de partículas y de plástico se distribuyó de manera manual y aleatoria dentro de un marco metálico con las dimensiones deseadas para la formación de un colchón de partículas.

Para la formación del colchón en caliente se colocó las placas metálicas que contenían el colchón, anteriormente formado, en la prensa, a una temperatura de 170 °C, con una presión de 6 MPa durante 10 minutos. Se dejó enfriar el tablero ya prensado para su desmolde del marco metálico.

Tabla 1. Diseño ortogonal 2^3 para la fabricación de los TP

No. de experimento	ω PC/ ω PEADr (%)	Tamaño de partícula (mm)
1	40/60	0.60
2	40/60	1.00
3	60/40	1.00
4	50/50	0.60
5	60/60	0.60
6	50/50	1.00
7	60/40	0.425
8	50/50	0.425
9	40/60	0.425

2.4 Evaluación de las propiedades de los TP

2.4.1 Propiedades físicas

Para la determinación del comportamiento dimensional, se evaluó la absorción de agua (AA) y el hinchamiento del espesor (HE) durante 2 y 24 horas. Se siguió lo establecido en las normas alemanas DIN 52 351 y 52 364 [13]. Debido a que la PC está formada de partículas fibrosas más que por fibras individuales, se optó por la norma DIN 52 364 (1994) para las dimensiones de las muestras de ensayo (25 x 25 x 5 mm). Sin embargo, el procedimiento para determinar la AA e HE fue basado en las indicaciones de la norma DIN 52 351 (1994), cuya diferencia principal es un tamaño mayor de muestra (50 x 100 x 5 mm). 10 especímenes se analizaron para cada combinación con 2 réplicas.

2.4.2 Propiedades mecánicas

Para conocer el comportamiento mecánico de los TP, se estimó el módulo de ruptura (MOR) y el módulo de elasticidad (MOE) por medio de la norma DIN 52 362 (1994). Los ensayos se llevaron a cabo en una máquina universal de pruebas físico-mecánicas de la firma Karl Frank modelo 1981 con una capacidad de carga de 50000 N. La velocidad fue constante de 5mm/min, para asegurar que el rompimiento ocurriera entre los 60 y 90 segundos después del inicio del ensayo. Se evaluaron un total de 6 especímenes para cada combinación, con dos réplicas. MOR y MOE se calcularon siguiendo las ecuaciones 1 y 2 respectivamente:

$$MOR = \frac{3FL}{2ae^2} \quad (1)$$

$$MOE = (F/d) \frac{L^3}{4ae^3} \quad (2)$$

Donde P representa la fuerza máxima de ruptura, L es el claro entre los soportes, a es el ancho del espécimen, e el espesor del mismo y d el incremento de la deformación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estabilidad dimensional de los TP

Las propiedades de estabilidad dimensional son de las características más importantes de los TP expuestos a condiciones ambientales, determinando así el uso final que se les puede dar. Los

porcentajes de AA y de HE para 2 y 24 h, para las nueve combinaciones de manufactura de los TP, se muestran en la figura 1 y en la figura 2, respectivamente.

Los valores para AA durante 2 y 24 h varían desde 4.60 hasta 19.60% y desde 10.25 hasta 29.52%, respectivamente. Para HE el rango fue desde 0.90 hasta 8.41% y desde 3.28 hasta 12.54%. Los valores más bajos corresponden a la combinación 9, la cual presenta el mayor contenido de plástico (60%) y con el menor tamaño de partícula (0.425 mm).

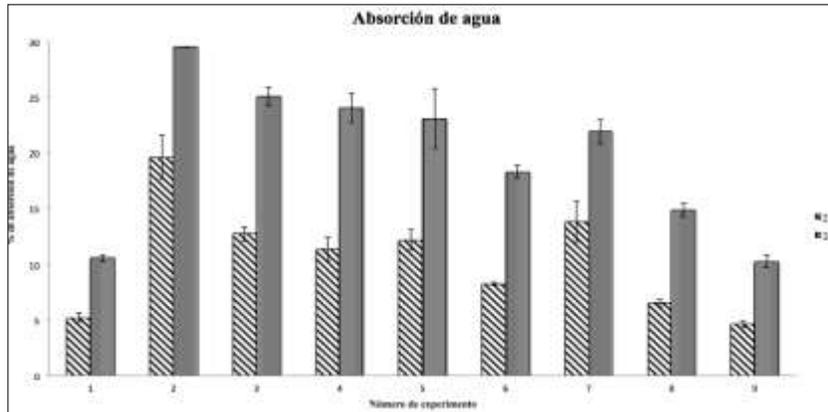


Figura 1. Valores promedio de absorción de agua después de inmersión de agua durante 2 y 24 h de los 9 experimentos de fabricación de tableros de partículas

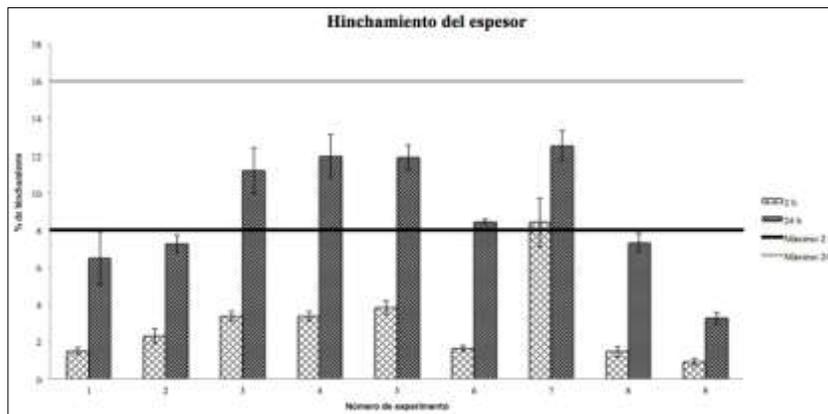


Figura 2. Valores promedio de hinchamiento del espesor después de inmersión de agua a 2 y 24 h de los 9 experimentos de fabricación de tableros de partículas

Lo anterior señala que el contenido de agua que presentan los compósitos es absorbida por la PC. Stokke y Gardner [14] reportaron que la AA en los materiales lignocelulósicos se debe a la presencia de lúmenes en la fibra, huecos e imperfecciones en la interface fibra-plástico y a las micro-grietas que probablemente se formaron durante el proceso de manufactura. Además, con el aumento en el porcentaje de contenido de material lignocelulósico, hay más sitios de residencia del agua y por lo tanto se absorbe más agua [15], Zabihzadeh [11] menciona que la celulosa y las hemicelulosas son las principales responsables de la absorción del agua en las fibras naturales debido al contenido de

numerosos grupos hidroxilo accesibles que estarán interactuando fácilmente con las moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno.

En cuanto al tamaño de partícula, a tamaños de partícula mayores, la AA y el HE aumentará, como lo sugieren Wang y Morrel [16] que a partículas más uniformes y pequeñas, es más eficiente el recubrimiento con el plástico dificultando el ingreso de humedad al material.

Antecedentes en la literatura, han reportado valores similares para materiales elaborados con materias primas semejantes. Fuentes-Talavera et al. [17] obtuvieron un contenido de 24.2 y 5.4% de AA y HE a 24 h respectivamente para un compuesto a base de bagazo de caña con PEADr, en la misma proporción de 60/40 fibra-plástico. Se ha reportado que los tableros de partículas a base de paja de cereales son más resistentes al agua que los elaborados con partículas de madera [2].

Por otro lado, la norma alemana DIN 68 761 estipula los requisitos que deben cumplir los tableros de partículas de uso general e indica que el HE a 2 h no debe ser mayor a un 8% y a las 24 h es del 16%. De acuerdo con esta normatividad, todas las combinaciones cumplen con lo estipulado para tableros de partículas. En el caso de la absorción, la norma DIN no establece niveles máximos exigidos para esta propiedad, efectuándose este ensayo sólo a modo de control.

3.2 Comportamiento mecánico de los TP

3.2.1 Resistencia a la flexión (MOR)

Los valores obtenidos de MOR para todas las combinaciones probables, de acuerdo al diseño de experimentos, se muestran en la figura 3. Los valores van desde 20.5 hasta 26.5 MPa. La exigencia que establece la norma DIN 52 362 es de un mínimo de 16 MPa. Este requerimiento fue superado por todos los tratamientos.

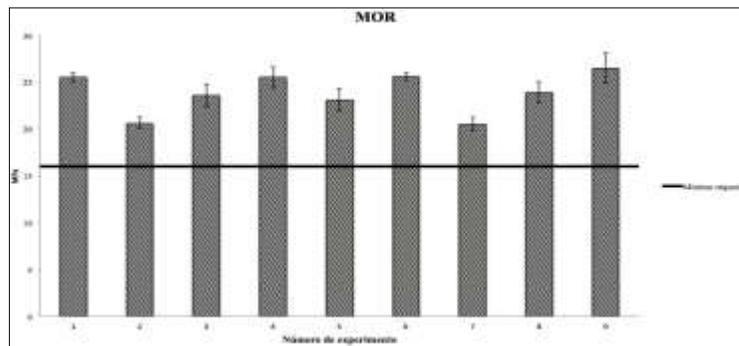


Fig. 3. Valores promedio de resistencia a la flexión de los 9 experimentos de fabricación de tableros de partículas

El TP 9, elaborado con el menor contenido de PC y el tamaño más pequeño de partícula, es el mejor tratamiento en cuanto a la ruptura. Lo anterior sugiere que a menores contenidos de PC, se obtendrán valores más altos en MOR. Una posible explicación de esto se atribuye principalmente a la disminución en el contenido de porosidad por consecuencia a una disminución en el contenido de partículas [7]. Además también se relaciona con la falta de adhesión en la interface de partículas-plástico debido a la incompatibilidad química entre las dos materias primas [18, 19].

Por otro lado, generalmente compósitos elaborados con partículas más grandes presentan mejores propiedades mecánicas [20]. Sin embargo, los resultados en nuestra investigación, indican que a tamaños más pequeños el MOR aumenta. Lo anterior podría deberse a la disminución del coeficiente

de esbeltez (relación longitud/diámetro de las partículas), ya que se ha reportado que las características dimensionales de las partículas influyen tanto al MOR como al MOE [21, 22]. Otra explicación podría ser a que cuando las partículas son de tamaño mayor, los espacios entre partículas incrementan dando lugar a una área disponible para el plástico, aumentando el área de contacto entre éste y la paja, lo cual conlleva a una disminución de las propiedades de flexión [21].

Comparando lo que se obtuvo en esta investigación con otros trabajos similares, los valores de MOR obtenidos en esta investigación son ligeramente superiores. Hung y Wu [18] realizaron un tablero con partículas de bambú y PEADr obteniendo un valor de 17.6 MPa en el tablero con una proporción de 60/40% de fibra/plástico. Cabe señalar que los autores mencionados modificaron las partículas con una esterificación para incrementar las propiedades. Azizi et al. [23] usó paja de cebada como reforzamiento en una resina urea-formaldehído obteniendo un MOR de 7.8 MPa.

3.2.2 Módulo de elasticidad (MOE)

Los valores promedio obtenidos para los 9 experimentos de MOE se muestran en la figura 4. La variación de los valores va de 1879 a 2585 MPa. Para esta propiedad no existen exigencias en la norma DIN. Sin embargo, comparando los valores de esta investigación con lo reportado en otros trabajos previos se encuentran por debajo. Panthapulakkal y Sain [24] mencionan que para un compuesto elaborado con paja de trigo y PEAD virgen en una proporción 65/35 % obtuvieron un MOE de 3900 MPa, lo que sugiere que en la elaboración de TP con PC y PEADr se debe incorporar un agente compatibilizador para que esta propiedad mejore.

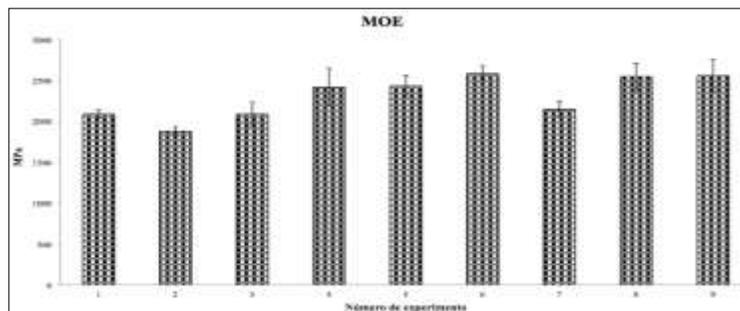


Figura 4. Valores promedio de módulo de elasticidad de los 9 experimentos de fabricación de tableros de partículas

Generalmente, compósitos elaborados con partículas más grandes presentan mejores propiedades mecánicas [20]. Sin embargo, los resultados en nuestro experimento indican que a tamaños más pequeños el MOR aumenta. Lo anterior podría deberse a la disminución del coeficiente de esbeltez (relación longitud/diámetro de las partículas), ya que se ha reportado que las características dimensionales de las partículas influyen tanto al MOR como al MOE [21, 22]. Otra explicación podría deberse a que cuando las partículas son de tamaño mayor, los espacios entre partículas incrementan dando lugar a una área disponible para el plástico, aumentando el área de contacto entre éste y la paja, lo cual conlleva a una disminución de las propiedades de flexión [21].

Los valores más bajos de manera general se presentaron en las combinaciones con 40/60 % y los valores más altos en las combinaciones 50/50 %. Sin embargo, los valores de MOE decaen cuando se tiene una relación 60/40%, probablemente este decremento puede ser debido a una concentración de esfuerzos. A contenidos mayores de plástico puede aumentar el efecto de la concentración de tensión

alrededor de las partículas de paja, lo que tendrá como consecuencia un fallo prematuro. Además, la cristalinidad tanto de la celulosa presente en la PC como del PEADr puede tener influencia sobre este comportamiento. El porcentaje de cristalinidad del PEAD está entre el rango de 60-80% y se ha reportado que en los plásticos reciclados el grado de cristalinidad es generalmente menor al de los plásticos vírgenes [25] por consecuencia de una reticulación que tienen los plásticos durante la exposición a una termo o foto oxidación [26]. Comparando la cristalinidad del PEADr con la de la celulosa presente en la PC, la cual se reporta con un 74.4% [27], el material lignocelulósico es más rígido, dando lugar a que a más % de PC el material compuesto disminuya su flexibilidad.

Por otro lado, en el MOE el tamaño de partícula presenta la misma tendencia que en el MOR. Este comportamiento es parecido a lo que presentó el MOR y puede deberse a las mismas razones, una disminución en el coeficiente de esbeltez de las partículas de PC y/o a un aumento en el área de contacto de las partículas-plástico.

CONCLUSIONES

Los TP elaborados con PC y PEADr en las proporciones propuestas en este estudio, %PC: 40, 50 y 60; tamaño de partícula: 0.425, 0.60 y 1.00 mm, cumplen con los requisitos establecidos en las normas DIN en cuanto al comportamiento físico en las 9 combinaciones generadas por el diseño experimental, así como en el módulo de flexión (MOR). Los valores que mostraron en MOE se encuentran por debajo de lo reportado para materiales elaborados con materias similares.

Contenidos mayores de PC y tamaños más grandes de partícula tendrán un efecto negativo sobre la estabilidad dimensional de los TP. Debido principalmente al contenido de material lignocelulósico presente en la fibra y sus numerosos grupos hidroxilo accesibles que estarán interactuando fácilmente con las moléculas de agua mediante puentes de hidrógeno. Así mismo, a un mayor tamaño de partícula es más ineficiente el recubrimiento con el plástico facilitando el ingreso de humedad al material.

Por otro lado, una disminución en el % de PC y un aumento en el TP tienen una influencia negativa tanto en el MOR como en MOE. Sin embargo, cuando se trata de la elasticidad después del 50% de PC se observa una disminución en los valores de MOE, probablemente debido a una concentración de esfuerzos o al % de cristalinidad del material lignocelulósico en comparación del PEADr.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Gobierno del Estado de Hidalgo por el apoyo otorgado a través del proyecto: FOMIX-HGO-2010-150905. Rojas-León además, agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca 59009, otorgada para estudios de posgrado.

BIBLIOGRAFÍA

1. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Estadísticas de producción mundial de cebada en el año 2011. Consultado el 22 de Julio de 2013. http://faostat3.fao.org/home/index_es.html?locale=es#DOWNLOAD
2. L. Zhang, Y. Hu, "Novel lignocellulosic hybrid particleboard composites made from rice straws and coir fibers", *Materials and Design*, Vol. 55, 2014, pp. 19-26.
3. X. D. Zhu, F. H. Wahg, Y. Liu, "Properties of wheat-straw boards with FRW based on interface treatment", *Physics Procedia*, Vol. 32, 2012, pp. 430-443.

4. X. Li, Z. Cai, J. E. Winandy, A. H. Basta, "Effect of oxalic acid and steam pretreatment on the primary properties of UF-bonded rice straw particleboards", *Industrial Crops and Products*, Vol. 33, 2011, pp. 665-669.
5. T. Tabarsa, S. Jahanshahi, A. Ashori, "Mechanical and physical properties of wheat straw boards bonded with tannin modified phenol-formaldehyde adhesive", *Composites: Part B*, Vol. 42, 2011, pp. 176-180.
6. R. Hashim, W. N. A. Wan Nadhari, O. Sulaiman, F. Kawamura, S. Hiziroglu, M. Sato, T. Sugimoto, T. Seng, R. Tanaka, "Characterization of raw materials and manufactured binderless particleboard from oil palm biomass". *Materials and Design*, Vol. 32, 2011, pp. 246-254.
7. N. Ayrilmis, J. H. Kwon, T. H. Han, "Improving core bond strength and dimensional stability of particleboard using polymer powder in core layer", *Composites: Part B*, Vol. 43, 2012, pp. 3462-3466
8. M. C. Ngueho Yemele, A. Koubaa, A. Cloutier, P. Soulounganga, T. Stevanovic, M. P. Wolcott, "Effects of hot water treatment of raw bark, coupling agent, and lubricants on properties of bark/HDPE composites", *Industrial Crops and Products*, Vol. 42, 2013, pp. 50-56
9. N. Petchwattana, S. Covavisaruch, S. Chanakul, "Mechanical properties, thermal degradation and natural weathering of high density polyethylene/rice hull composites compatibilized with maleic anhydride grafted polyethylene", *J Polym Res*, Vol. 19, 2012, pp. 1-9
10. P. Shahi, A. H. Behraves, S. Y. Daryabari, M. Lotfi, "Experimental investigation on reprocessing of extruded wood flour/ HDPE composites", *Polym Composite*, Vol. 33, 2012, pp. 753-763
11. S. M. Zabihzadeh, "Water uptake and flexural properties of natural filler/HDPE composites", *BioResources*, Vol.5, 1, 2010, pp. 316-323.
12. Y. Habibi, W. K. El-Zawawy, M. M. Ibrahim, A. Dufresne, "Processing and characterization of reinforced polyethylene composites made with lignocellulosic fibers from Egyptian agro-industrial residues", *Composites Science and Technology*, Vol. 68, 2008, pp. 1877-1885.
13. DIN, 1994. Taschenbuch Nr. 60. Holzfaserplatten, Spanplatten, Sperrholz. Normen Richtlinien. Deutsches Institut für Normung E.V., 5. Auflage. Beuth Verlag GmbH, Köln und Berlin, 326 pp
14. D. D. Stokke, D. J. Gardner, "Fundamental aspects of Wood as a component of thermoplastics composites", *Journal of Vinyl and Additive Technology*, Vol. 9, 2003, pp. 96-104
15. A. Ashori, A. Nourbakhsh, "Characteristics of wood-fiber plastic composites made of recycled materials", *Waste Management*, Vol. 29, 2009, pp. 1291-1295
16. H. Zhang, J. Liu, Z. Wang, X. Lu, "Mechanical and thermal properties of small diameter original bamboo reinforced extruded particleboard", *Materials Letters*, Vol. 100, 2013, pp. 204-206.
17. F. J. Fuentes-Talavera, J. A. Silva-Guzmán, H. G. Richter, R. Sanjuán-Dueñas, J. Ramos Quirarte, "Effect of production variables on bending properties, water absorption and thickness swelling of bagasse/plastic composite boards", *Industrial Crops and Products*, Vol. 26, 2007, pp. 1-7.
18. K. C. Hung, J. H. Wu, "Mechanical and interfacial properties of plastic composite panels made from esterified bamboo particles. *J Wood Sci*, Vol. 56, 2010, pp. 216-221.
19. P. W. Balasuriya, L. Ye, Y. W. Mai, J. Wu, "Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites. II. Interface modification", *J Appl Polym Sci*, Vol. 83, 2002, pp. 2505-2521.
20. H. S. Yang, D. J. Kim, H. J. Kim "Rice straw-wood particle composite for sound absorbing wooden construction materials", *Bioresource Technology*, Vol. 86, 2, 2003, pp. 117- 121.

21. X. Li, Z. Cai, J. E. Winandy, A. H. Basta, "Selected properties of particleboard panels manufactured from rice straws of different geometries", *Bioresource Technology*, Vol. 101, 2010, pp. 4662-4666.
22. N. Boquillon, G. Elbez, U. Schonfeld, "Properties of wheat straw particleboards bonded with different types of resin", *Journal of Wood Science*, Vol. 50, 2004, pp. 230-235.
23. K. Azizi, T. Tabarsa, A. Ashori, "Performance characterizations of particleboards made with wheat straw and waste veneer splinters", *Composites: Part B*, Vol. 42, 2011, pp. 2085-2089
24. S. Panthapulakkal, M. Sahin, "Agro-residue reinforced high-density polyethylene composites: Fiber characterization and analysis of composite properties", *Composites: Part A*, Vol. 38, 2007, pp. 1445-1454.
25. S. Kazemi-Najafi, "Use of recycled plastics in wood plastic composites - A review", *Waste Management*, Vol. 33, 2013, pp. 1898-1905
26. S. M. Tamboli, S. T. Mhaske, D. D. Kale, "Crosslinked polyethylene. *Indian Journal of Chemistry Technology*", Vol. 11, 2004, pp. 853-864.
27. S. Martínez-Lozano, "Evaluación de la biomasa como recurso energético renovable en Cataluña". Tesis de Doctorado. Universidad de Girona, Girona, España, 2009.

OBTENCIÓN DE LA MANGANITAS DE CALCIO Y TERBIO MEDIANTE EL MÉTODO DE COPRECIPITACION QUÍMICA

Dieuvins Valentin^a, Leticia E. Hernández Cruz^a, Herlinda Montiel Sanchez.^b, Felipe Legorreta García^a

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca - Tulancingo Km. 4.5. Mineral de la Reforma, Hgo., México. C.P. 42184, correo e: dieuvinsdcm@gmail.com.

^b Dep. Tecnociencias, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, Apartado Postal 70-186, México, D. F., C. P. 04510.

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis y caracterización de la manganita de calcio y terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$) a diferentes concentraciones del valor de x (0.35, 0.40 y 0.45) mediante el método de síntesis llamado coprecipitación química. Las manganitas fueron obtenidas partiendo de sales precursoras de $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ y $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ disueltas en etanol, originando mezclas homogéneas y su precipitación a pH 10. Para la obtención de una buena dispersión de las partículas, los polvos obtenidos, antes de ser tratados térmicamente, fueron sometidos a un baño por ultrasonido y filtrados. Posteriormente, se determinó su estructura cristalina mediante difracción de rayos X (DRX), su distribución y tamaño de partícula por análisis de tamaño de partícula (ATP), finalmente su morfología mediante Microscopía electrónica de barrido (MEB), respectivamente. Los resultados arrojaron que las muestras presentan una fase pura de una estructura cristalina tipo ortorrómbico de grupo espacial (pnmb). Mediante ATP se obtuvieron tamaños promedio de partícula entre 5.356, 7.775 y 66.44 μm , respectivamente. Por último, mediante microscopía electrónica de barrido se encontró una morfología esférica y mayoritariamente homogénea.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día los investigadores en conjunto con el mundo industrial se han interesado en la innovación tecnológica más que nunca con la finalidad de crear equipos y aparatos cada más sofisticados para poder subvenir a las necesidades y exigencias de la vida moderna. Estas innovaciones científicas y tecnológicas dependen de las propiedades buscadas en los materiales existentes y en la creación de nuevos materiales con la capacidad de modificar a voluntad su estructura cristalina mediante sustituciones.

Dentro de los nuevos materiales se encuentran los cerámicos avanzados de óxidos mixtos, los cuales presentan numerosas aplicaciones tecnológicas debido a su facilidad de sustitución y/o dopaje de sus elementos constitutivos. Una familia importante de estos óxidos son las manganitas, las cuales están constituidas por manganeso como elemento principal. Su composición química se ordena de la siguiente forma: $A_{1-x}B_xMnO_3$; donde generalmente A= La, Pr y B= Sr, Ca. Estos materiales fueron descubiertos por Jonner y Van Santen [1].

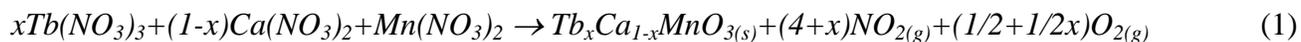
Para ciertos dopajes de A y B, estas manganitas exhiben transiciones a estados ferromagnéticos acompañados de cambios en las conductividades térmicas y eléctricas, la estructura cristalina base de las manganitas está formada de una perovskita cúbica, las perovskitas ABO_3 constituyen una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia del estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares A, B y O, en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga proporcionando versatilidad en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, donde se busca cada vez más desarrollar nuevos materiales con una temperatura crítica más alta con la finalidad de operar en un intervalo de temperatura más amplio, por encima de la temperatura ambiente. Cuando un cierto dopante bivalente es introducido en el sitio de A, modifica los huecos del sistema, provocando cambios directamente en las propiedades magnéticas, eléctricas, estructurales y de transporte del material [2].

Los compuestos del tipo manganita han despertado el interés de los investigadores, debido principalmente al fenómeno de la magnetoresistencia colosal (MRC) que es una característica de las manganitas del tipo perovskita presentando un cambio al disminuir o aumentar la resistencia en presencia de un campo magnético externo. La magnetoresistencia es una propiedad muy importante en el desarrollo de dispositivos utilizados como sensores, memorias magnéticas, etc. y se ha encontrado que depende fuertemente de: el elemento dopante, la cantidad (concentración de x), deficiencia de oxígeno, estructura cristalina del material, la temperatura y del método de síntesis.

Por ende, existen una gran variedad de rutas o métodos para lograr la síntesis de estos materiales, tales como la descomposición térmica, hidrotérmica, mecano-síntesis [3-5], reacción en estado sólido [6-8], en fase vapor [9], sol gel [10-12], combustión y coprecipitación química [13-16]. La mayoría de estas rutas otorgan ventajas y desventajas; sin embargo, el método denominado coprecipitación química ofrece mejores resultados en la obtención de polvos cerámicos homogéneos. Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se propone la utilización del método de coprecipitación química para la obtención de las manganitas de calcio y terbio ($Tb_xCa_{1-x}MnO_3$) a diferentes concentraciones por primera vez, ya que hasta el momento no se han encontrado estudios referentes a la síntesis de este compuesto por este método.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la formación y obtención de la solución sólida de $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$ se partieron de los siguientes precursores comerciales de alta pureza: $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99%) y $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (98%), todos de la marca Aldrich. Los cuales fueron mezclados para diferentes valores de x (donde $x=0.35, 0.40$ y 0.450), acorde a la ecuación siguiente:



Para llevar a cabo la reacción se disolvieron cantidades estequiométricas de $Ca(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, y el nitrato de Tb, según correspondiera, en 20 mL de etanol por separado. Posteriormente se mezclaron todos los precursores formando una sola solución, manteniéndola en agitación durante 15 minutos, a 60 °C, hasta su completa disolución. Después se le adicionaron gotas de hidróxido de sodio (NaOH, 99%,

Aldrich) hasta obtener un pH de 10 [17]. Para lograr una buena dispersión, la solución fue sometida a un baño por ultrasonido durante 60 minutos. Después, los compuestos fueron secados a 100 °C, durante 2 horas, finalmente se les dio tratamiento térmico a una temperatura determinada.

Los polvos obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos X, con un difractómetro Inel, con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), en un rango de 2θ comprendido entre 20 y 90° para conocer la estructura cristalina de los polvos, además se utilizó un analizador de tamaño Beckman Coulter LS 13320 para determinar el tamaño de partícula y un microscopio electrónico de barrido de marca JEOL-JSM 6300 para conocer la morfología de las partículas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del análisis de difracción de rayos x de los polvos sintetizados se muestran en la figura 1. Se puede observar un difractograma correspondiente a la fase pura de la manganita de calcio y terbio, la cual presenta una estructura cristalina de tipo ortorrómbico y grupo espacial (pnmb) con número de ficha PDF (01-087-1092). Se puede apreciar claramente como los picos de difracción cambian ligeramente de posición hacia la izquierda modificando la red cristalina conforme se va aumentando la concentración del terbio.

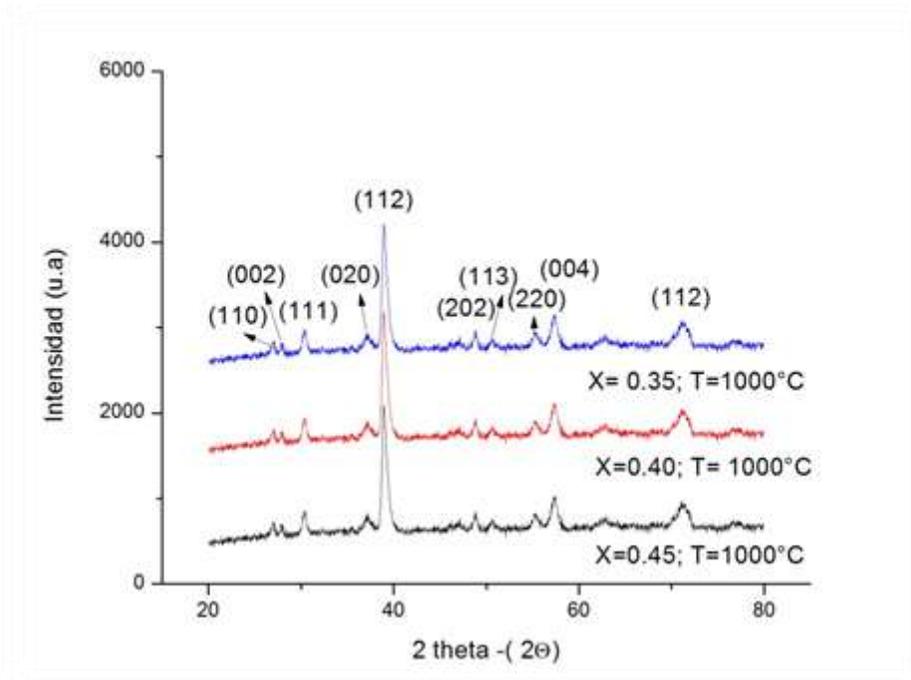


Figura 1. Difractogramas de la manganita de calcio y terbio obtenida por el método de coprecipitación química a diferentes concentraciones ($x=0.35$; 0.40 ; 0.45) a 1000°C

Los análisis de tamaño de partícula (ATP) de los polvos obtenidos mostraron la distribución y tamaño de las partículas, encontrando que para cada muestra existen diferentes poblaciones. En la figura 2 se

presenta los resultados de la muestra cuyo valor de x fue de 0.35, en la cual se encontró una población mayoritaria de (2.953%) en volumen correspondiente a un diámetro de 5.354 μm .

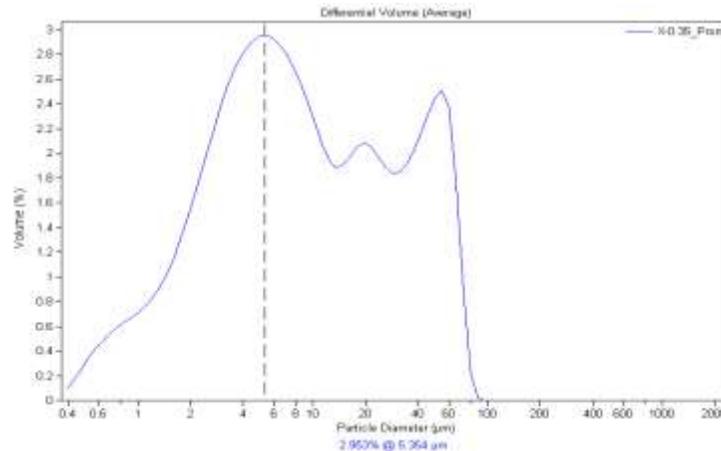


Figura 2. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química de la muestra de $x=0.35$

Para la muestra de $x=0.40$ mostrada en la figura 3, se encontró una población de (2.747%) en volumen correspondiente a 7.775 μm de diámetro. Para el caso de la muestra cuyo valor de x fue de 0.45 la cual se muestra en la figura 4 se obtuvo un volumen de (3.472%) que corresponde a un diámetro de 66.44 μm , lo que sugiere la presencia de aglomerados haciéndose necesario la aplicación de un mayor tiempo de inmersión en el baño de ultrasonido o la utilización de un dispersante. Otra forma de complementar esta información para conocer el tamaño de partícula es mediante microscopía electrónica de barrido, cuyos análisis se presentan más adelante.

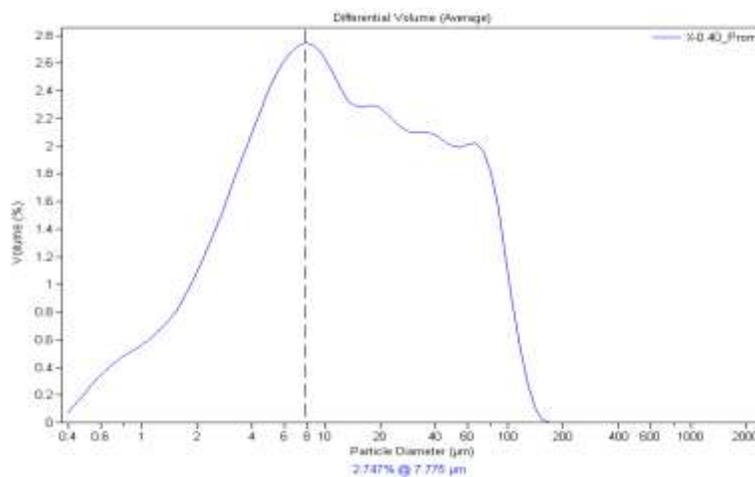


Figura 3. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química de la muestra $x=0.40$

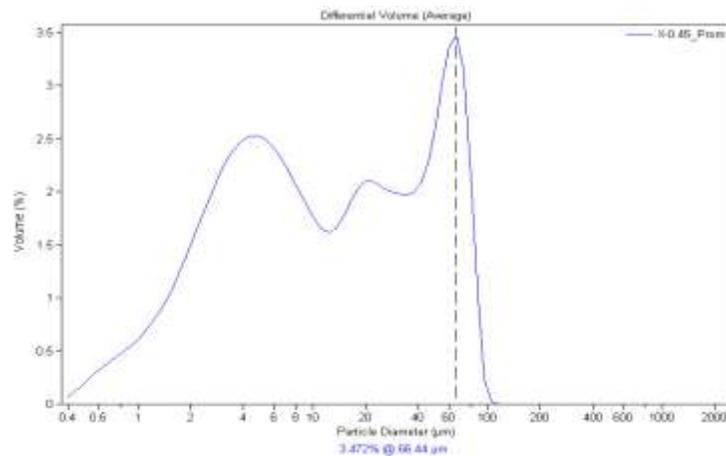


Figura 4. Distribución de tamaño de partícula de los polvos de la manganita de calcio y terbio obtenidos por el método de coprecipitación química de la muestra $x=0.45$

Los resultados de la caracterización efectuada mediante microscopía electrónica de barrido dieron a conocer la microestructura y morfología de las partículas de las manganitas de calcio y terbio de las tres diferentes concentraciones (0.35, 0.40, 0.45). En las figura 5 a 7 se muestra la morfología y el tamaño de las partículas sintetizadas. En estas imágenes se puede observar que las partículas presentadas son homogéneas con tamaños aproximados de 1 a 3 μm y con un grado menor de aglomeración entre ellas y de forma esférica, se puede apreciar también la disminución del tamaño de partícula a causa de los enlaces de hidrógeno del etanol que se unieron con los grupos hidroxilos de la superficie del material, creando una difícil interacción entre partícula y partícula. Las micrografías obtenidas muestran que el tamaño de las partículas es menor que las presentadas mediante ATP debido a las limitaciones que presenta la técnica.

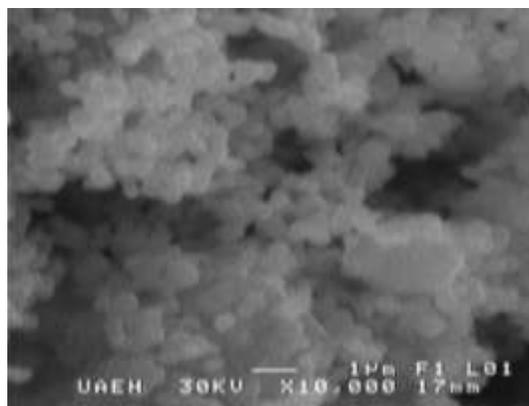


Figura 5. Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química para el $\text{Tb}_{0.35}\text{Ca}_{0.65}\text{MnO}_3$ para el valor de $x=0.35$ a pH 10 a 1000°C

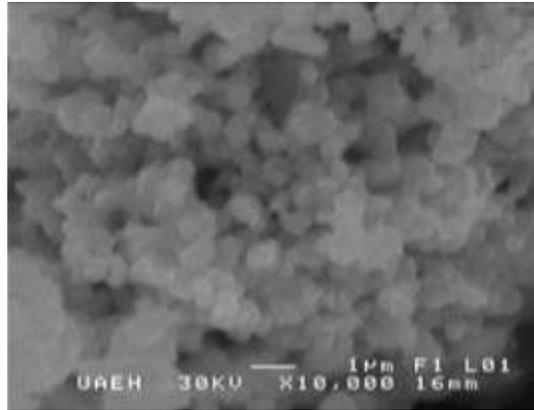


Figura 6. Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química para el Tb_{0.4}Ca_{0.6}MnO₃ para el valor de x =0.40 a pH 10 a 1000 ° C

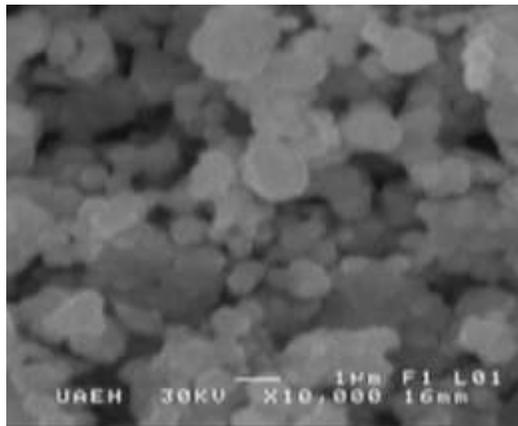


Figura 7. Morfología de las partículas obtenidas por coprecipitación química para el Tb_{0.45}Ca_{0.55}MnO₃ para el valor de x =0.45 a pH 10 a 1000 ° C

CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible sintetizar las manganitas de calcio y terbio (Tb_xCa_{1-x}MnO₃) a diferentes concentraciones (x=0.35,0.40,0.45) mediante el método de Coprecipitación química, encontrando por difracción de rayos X que a una temperatura de 1000° C, se obtiene una estructura cristalina de tipo ortorrómbico con grupo espacial (pnmb). Mediante ATP de los polvos obtenidos se encontró que para x=0.35 existe un promedio de partícula de 5.356 μm de diámetro, para x= 0.40 μm, un promedio de 7.775μm y para x= 0.45, un promedio de partícula de 66.44 μm. A diferencia de ATP los resultados de MEB mostraron un promedio de tamaños de partículas de 1 a 3μm, de forma esférica y mayoritariamente homogéneas.

BIBLIOGRAFÍA

1. D. Varshney , N. Kaurav, Eur. Phys. J., B 37, 2004, pp. 301-309.
2. R. K. Choudhary , S.I. Patil, Radiation Effects in Solids, 2007, pp. 535-574..

3. E. Ivanov and Suryanarayana C. *Journal of Materials, Synthesis and Processing*, 8, 2000, No. 3 y 4.
4. C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev, *A* 304, 2001, pp. 151.
5. K. A. Krivoroutchko, Kulik, V.I. Fadeeva, V.K. Portnoy, *J. Alloys and Compounds*, 2002, pp. 333, 225.
6. N. V. Chezina, A. V. Fedorova, “Estado de los átomos y las interacciones interatómicas en la perovskita a partir de óxidos: XXII.2 efecto de la relación de intercambio de radio del Ca-Sr en Manganitas lantano dopado con calcio y el estroncio”, 2007, pp. 807-811.
7. O. A. Arnache Hoffmann, D. Giratá, “Síntesis y caracterización estructural y magnética de manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dopadas con Fe”, *Revista Colombiana de Física*, Vol. 40, 2008, pp.34.
8. M. P. Gutiérrez, “Influencia del método de síntesis en la respuesta de resonancia paramagnética electrónica en manganitas”, *Superficies y Vacío*, Vol. 18, 2005, pp. 6-10.
9. W. D. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, 1992.
10. N. V. Chezina, Fedorova, “Estados de los átomos y las interacciones interatómicas en Perovskita a partir de óxidos: XXI. Efecto de la naturaleza dopantes en las propiedades magnéticas de Manganitas de lantano”, 2006, pp. 860-863.
11. C. Paucar, J. Gaviria, “Preparación de manganitas con propiedades de magnetorresistencia”, Congreso Nacional de Química UIS, Bucaramanga, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 1998, pp. 2-3.
12. L. Malavasi, M.C. Mozzati, S. Polizzi, C.B. Azzoni, G. Flor, “Nanosized sodium-doped lanthanum manganites: Role of the synthetic route on their physical properties”, 1999, pp. 1-2.
13. S. Komarneni, “Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods, *Current Science*. Vol. 85, 2003, pp. 1730-1734.
14. L. E. Cerón, “Síntesis y caracterización de la manganita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ efecto de la urea y el ácido cítrico como combustibles”, Tesis -Universidad Autónoma de Hidalgo, 2011, pp. 74,78-80.
15. A. M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J. A. Aguilar, “Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechanosynthesis”, *J. of Alloys and Compounds*. Vol.43, 2007, pp. 335-340.
16. S. Wang, Y. Zhai, X. Li, Y. Li, K. Wang, “Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped ZrO_2 nano Powder” *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 89, 2006, pp. 3577-81.
17. D. González Hernández, “Síntesis de manganitas de lantano por el método de coprecipitación química”, Tesis de licenciatura de Ingeniería en Ciencia de Materiales. UAEH, 2011, pp. 25-37.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE FERRITAS DE NÍQUEL OBTENIDAS POR EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN

Carlos Maya-Dorantes, Felipe Legorreta-García, Alberto Arenas-Flores

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo,
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México
carlosmado32@hotmail.com

RESUMEN

Polvos cerámicos de NiFe_2O_4 fueron sintetizados por la ruta de combustión, empelando ácido cítrico como combustible. Los precursores utilizados fueron $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La síntesis se realizó a una temperatura promedio de 600°C en una atmósfera de aire, desarrollándose la reacción en aproximadamente 15 minutos. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico a 1000°C durante 8 horas en atmósfera de aire. El análisis de fases se realizó por medio de difracción de rayos X. También se caracterizan por microscopía electrónica de barrido y se aplica un análisis químico semicuantitativo. Los resultados indican haber obtenido una sola fase de NiFe_2O_4 . Se comprobó el magnetismo de los polvos, obteniendo una excelente respuesta magnética para la muestra sometida al tratamiento térmico.

1. INTRODUCCIÓN

Las ferritas, cuya fórmula general es MFe_2O_4 , son de gran interés por sus aplicaciones en tecnologías de manejo de la alta frecuencia, debido a su baja conductividad, así como a su baja pérdida de corriente, comparada con las películas de aleaciones metálicas y sus altas magnetizaciones de saturación y temperaturas de Curie [1].

Actualmente los componentes tipo ferrita en forma de aditamentos cerámicos se emplean en dispositivos discretos para manipular frecuencias de microondas. En general, las ferritas de níquel presentan una estructura tipo espinela inversa [1]. Los procesos sugeridos por Camargo *et al* [1] y Prieto *et al* [2] requieren grandes intervalos de tiempo y atmosferas controladas para la obtención de la ferrita. Lo que se intenta demostrar en este estudio es la utilización de un método más sencillo y con tiempos más cortos para su elaboración en grandes volúmenes.

Este proceso depende de una delicada preparación de los precursores, así como su incorporación en una sola fase en una solución líquida utilizando agua destilada como disolvente. Diferentes rutas para la síntesis de ferritas han sido aplicadas tales como co-precipitación [3-6], sol-gel [6,7], mecanosíntesis [8,9], reacción en estado sólido [10] y reacción en combustión [11-16]. En las publicaciones referentes a la síntesis de ferritas se estudian la estructura, el tamaño del cristal y sus propiedades magnéticas. En este trabajo de investigación se sintetizan polvos cerámicos de NiFe_2O_4 por la ruta de combustión, empelando ácido cítrico como combustible. Los precursores utilizados fueron los nitratos de los respectivos metales.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Método de combustión

Se utilizaron como materiales de partida nitratos de Fe y de Ni grado reactivo y con una pureza superior al 99% (ALDRICH). El proceso de combustión se llevó a cabo en una mufla marca Felisa con la puerta abierta a una temperatura promedio de 600°C, utilizando como combustible ácido cítrico ($C_6H_8O_7$).

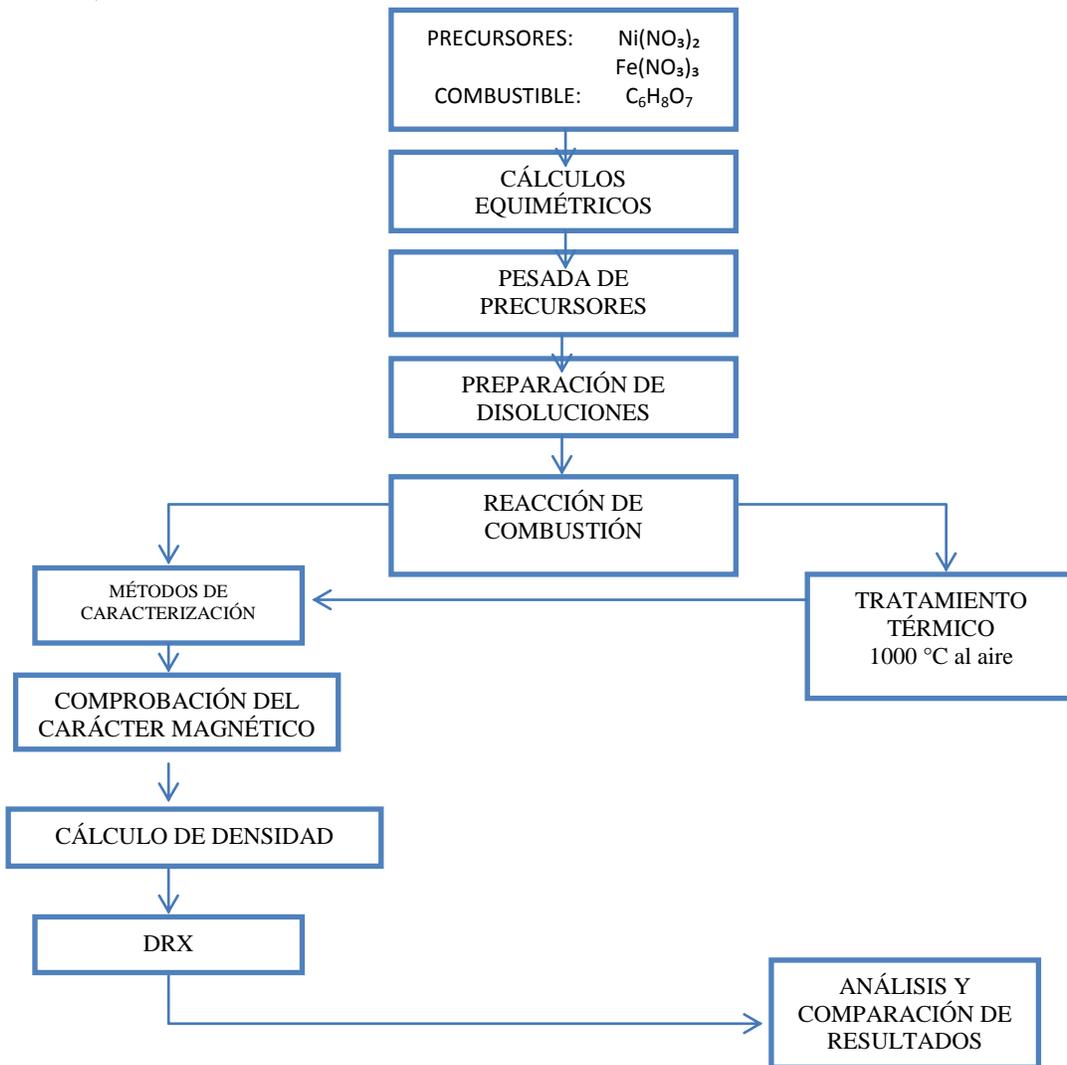


Figura 1. Diagrama de flujo que indica la elaboración de los polvos cerámicos magnéticos del tipo $NiFe_2O_4$

2.2 Tratamiento térmico

Se tomaron 6g de ferrita de Níquel, se depositaron en un crisol de alta alúmina y se sometió a una temperatura de 1000°C durante 8 horas en una atmósfera de aire del ambiente. Posterior a este paso, el polvo tratado con temperatura y aquel obtenido directamente de la combustión, se les realizó una caracterización exhaustiva solo a las muestras más significativas.

2.3 Comprobación del carácter magnético

Se le realizó una prueba de carácter magnético a ambos polvos cerámicos. Esta prueba se realizó de forma manual empleando dos pequeños imanes comerciales, colocándolos debajo de una caja de Petri que contenía una solución de agua destilada y partículas de ferrita.

2.4 Cálculo de densidad

A los polvos de ferrita se les realizaron cálculos de densidad por el método de un picnómetro de vidrio de 25mL. Se tomó 0.5g de polvo sin tratamiento térmico y 0.5g de polvo tratado para realizar el cálculo de densidad. Los cálculos fueron realizados con la siguiente formula

$$d = \frac{P.M.}{(P.P.A. + P.M.) - P.P.P} \quad (1)$$

Donde:

d: densidad

P.M.: peso de la muestra

P.P.A.: peso del picnómetro con agua

P.P.P.: peso del picnómetro la pulpa

2.5 Difracción de rayos x y microscopía electrónica de barrido

Las ferritas fueron evaluadas mediante un difractómetro de rayos X marca Bruker D4, Endeavor utilizado una fuente de radiación $CoK\alpha$, $\lambda=1.78$. Para la contención de la muestra se emplearon portamuestras de aluminio. Los polvos fueron analizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con un microscopio marca JEOL JSM 6700F, el cual tiene acoplado un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS) marca Noran, modelo 660 B-1SPS con el que se realizó un análisis químico semicuantitativo únicamente al polvo con tratamiento térmico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio por microscopía electrónica de barrido

Imágenes típicas de MEB de baja magnificación de los polvos sin tratamiento térmico, se muestran en la figura 2. Los polvos se componen de partículas de gran tamaño con una superficie heterogénea, así como granos micro y submicrométricos. Se observan pequeñas partículas del polvo cerámico cuyos tamaños oscilan entre 30 y 450 μm . La superficie de las partículas en ambas imágenes de la figura 2, presentan poros, lo que refleja el escape de los gases durante la combustión.

De la misma manera la tabla 1 presenta el análisis submicrométrico de la ferrita de Níquel obtenido por medio del analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se observa una diferencia mínima atribuible al la exactitud del equipo (0.05%). La tabla 3 se presenta el espectrograma de polvos de ferrita de Níquel con tratamiento térmico.

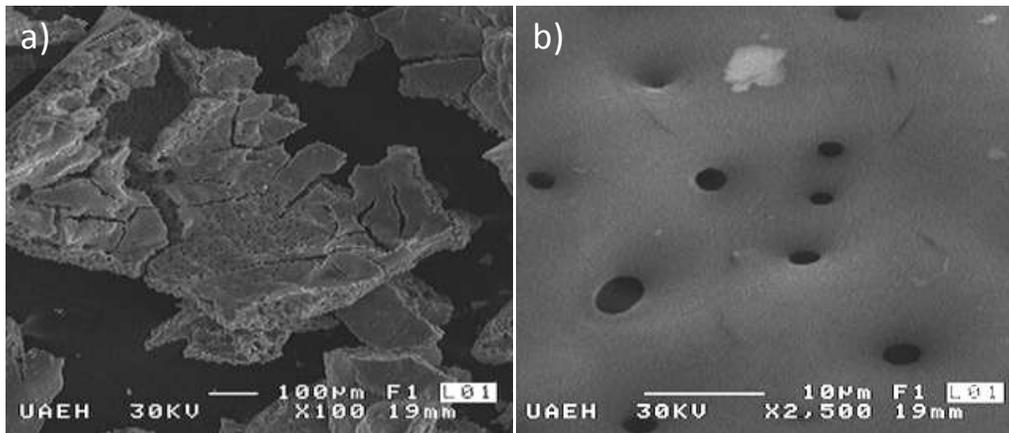


Figura 2. Micrografías de los polvos cerámicos de la ferrita de níquel sintetizados por combustión y sin tratamiento térmico

Tabla 1. Análisis submicrométrico de la ferrita de Níquel por medio del analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS)

Elemento	Masa elemental medida (%)	Masa elemental teórica (%)
Fe	50.14	47.75
O	25.22	25.04
Ni	24.64	27.30
Total	100	100

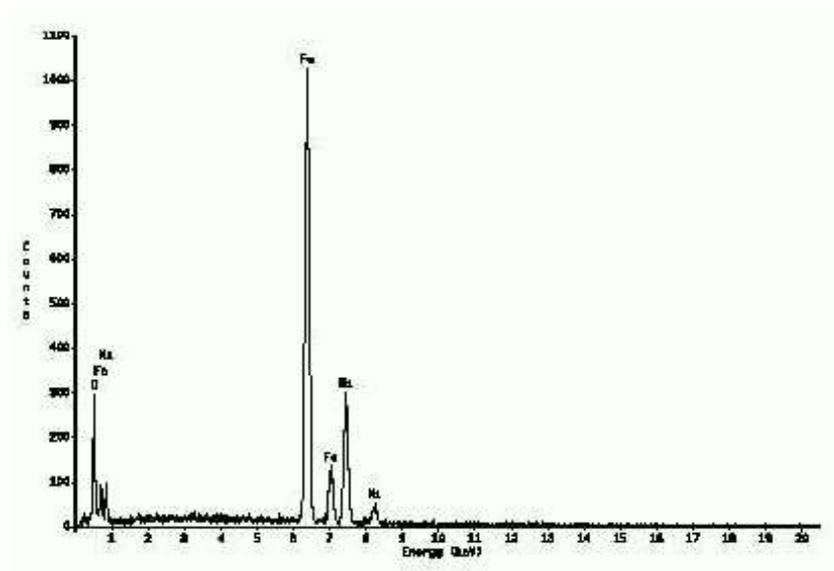


Figura 3. Espectrograma de polvos de ferrita de Níquel con tratamiento térmico obtenido por medio del analizador de energía dispersiva de rayos X (EDS)

3.2 Estudio cristalográfico

En la figura 4 se muestra el difractograma de nuestra ferrita de níquel sin tratamiento térmico, se aprecian algunas señales que se presume son óxido de hierro y níquel aislados que durante el proceso de combustión no fueron capaces de incorporarse a la red cristalina de la ferrita.

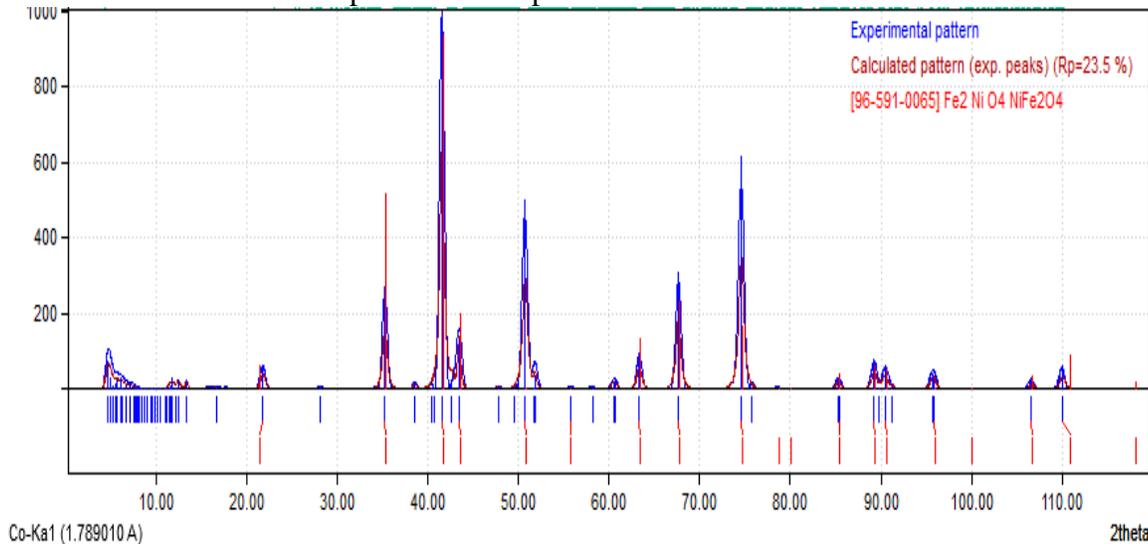


Figura 4. Difractograma de polvos de ferrita de Níquel sin tratamiento térmico. Nótese señales de difracción que no corresponden a la ferrita de níquel

En la figura 5 se muestra el difractograma después de haber sometido el polvo a un tratamiento térmico a 1000°C por 8 horas al aire, las señales apreciables en la figura anterior han disminuido o incluso desaparecieron, esto se podría deber que el tratamiento térmico hizo que los óxidos aislados se pudieran incorporar a la fase.

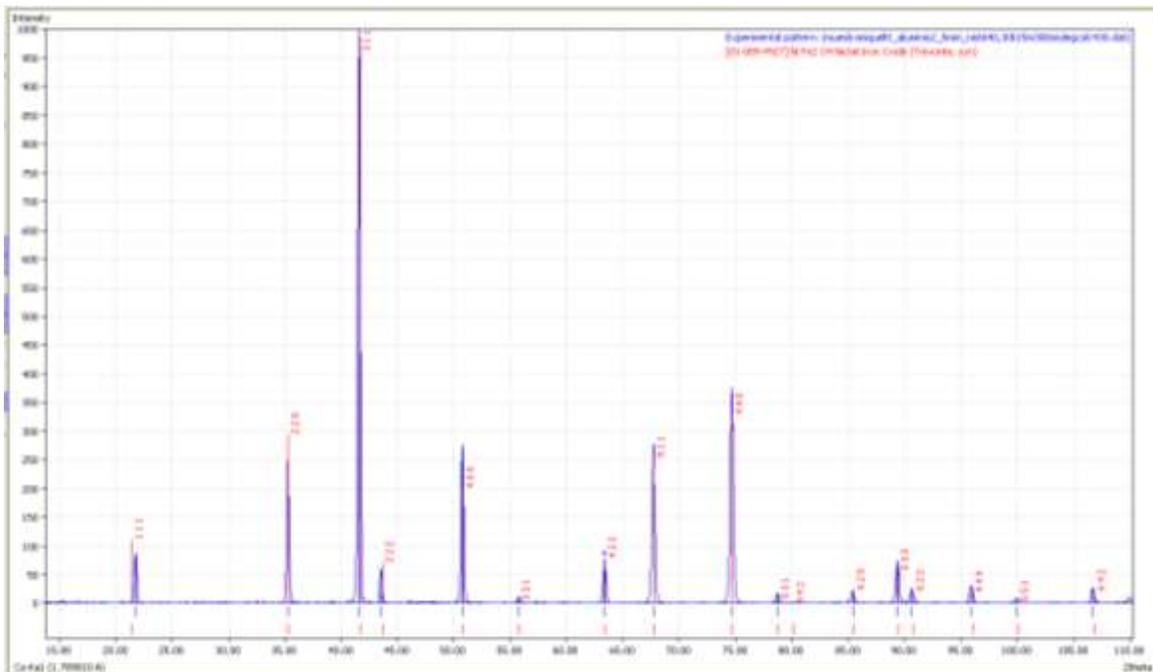


Figura 5. Difractograma de polvos de ferrita de Níquel con tratamiento térmico, 1000 °C y 8h en atmósfera de aire

3.4 Evaluación del tamaño de la cristalita

Apoyándose en el patrón de DRX obtenido para la ferrita de níquel con tratamiento térmico, se calculó el tamaño del cristal, que justifica la naturaleza policristalina de la ferrita de níquel. La realización de ese cálculo se hizo empleando la ecuación de Debye-Scherrer, la cual establece que el tamaño de grano es inversamente proporcional al ancho medio del pico máximo de difracción y al coseno del ángulo del pico máximo, conforme a:

$$t = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2)$$

Donde consideraremos un factor de forma $k=0.9$; $\alpha=1.5406$; β es el ancho medio del pico considerado para el cálculo y θ_B es el ángulo correspondiente al máximo del pico considerado.

Los cálculos realizados a partir de los datos experimentales mediante el uso de la ecuación de Debye-Scherrer, arrojó un tamaño de cristal de 25.287 nm, poniendo en evidencia la síntesis de polvos cerámicos nanoestructurados.

3.5 Respuesta magnética

Como parte de la caracterización de este cerámico se le comprobó el magnetismo por medio de la aplicación de campo magnético a través de un imán comercial como se muestra a continuación.

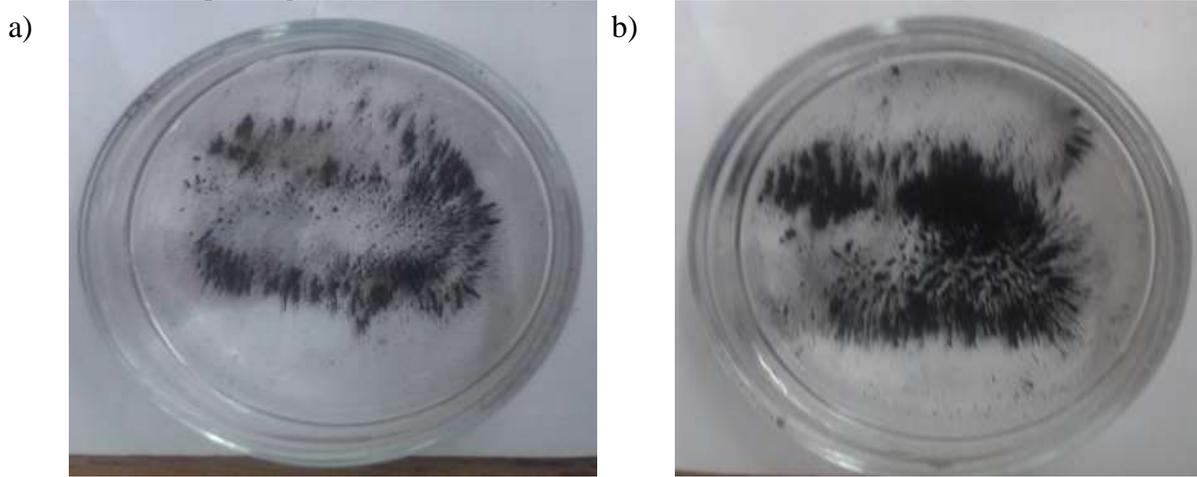


Figura 4. Polvo de ferrita de níquel a) sin tratamiento térmico y b) aplicando un tratamiento térmico; en ambas se aplicó un campo magnético

Al comparar las imágenes 4 y 5 la respuesta magnética es débil el polvo de la figura 5. Esto se corrobora al observar un mayor alineamiento de las partículas. El imán está a la igual distancia de las cajas de Petri en ambos casos.

El cambio en la respuesta magnética, se podría atribuir a lo que se menciona en el apartado 3.1 donde se asume que el tratamiento térmico remueve totalmente los restos de materia orgánica e incorpora los óxidos de hierro y níquel aislados a la red cristalina.

3.6 Medición de densidad

Se determinó la densidad de los polvos de ferrita por el método de picnómetro, en la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 2. Resultados obtenidos de la densidad obtenida por medio del picnómetro

Densidad (gL^{-1})	Ferrita sin tratamiento	Ferrita con tratamiento
	(g)	(g)
	3.241	4.706

Se asume un incremento de la densidad después del tratamiento térmico es debido a que antes del tratamiento térmico puede haber presencia de compuestos orgánicos cuya densidad es inferior. Además la presencia de otras fases posiblemente de óxidos de Fe o Ni de forma asilada que no son parte de la solución sólida también disminuyen la densidad del polvo.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se pone en evidencia la síntesis efectiva de un polvo cerámico de una ferrita de níquel cuya fórmula teórica es NiFe_2O_4 elaborada por el método de combustión utilizando ácido cítrico como combustible. La reacción después de la combustión no fue llevada totalmente a cabo debido a que probablemente los residuos de combustible no se transformaron totalmente. Este hecho contribuye a la formación de especies que no forman parte de la solución sólida, manifestándose como señales de especies indeseables en el difractograma. El estudio MEB muestra partículas porosas del orden de 30 y 450 μm . Sin embargo aplicando un tratamiento térmico a 1000°C durante ocho horas y en atmósfera en aire, permitió obtener una sola fase de la ferrita de níquel de estructura espinela cúbica y con un tamaño de cristal del orden de 25.287 nm, poniendo en evidencia la síntesis de polvos cerámicos nanoestructurados.

La respuesta magnética de la monofase obtenida con el tratamiento térmico, con ayuda de un imán comercial muestra ser superior a aquellas mostradas sin tratamiento térmico. Lo que manifiesta que las impurezas presentes influyen notoriamente en las propiedades magnéticas del polvo cerámico. Finalmente se muestra además que la densidad de la monofase obtenida es superior a aquella sin tratamiento térmico, indicando una efectiva cristalización del polvo cerámico.

REFERENCIAS

1. E. R. Camargo. “Estudio comparativo de algunas ferritas obtenidas por el método citrato”. Diss. Universidad Nacional de Colombia, 2011.
2. F. Prieto, R. Rivera, M. Méndez & M. Gordillo, “Caracterización de ferritas de níquel obtenidas mediante mecanosíntesis”. RLMM, vol. 28, 2, 2008, pp.111-120.
3. S. S. Chauhan, C. Ojha, , & A. K. Shrivastava, “Synthesis and characterization of CuFe_2O_4 ” J Theo App Sci, vol.1, 2, 2009, pp. 91-11.
4. W. Pan, F. Gu, K. Qi, Q. Liu & J. Wang, “Effect of Zn substitution on morphology and magnetic properties of copper ferrite nanofibers” preprint 2011, 1106.1269.
5. D. Thapa, N. Kulkarni, S. N. Mishra, P. L. Paulose, & P. Ayyub, “Enhanced magnetization in cubic ferrimagnetic CuFe_2O_4 nanoparticles synthesized from a citrate precursor: the role of Fe^{2+} ”. J Phys D: App Phy, Vol. 43, 19, 2010, pp 195004.

6. S. Tao, F. Gao, X. Liu, & O. Toft Sorensen, "Preparation and gas-sensing properties of CuFe_2O_4 at reduced temperature", *Mat Sci Eng.: B*, vol.77, 2, 2000, pp. 172-176.
7. Z. Xiao, S. Jin, X. Wang, W. Li, J. Wang & C. Liang, "Preparation, structure and catalytic properties of magnetically separable Cu-Fe catalysts for glycerol hydrogenolysis", *J Mat Chem*, vol. 22, 32, 2012, 16598-16605.
8. G. F. Goya, H. R. Rechenberg & J. Z. Jiang, "Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite". *J app phy.*, vol. 84, 2, 1998 pp. 1101-1108.
9. J. Z., Goya, G. F., & Rechenberg, H. R. "Magnetic properties of nanostructured CuFe_2O_4 ". *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 11, 20, 1999, pp. 4063.
10. M. Ristić, B. Hannoyer, S. Popović, S. Musić & N. Bajraktaraj, Ferritization of copper ions in the Cu-Fe-O system. *Mat. Sci. Eng.: B*, vol. 77, 1, 2000, pp. 73-82.
11. B. S. Randhawa, H. S. Dosanjh & M. Kaur, "Preparation of ferrites from the combustion of metal nitrate-oxalyl dihydrazide solutions". *Ind. J. Eng. Mater. Sci*, vol. 12, 2005, pp. 151-154.
12. K. C. Patil, S. T. Aruna, & T. Mimani, "Combustion synthesis: an update", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 6, 6, pp. 507-512.
13. Y. Zhang, & G. C. Stangle, "Preparation of fine multicomponent oxide ceramic powder by a combustion synthesis process" *J Mat Res*, vol. 9, 8, 1994, pp. 1997-2004.
14. F. L. García, L. E. Hernández Cruz, F. J. García Delgado, A. M. Bolarín Miró, & F. Sánchez de Jesús, "Comparative study of the use of citric acid and urea in the synthesis of calcium manganites doped with Eu, by combustion method", *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2011, pp. 12-20.
15. F. L. García, V. G. D Resende, E. De Grave, A. Peigney, A. Barnabé & C. Laurent, "Iron-stabilized nanocrystalline ZrO_2 solid solutions: Synthesis by combustion and thermal stability". *Mat. Res. Bull.*, vol. 44, 6, 2009, pp. 1301-1311.
16. F. L. García, A. Peigney, A. & C. Laurent, "Tetragonal-(Zr, Co) O_2 solid solution: Combustion synthesis, thermal stability in air and reduction in H_2 , $\text{H}_2\text{-CH}_4$ and $\text{H}_2\text{-C}_2\text{H}_4$ atmospheres", *Materials Research Bulletin*, vol. 43, 11, 2008, pp. 3088-3099.

EFECTO DE LA COMPOSICIÓN Y ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA MATRIZ CERÁMICA EN LA COLORACIÓN DE NANOCOMPÓSITOS NTC/CAOLÍN Y NTC/MULLITA

Elda M. Lozada-Ascencio, Felipe Legorreta-García, Leticia E. Hernández-Cruz, Juan C. Flores-Segura

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
marle_loas@yahoo.com

RESUMEN

Se sintetizaron compósitos de matriz cerámica a partir de caolín de mina y mullita con nanotubos de carbono (NTC) comerciales, previamente purificados, los cuales mostraron diferente coloración, misma que fue asociada con la composición y estructura química de los materiales cerámicos precursores, las cuales fueron determinadas mediante difracción de rayos X de polvos (DRX), plasma acoplado por inducción (ICP) y espectroscopía de infrarrojo (IR). El caolín de mina presentó la existencia de sílice (SiO_2) en forma de cuarzo y cristobalita, las cuales se dispersaron con hexametáfosfato de sodio, mientras que la mullita solamente presentó SiO_2 en forma de cristobalita como parte de sus impurezas. A partir del desplazamiento de los modos de vibración, atribuidos al estiramiento de los enlaces Si-O superficiales presentes en los cerámicos, se determinó que la cristobalita posee una mayor fuerza de enlace, por lo que al preparar los nanocompósitos con NTC, se favorece una mayor interacción NTC-cerámico, lo cual se refleja en la coloración grisácea del nanocomposito NTC/mullita.

1. INTRODUCCIÓN

Las matrices cerámicas se caracterizan por su resistencia al desgaste y alta estabilidad química y térmica; sin embargo, su fragilidad intrínseca suele ser un obstáculo para su uso en la industria [1]. Con la finalidad de superar esta limitación y mejorar sus propiedades mecánicas, en general, se han incorporado componentes disipadores de energía, tales como filamentos, fibras, plaquetas o partículas, originando así un aumento del índice de fractura hasta el triple de su valor original [2]. Esto debido a que los refuerzos desvían la grieta y/o proporcionan elementos puente, que dificultan la apertura de las mismas. Además, los elementos de refuerzo pueden aportar una segunda función al compósito, con lo que se pueden obtener nuevas y mejores propiedades que en un principio el material no tenía [3].

Debido a sus excelentes propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y ópticas, el uso de NTC como elementos de refuerzo se ha implementado en una gran diversidad de nanocompositos cerámicos, en los cuales se ha observado un mejoramiento de las propiedades mecánicas como la dureza, la tenacidad a la fractura y el desgaste por rozamiento [4]; sin embargo, en algunas ocasiones se ha observado también una contribución negativa, cuya explicación suele relacionarse con una mala densificación de los nanomateriales compuestos en relación a los materiales puros, la posible aglomeración de NTC que conduce a defectos en la microestructura y la falta de una interfase con la resistencia adecuada para inducir mecanismos que absorban energía durante la fractura, por ejemplo deflexión de grieta, separación de NTC en la interfase, etc. [5-6]. En este sentido, es importante estudiar tanto los parámetros que intervienen en la síntesis de los nanocompósitos como las interacciones NTC-cerámico

que se forman en estos. Estas últimas pueden afectar tanto las propiedades físicas como químicas de los nanocompositos resultantes pero, a su vez, pueden ser o no favorecidas por las propiedades de los cerámicos de partida por lo que el estudio de estas relaciones es de suma importancia. Por tal motivo, en este trabajo de investigación se estudió la estructura y composición químicas de nanocompositos NTC/caolín y NTC/mullita por medio de DRX, ICP e IR, observándose una influencia importante en la coloración de los mismos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El caolín de mina (CM) se procesó mecánicamente a fin de obtener partículas finas y homogéneas, con un tamaño inferior a los 37 μ m. Posteriormente, este mineral se dispersó con hexametaphosfato de sodio ((NaPO₃)_n) con el objetivo de reducir la mayor cantidad de sílice libre. Para ello, en una celda de flotación (marca Denver), se agregó agua desionizada y la cantidad adecuada de caolín a fin de obtener una pulpa con 45% en masa de sólidos. Una vez generada la pulpa, se añadió 1 KgTon⁻¹ de (NaPO₃)_n (96%, Aldrich), el cual se utilizó como dispersante. La pulpa se agitó a 300 rpm durante 30 min, para lo cual se utilizó el aditamento del atricionador para mezclar la pulpa. A continuación, se adicionó otro tanto de agua desionizada a fin de diluir la pulpa a una concentración de 20 % en masa de sólidos, se agitó un poco y se vació en una probeta de 1 L. Después de asentarse durante 30 min, se obtuvieron dos productos: la pulpa que queda en la parte superior de la probeta, a la cual se le llamará caolín disperso (CD) y la pulpa que se asienta y se desecha, denominada asentado.

La mullita se obtuvo a partir de CM y CD y la cantidad estequiométrica de óxido de aluminio Al₂O₃ (99.99%, Aldrich). La suspensión formada se agitó vigorosamente, luego se secó y se calcinó a 1500°C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 20°/min, dejándose enfriar de manera natural.

Por otra parte, la preparación de los nanocompositos se llevó a cabo con ayuda un sonicador marca Sonics and Materials ajustado a 30 V. Para ello, se ocuparon 2 g de cerámico, el cual se dispersó en una solución con 2% p/v de TritónTM GR-5M (marca Dow Corning), y la cantidad correspondiente a 2% de NTC purificados previamente mediante una digestión ácida.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La composición mineralógica del CM se determinó mediante DRX, a partir de la cual se obtuvo el difractograma mostrado en la figura 1, donde se destaca la presencia de caolinita (PDF 29-1488), como fase cristalina mayoritaria.

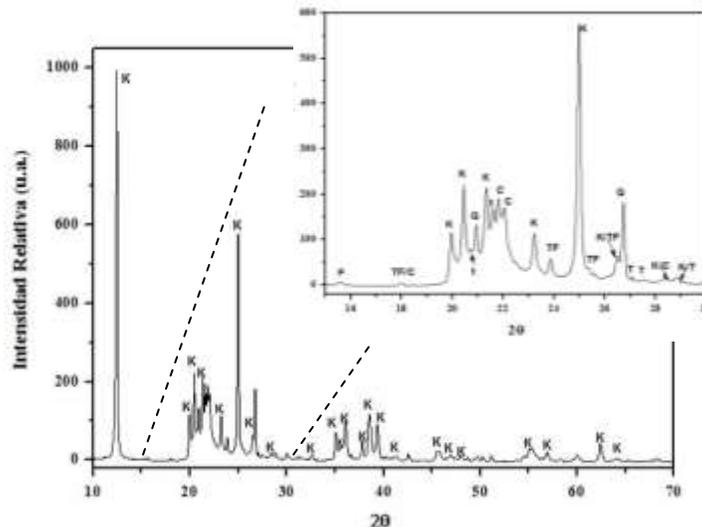


Figura 1. Difractograma de caolín de mina (CM) con una amplificación de la zona donde se aprecia la coexistencia de cristobalita (C) y cuarzo (Q). Además de esta fases, se tiene caolinita (K), óxidos de hierro (F), óxidos de titanio (T) y óxidos titaníferos (TF)

Por otro lado, los picos alrededor de 21 y 26.4° indican la presencia de sílice libre en forma de cuarzo (PDF-2-ICDD01-083-0539), así como cristobalita (PDF-2-ICDD01-082-1403) indicados por los picos alrededor de 21.8 y 22.1°. Una vez que se realiza la dispersión de esta arcilla con $(\text{NaPO}_3)_n$ se observa la disminución del porcentaje de SiO_2 en el caolín disperso, mientras que en el asentado se incrementa (ver Tabla 1). Lo anterior corrobora los resultados de F. Legorreta y col. [7], quienes observaron la dispersión de partículas con un diámetro inferior a los 10 μm , las cuales se componían principalmente por SiO_2 .

Tabla 1. Composición química de caolín de mina, disperso y asentado

Muestra	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	ZrO_2	TiO_2
Mina	34.850	49.577	1.913	0.171	1.078
Disperso	46.301	37.734	1.424	0.177	1.039
Asentado	32.569	51.390	1.800	0.122	0.853

Los difractogramas de estas muestras igualmente corroboran la sustracción de la SiO_2 , ya sea en forma de cuarzo (Q) o cristobalita (C), ver figura 2; sin embargo, llama la atención el pico intenso alrededor de 21.8° correspondiente a la cristobalita, el cual no aparece en ninguno de los otros difractogramas, pero sí en el asentado, lo que sugiere que el $(\text{NaPO}_3)_n$ ha sustraído una importante cantidad de esta fase.

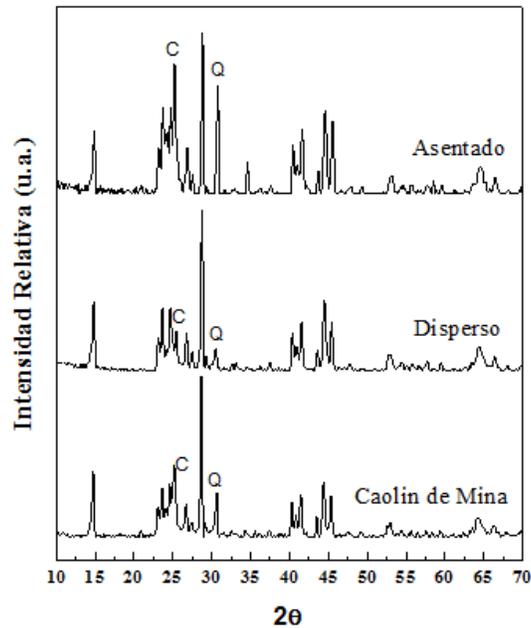


Figura 2. Difractogramas de las muestras de caolín de mina, caolín disperso y caolín asentado, donde cuarzo (Q) o cristobalita (C)

Por otra parte, al analizar los difractogramas de la mullita obtenida a partir tanto de CM como de CD, ver figura 3, se observan picos característicos de la cristobalita, los cuales son más intensos en la muestra MCM debido a la presencia de una mayor cantidad de sílice en el CM, la cual se suma a la obtenida como subproducto de la transformación de caolín a mullita, y que durante el proceso de calcinación se convierte toda a cristobalita a alrededor de 1470°C [8].

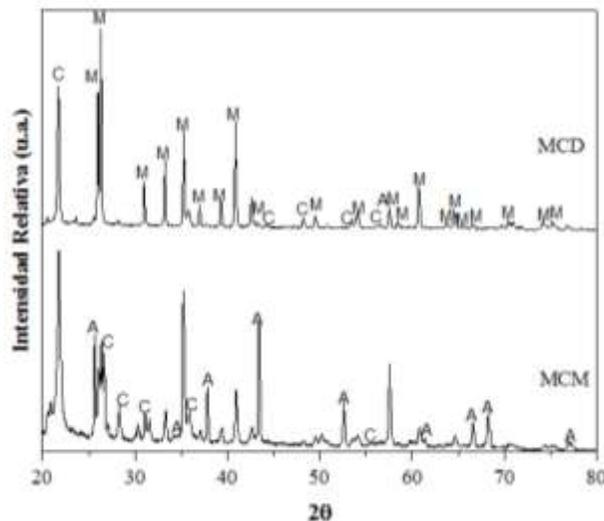


Figura 3. Difractogramas de mullita obtenida a partir de caolín de mina (MCM) y caolín disperso (MCD), calcinada a 1500°C. M=mullita, C=cristobalita y A=alúmina (corundum)

Debido a la cristalinidad y mayor pureza de la muestra MCD, este material fue el que se empleó para posteriores estudios y para preparar el nanocompósito NTC/mullita. Así mismo, se utilizó CD para

preparar el nanocomposito NTC/caolín, a fin de comparar la influencia de las especies de sílice en la estructura química y textura de los mismos. Para ello, previamente los dos cerámicos se analizaron mediante IR. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 4.

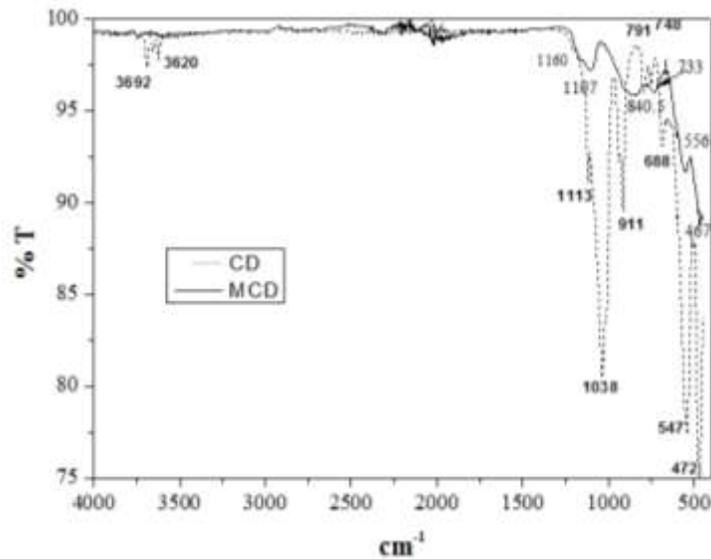


Figura 4. Espectros de infrarrojo de mullita (MCD) y caolín disperso (CD)

La identificación de los modos de vibración permitió diferenciar las geometrías de las especies de Al y Si presentes en la caolinita, y su influencia en el comportamiento de los grupos hidroxilo (OH) superficiales, los cuales son los que van a interactuar con los NTC. De esta forma, en la muestra CD, las bandas localizadas entre 3692 y 3620 cm^{-1} corresponden a los modos de vibración de estiramiento de las especies Al-O-H, donde el Al posee una geometría octaédrica [9]. Por otro lado, entre 1300 y 400 cm^{-1} se observan las bandas de absorción características de los enlaces Si-O. Así, la banda intensa observada en 1038 cm^{-1} , corresponde al estiramiento del Si-O; mientras que las bandas localizadas alrededor de 547 y 472 cm^{-1} se atribuyeron a los doblamientos de los enlaces Si-O-Al y Si-O-Si, respectivamente. Finalmente, en esa misma región se observan las bandas de absorción asociadas al doblamiento de los grupos OH presentes en la capa octaédrica de la caolinita, cuyo desplazamiento depende del tipo de estructura, ya sea 1:1 o 2:1, de la arcilla. En este caso, las bandas alrededor de 911 y 688 cm^{-1} , sugieren la presencia de ambas estructuras; sin embargo, de acuerdo a su intensidad, se determinó la prevalencia de arcilla 1:1, que es la que caracteriza a la caolinita.

Al comparar los modos de vibración de los enlaces Si-O de la muestra CD con los de la MCD se observa el desplazamiento de las bandas en general, a números de onda mayores (por ejemplo, de 1038 a 1107 cm^{-1}), es decir a mayor energía. Esto es, que se incrementa la fuerza de enlace Si-O de la cristobalita presente en la mullita. Lo anterior sugiere que las especies Si-O de la sílice libre presentes tanto en el caolín como en la mullita sean las que estén interactuando favorablemente con los NTC dentro del compósito, ya que al analizar los difractogramas de ambos nanocompósitos, no se observan cambios significativos en la estructura química tanto de la caolinita como de la mullita debidos a la presencia de los NTC. Finalmente, la coloración grisácea del nanocompósito NTC/MCD hace pensar que la fuerza del enlace Si-O de las especies de cristobalita actúa positivamente en la interfase NTC-cerámico, favoreciendo una mayor interacción con los NTC.

CONCLUSIONES

La dispersión del caolín de mina con $(\text{NaPO}_3)_n$ permitió sustraer una importante cantidad de sílice en forma de cuarzo y cristobalita. Por otro lado, a partir de la calcinación de MCD, tanto la sílice libre presente en el CD como la que se iba obteniendo como subproducto de la síntesis de este refractario, se transformó a cristobalita, por lo que se determinó que esta fuera la única especie de sílice presente. A partir del estudio de IR de las muestras CD y MCD, se observó que los enlaces Si-O poseen mayor fuerza en la muestra MCD, es decir, en la cristobalita, cuya interacción con los NTC pudo ser mayor debido a la coloración que presentó el nanocomposito formado con este cerámico.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Schneider, S. Komarneni, "Crystal chemistry of mullite and related phases" in *Mullite* (Ed. Wiley-VCH, 2005) Chapter 1, pp. 1-5.
2. P. F. Becher, "Microstructural design of toughened ceramics", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 74, 2, 1991, pp. 255 -269.
3. P. H. Cury-Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, "Nanocomposites: Synthesis, Structure, Applications and New Opportunities", *Mater. Res.*, Vol. 12, 1, 2009, pp. 1-39.
4. V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application", *Mater. Sci. Eng.*, Vol. 43, 2004, pp. 61-102.
5. A. R. Boccaccini, D. R. Acevedo, G. Brusatin, P. Colombo, "Borosilicate glass matrix composites containing multi-wall carbon nanotubes", *J. Europ. Ceram. Soc.*, Vol. 25, 2005, pp.1515-1523.
6. A. R. Boccaccini, "Nanotubos de carbono en materiales cerámicos: ¿curiosidad académica o materiales útiles", *Cerámica y cristal*, Vol. 140, 2005, pp. 54-62.
7. F. Legorreta-García, V. E. Hernández-Cruz, P. F. Mata-Muñoz, *Rev. Latinoam. Metal. Mat.*, pp. 308-315.
8. H. Wang, C. Li, Z. Peng, S. Zhang, S. "Characterization and thermal behavior of kaolin", *J. Therm. Anal. Calorim.*, Vol. 105, 2011, pp. 157-160.
9. B. Davarcioglu, "Kolsuz-Ulukisla-Nigde Clays, Central Anatolian Region – Turkey and Petroleum Exploration", in *Clay Minerals in Nature – Their Characterization, Modification and Application*, (Intech, New York, 2012) pp. 39-54. 96.
10. V. C. Farmer, "Transverse and longitudinal crystal modes associated with OH stretching vibration in single crystals of kaolinite and dickite", *Spectrochim Acta A*, Vol. 56, 2000, pp. 927-930.

RUTA COMPLEMENTARIA EN LA SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO POR EL MÉTODO POLIOL

Felipe N. Tenorio González^a, Félix Sánchez De Jesús^a, Ana M. Bolarín Miró^a, Claudia. A. Cortés^b

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
felipe_n_58@hotmail.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica, IPN, Deleg. Azcapotzalco, México D.F.
claudia.alicia.cortes@gmail.com

RESUMEN

La hexaferrita de estroncio ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) es un tipo de material magnético que pertenece a la familia de las ferritas duras, es decir con un campo coercitivo elevado. Por sus propiedades magnéticas son utilizadas generalmente para la fabricación de dispositivos electrónicos, principalmente en la generación de energía, grabación magnética y telecomunicaciones. El presente trabajo está enfocado sobre la síntesis de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, por el método polioliol, a partir de mezclas estequiométricas de $\text{Sr}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ y $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, en dietilenglicol (DEG) y posterior tratamiento térmico en un rango de temperaturas entre 500 y 1000°C. Se empleó difracción de rayos X para la caracterización cristalográfica de los polvos obtenidos, de esta manera se comprobó que es posible sintetizar hexaferrita de estroncio mediante polioliol y tratamiento térmico a una temperatura de 950°C. La síntesis mediante polioliol permitió obtener magnetita con estructura espinela inversa y al aplicar el tratamiento térmico la estructura cristalina cambio a estructura hexagonal del grupo espacial P63/mmc. Por otro lado, mediante magnetometría de muestra vibrante, se realizaron ciclos de histéresis en un rango de ± 18 kOe, a temperatura ambiente, obteniendo valores de magnetización de saturación de 56 emu/g y campo coercitivo de 5.7 KOe. Estos resultados son similares a los valores reportados por otros autores que usaron rutas de síntesis diferentes.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita hexagonal es una clase de cerámico magnético [1] considerado como magnéticamente duro, debido a su alta coercitividad [2]. La estructura hexagonal está constituida por un bloque cubico “S” y un bloque hexagonal “R” el cual contiene el ion estroncio [3]. En una celda unitaria, la hexaferrita tiene 24 iones de Fe^{3+} distribuidos en cinco diferentes sitios cristalográficos [4], tres sitios octaédricos (12k, 2a y 4f₂), un sitio tetraédrico (4f₁) y un sitio trigonal bipiramidal (2b), en terminos de ecuación química hay 12 iones Fe^{3+} , de los cuales cuatro tienen espines apuntando hacia abajo, mientras que los ocho restantes apuntan hacia arriba [5], fenómeno que se traduce como 40 magnetones de Bohr, μ_B , la teoría predice que los momentos iónicos tienden a ser antiparalelos cuanto más se aproxima a un valor de 180° el ángulo Fe-O-Fe [6].

La hexaferrita de estroncio ha sido un material comercial y tecnológicamente importante debido a sus propiedades magnéticas, estabilidad química y bajo costo, comparado con los imanes de tierras raras [7]. Con la finalidad de mejorar sus propiedades, se han realizado un gran número investigaciones sobre nuevos métodos de síntesis [8] entre los cuales se encuentra el proceso sol-gel [9], método

hidrotérmico [10], sales fundidas [11], método de estado sólido y el proceso cerámico [12]. Un método de síntesis alternativo y novedoso es el proceso poliol, que fue presentado por primera vez por Fievet *et.al.* en 1989 como un excelente método para sintetizar nanopartículas [13, 14], el cual emplea un polialcohol que funge como solvente y agente reductor (etilenglicol, di-etilenglicol o 1,2 propanodiol) [15]. Este proceso químico es interesante por su bajo costo y fácil procesamiento, ambos aspectos le permiten una adecuada producción a escala industrial [16].

En este escrito se reporta una ruta complementaria para sintetizar la hexaferrita de estroncio, iniciando el proceso mediante el método poliol y posteriormente su tratamiento térmico, ya que debido a la complejidad de la estructura cristalina de la hexaferrita, la energía proporcionada por este método no es la suficiente para que la síntesis se lleve a cabo completamente y es necesario suministrar calor usando un horno tipo mufla.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó una mezcla estequiométrica de $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ (pureza de 99.8%, sigma aldrich) y $\text{Sr}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ (pureza de 99.995%, sigma aldrich) diluida en 125 mL de di-etilenglicol (pureza de 99.8%, sigma aldrich), la cual fue agitada a temperatura ambiente hasta obtener una mezcla homogénea, posteriormente se continuo agitando y calentando la solución hasta 130°C durante 3 horas con la finalidad de llevar a cabo la etapa de nucleación, para la etapa de crecimiento se aumentó la temperatura hasta el punto de ebullición del di-etilenglicol y se mantuvo durante 2 horas. Para la separación y purificación de las partículas obtenidas, se utilizó una ultracentrifugadora marca Beckman Optima XL-100K, en este proceso se agregó etanol absoluto (sigma aldrich) para realizar dos lavados a 10000 RPM durante 15 min.

Para la determinación de las fases presentes en los polvos obtenidos, se realizaron análisis mediante difracción de rayos X (XRD, Inel modelo Equinox 2000), las muestras fueron escaneadas con radiación $\text{CoK}\alpha_1$ ($\lambda=1.7890100 \text{ \AA}$) en un rango de 20°-85° (2 θ), el tiempo de corrida fue de 15 min.

El microscopio de la marca JEOL modelo JSM 6300 fue utilizado en el análisis cualitativo de tamaño de partícula, el estudio se realizó a temperatura ambiente y no fue necesario utilizar recubrimiento conductor, la caracterización fue realizada utilizando 30 kV, con magnificaciones de 300 y 7000X. El estudio de las propiedades magnéticas se realizó a temperatura ambiente, y se empleó un magnetómetro de muestra vibrante marca Microsense EV7 (MMV) realizando ciclos de histéresis aplicando un campo máximo de $\pm 18 \text{ kOe}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran los resultados del análisis mediante DRX, es posible observar que la energía suministrada por el método poliol no es suficiente para obtener la hexaferrita de estroncio, sin embargo se genera magnetita como fase intermedia (Fe_3O_4 , ICSD #28664), en el difractograma no es posible distinguir la presencia de Sr debido al bajo porcentaje de $\text{Sr}(\text{CH}_2\text{COO})_2$ en la ecuación estequiométrica y al límite permisible de la técnica de caracterización (5%).

Del mismo modo, en la figura 1 se aprecia la presencia de otra fase intermedia identificada como hematita (Fe_2O_3 , ICSD # 22505), cuyo origen es consecuencia de aplicar un tratamiento térmico (TT) a 750°C, su aparición resulta predecible ya que en la $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se presentan iones Fe^{3+} mientras que la magnetita solo posee parte de estos iones y otros más de Fe^{2+} ($\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$), de esta manera el material presenta las condiciones necesarias para transformarse en hexaferrita, fase que se puede observar cuando el polvo se somete a temperaturas desde 850, 950 y 1050°C ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, ICSD 16158); las fases se definen mejor a 950°C, ya que al aumentar la temperatura hasta 1050°C algunos picos comienzan a disminuir en intensidad, lo que predice una nueva transformación.

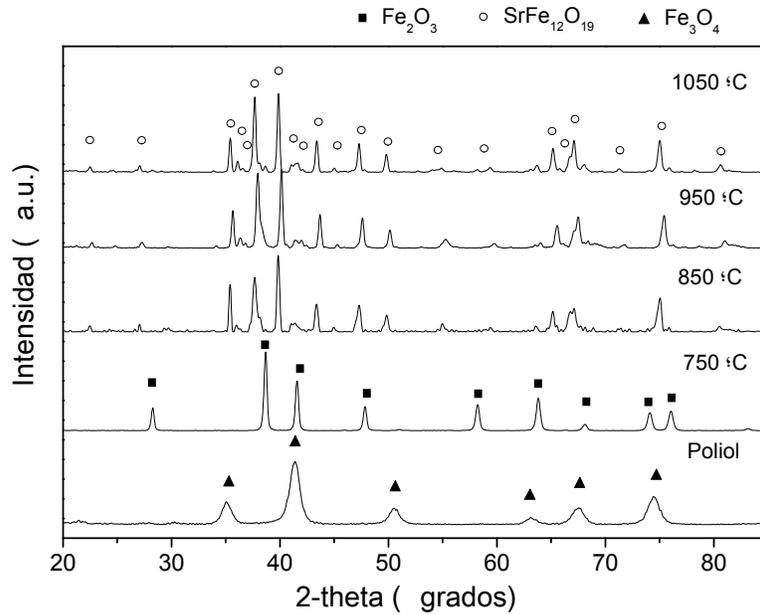


Figura 1. Difractograma de los polvos obtenidos por poliol y con tratamiento térmico

La figura 2 muestra información acerca de las propiedades magnéticas que poseen las fases intermedias, en esta imagen se puede observar que tras la síntesis por poliol se obtiene un material sin campo coercitivo pero con amplia magnetización (58 emu/g), común en la magnetita, pero al aplicar TT a 750°C el valor de magnetización disminuye hasta 0.6 emu/g relacionado con la formación de la hematita.

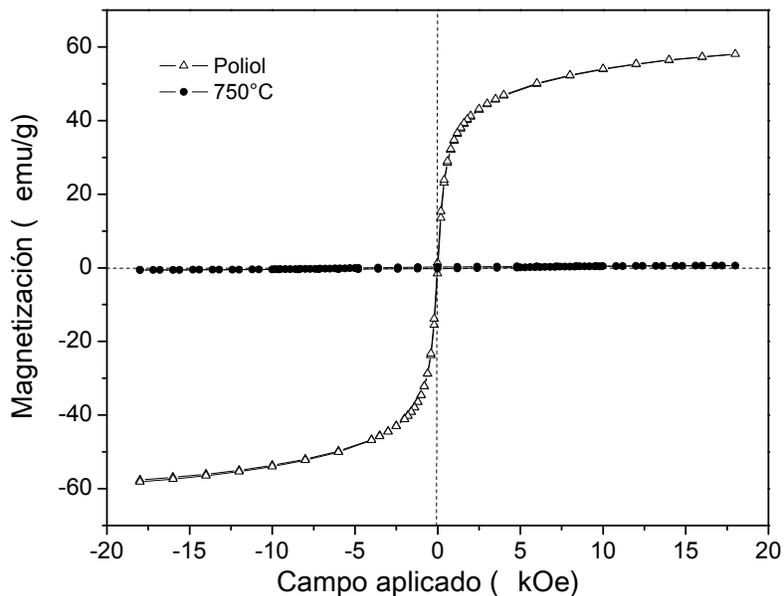


Figura 2. Estudio magnético de los polvos obtenidos por poliol y con TT a 750°C

En la figura 3 se puede observar que a 850, 950 y 1050°C ha aparecido un campo coercitivo de entre 4.2 y 5.7 kOe, valores típicos de la hexaferrita de estroncio, cabe destacar que a 850°C se obtienen 48 emu/g, que indica la transformación parcial de hematita, según la teoría de mezclas. El mejor resultado se obtiene a 950°C ya que se obtienen 53 emu/g de magnetización de saturación y el mayor valor en campo coercitivo, sin embargo se considera que a 1050°C, la hexaferrita parcialmente se ha descompuesto, motivo por el cual el campo coercitivo se ve disminuido (en comparación con la temperatura anterior) pero la magnetización de saturación se incrementa, atribuyéndose a la presencia de cierta cantidad de magnetita.

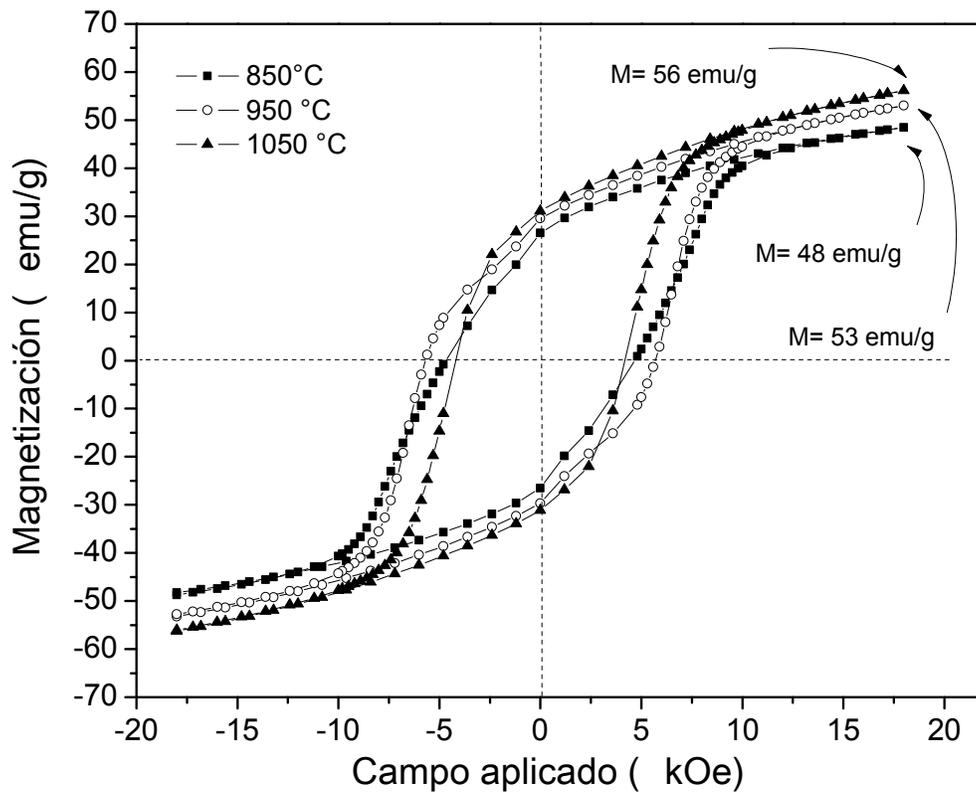


Figura 3. Estudio magnético a diferentes temperaturas

La figura 4 muestra imágenes de MEB sobre el tamaño de partícula, se aprecia que las condiciones de síntesis no han permitido obtener tamaños en escala nanométrica, y en consecuencia la etapa de crecimiento de grano proporcionó tamaños que oscilan entre 1 y 100 μm . Estos resultados pueden ser mejorados al modifican los valores de pH, reducir la temperatura [17] y/o aumentar la velocidad de agitación [18].

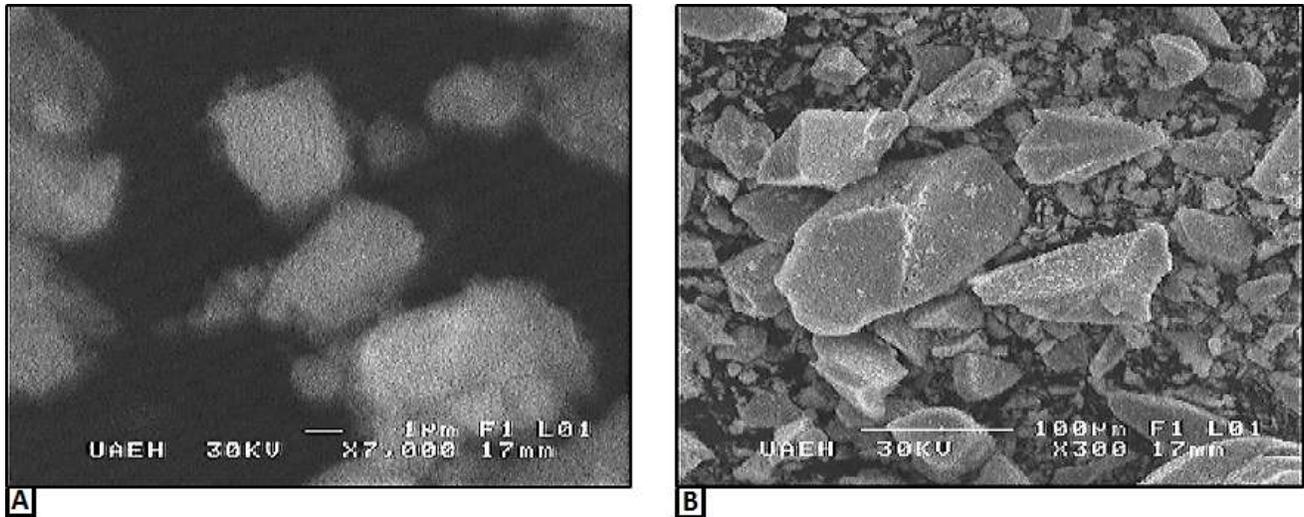


Figura 4. Análisis morfológico por MEB de los polvos obtenidos por poliol

CONCLUSIONES

Es posible obtener la hexaferrita de estroncio por medio del método poliol junto con un tratamiento térmico a partir de 850°C, sin embargo las mejores propiedades magnéticas se obtienen a 950°C. La hexaferrita se obtiene después de pasar por dos fases intermedias (magnetita y hematita) donde el estroncio no se ha podido identificar debido al límite permisible de la técnica de caracterización.

Aunque el tamaño de partícula no se encuentre ubicado en escala nanométrica, se sabe que al realizar modificaciones al proceso se puede reducir el tamaño y a su vez mejorar las propiedades magnéticas del material.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Sonal, N. Tsering, S. Jagdish, C. Kailash and B. Sandeep, "A comparative study on the magnetic properties of $MFe_{12}O_{19}$ and $MAFe_{11}O_{19}$ (M=Sr, Ba and Pb) hexaferrites with different morphologies," (2011) vol. 37, pp. 1833-1837.
2. K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy, T. Cinnasamy and K. Thirunavukarasu, "Synthesis and magnetic properties of conventional and microwave calcined strontium hexaferrite powder," (2011) vol. 2, pp. 638-642.
3. P. Sharma, R. A. Rocha, S. N. Medeiros, B. Halloruche and A. J. Peasano, "Structural and magnetic studies on mechanothesized $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$," (2007) vol. 316, pp. 29-33.
4. P. Jihoon, H. Yang-Ki, K. Seong-Gon, K. Sungho, L. Laalitha S.I., L. Jaejin, L. Woncheol, A. Gavin S, H. Kang-Heon and A. Sung-Yong, "Maximum energy product at elevated temperatures for hexagonal strontium ferrite ($SrFe_{12}O_{19}$) magnet," (2014) vol. 355, pp. 1-6.
5. Z. Zhipeng, W. Zhanyong, W. Xiuting, W. Xiaorui, Z. Jingshi, D. Fengkai, J. Minglin and X. Jiayue, "Differences in the structure and magnetic properties of $Sr_{1-x}RE_xFe_{12}O_{19}$ (RE: Pr and Dy) ferrites by microwave-assisted synthesis method," *Journal of alloys and compounds*, (2014) vol. 610, pp. 264-270.
6. J. Dufour, C. Negro, R. Latorre, F. López Mateos and A. Formoso, "Proceso de obtención de ferritas hexagonales tipo M," *Rev. Metal Madrid*, (1995) vol. 31, pp. 111-119.
7. Y. F. Xu, Y. Q. Ma, S. T. Xu, F. L. Zan, G. H. Zheng and Z. X. Dai, "Effects of vacancy and exchange-coupling between grains on magnetic properties of $SrFe_{12}O_{19}$ and $\alpha-Fe_2O_3$ composites," (2014) vol. 27, pp. 13-18.

8. R. Martínez García, V. Bolivol and L. M. Scolovsky, "Effect of the heat treatment conditions on the synthesis of Sr-hexaferrite," (2011) pp. 1-4.
9. W. Yongfei, L. Qiaoling, Z. Cunrui and J. Hongxia, "Preparation and magnetic properties of different morphology nano-SrFe₁₂O₁₉ particles prepared by sol-gel method," (2009) vol. 467, pp. 284-287.
10. A. Xia, C. Zuo, L. Chen, C. Jin and L. Yaohui, "Hexagonal SrFe₁₂O₁₉ ferrites: Hydrothermal synthesis and their sintering properties," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2013) vol. 332, pp. 186-191.
11. J. Liu, R. Hong, W. Feng, D. Badami and Y. Wang, "Large-scale production of strontium ferrite by molten-salt-assisted coprecipitation," *Powder Technology*, (2014) vol. 262, pp. 142-149.
12. T. Xie, L. Xu and C. Liu, "Synthesis and properties of composite magnetic material SrCo_xFe_{12-x}O₁₉ (x=0-0.3)," *Powder Technology*, (2012) vol. 232, pp. 87-92.
13. T. M. Dung Dung, T. T. Tuyet Le, E. Fribourg-Blanc and M. Chien Dang, "Influence of surfactant on preparation of silver nanoparticles by polyol method," *Adv. Nat. Sci: Nanosci. Nanotechnol.* (2012) vol. 3, pp. 1-4.
14. Z. Ying, J. Shengming, Q. Guanzhou and Y. Min, "Preparation of ultrafine nocol powder by polyol method and its oxidation product," *Materials Science and Engineering B*, (2005) vol. 122, pp. 222-225.
15. N. R. Nik Roselina, A. Azizan and Z. Lockman, "Synthesis of nickel nanoparticles via non-aqueous polyol method: effect of reaction time," *Sains Malaysiana*, (2012) vol. 41, pp. 1037-1042.
16. E. Uchaker, N. Zhou, Y. Li and G. Cao, "Polyol-Mediated solvothermal synthesis and electrochemical performance of nanostructured V₂O₅ hollow microspheres," *The journal of physical chemistry*, (2013) vol. 117, pp. 1621-1626.
17. C. Chang Chen, L. Cheng Hong and C. Bing Hung, "Effects of reduction temperature and pH value of polyol process on reduced graphene oxide supported Pt electrocatalysts for oxygen reduction reaction," *Energy*, (2014) vol. 70, pp. 231-238.
18. Z. Hau Jun, L. Xiao Min, Y. Hiu and S. Xiao Dong, "Effect of the stirring rate on physical and electrochemical properties of LiMnPO₄ nanoplates prepared in a polyol process," *Ceramics International*, (2014) vol. 40, pp. 6690-6704.

EFFECTO DE LA PRESIÓN DE COMPACTACIÓN SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE COMPACTOS DE HEXAFERRITAS DE ESTRONCIO

Omar Cuervo-López^a, Ana M. Bolarín-Miró^a, Claudia A. Cortés^b, Félix Sánchez-De Jesús^b

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
askew_hrpb.007@hotmail.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica, IPN, Deleg. Azcapotzalco, México D.F.
claudia.alicia.cortes@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el efecto de la presión de compactación, que se aplica a polvos de hexaferritas de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (HFSr), sobre sus propiedades físicas tales como: la densidad de los compactos (curva de compresibilidad: densidad vs presión) y el comportamiento magnético de los mismos. La finalidad es definir las condiciones más apropiadas para el procesamiento de los polvos (compactación y sinterización), que permitan alcanzar los mejores resultados en valores de magnetización de saturación y campo coercitivo para los polvos consolidados. Se siguieron dos rutas de procesamiento, en la primera se obtuvieron polvos activados mecánicamente, PAM, mediante molienda durante 5 horas. En el segundo caso se obtuvieron polvos de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ mediante activación mecánica asistida con tratamiento térmico, HFSr AM-TT, los cuales fueron sometidos a molienda durante cinco horas y un tratamiento térmico posterior a 850°C durante 2 horas, el TT es necesario porque la energía aportada por molienda no permite la formación de la hexaferrita. En ambos casos se emplearon cantidades estequiométricas de polvos de: óxido de hierro (III) Fe_3O_2 y óxido de estroncio, SrO. Posteriormente y para ambos tipos de polvo: PAM y HFSr AM-TT, se sometieron a compactación uniaxial en un molde cilíndrico con una prensa hidráulica, aplicando distintas presiones: 750, 1000, 1250 y 1500 MPa, determinando su curva de compresibilidad. Posteriormente los compactos en verde fueron sinterizados a distintas temperaturas: 900°C , 1000°C y 1100°C durante 2 h en un horno de mufla tubular. A continuación se determinó la densidad de los compactos sinterizados, empleando la geometría cilíndrica de los compactos y su masa. Las propiedades magnéticas se extrajeron de los ciclos de histéresis, obtenidos mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV). De las curvas de compresibilidad se obtuvo una densidad máxima de 3.8 g/cm^3 y 3.9 g/cm^3 a 1500 MPa para los polvos obtenidos mediante AM-TT y AM, respectivamente. Por otro lado, al incrementar la presión de compactación incrementa el grado de sinterización, generando un aumento de la densidad. Los resultados de magnetometría muestran que al incrementar la densidad, incrementa la magnetización de saturación. Por el contrario, el campo coercitivo se ve disminuido al incrementar la densidad.

1. INTRODUCCIÓN

Las hexaferritas son materiales magnéticos permanentes o duros, los cuales han sido ampliamente empleados desde su descubrimiento en los años 1950's. A pesar de existir muchos otros, las hexaferritas, particularmente las de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se siguen produciendo, debido a su excelente relación desempeño/costo [1-3]. En particular la hexaferrita de estroncio ha sido un material comercial

y tecnológicamente importante desde el punto de vista tecnológico, debido a sus propiedades magnéticas, estabilidad química y bajo costo, comparado con los imanes de tierras raras [4]. Las propiedades magnéticas de las hexaferritas, particularmente la coercitividad, depende de las propiedades físicas del polvo y de la pieza que conforman, particularmente de la distribución de tamaños de partícula y de densidad, debido a su efecto sobre la anisotropía magnetocristalina [5]. Es sabido que los materiales cerámicos se deben conformar mediante metalurgia de polvos [6], debido a que poseen altos puntos de fusión lo cual limita su obtención por fundición y adicionalmente, son muy frágiles para obtenerlos por métodos de conformado tradicionales, como el corte. Por tal motivo y con el fin de evaluar y definir las mejores condiciones de consolidación y sinterización de los polvos para su empleo en dispositivos, que proporcionen valores adecuados de magnetización de saturación y de coercitividad de las hexaferritas (HFSr), en este trabajo se compactaron y sinterizaron, en distintas condiciones de presión y temperatura, hexaferritas de estroncio producidas y sintetizadas mediante mecanosíntesis de acuerdo a estudios previos [7] y modificando la secuencia de tratamiento.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron como polvos precursores mezclas estequiométricas de 4.0608 g de Fe_2O_3 y 0.8782 g de SrO para obtener la hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, dichos polvos se sometieron a molienda durante un tiempo de 5h en un molino de alta energía marca Spex, modelo 8000D. Parte de los polvos molidos, PAM, fueron tratados térmicamente en un horno eléctrico de mufla tubular hasta 850°C durante 2 h obteniendo HFSr AM-TT. Con la finalidad de obtener la curva de compresibilidad, ambos tipos de polvos (con TT a 850°C y el otro en verde) fueron compactados a presiones de 750, 1000, 1250 y 1500 MPa obteniendo probetas cilíndricas con diferentes dimensiones geométricas, a partir de la medición del diámetro y la altura fue posible calcular el volumen de cada una de las probetas compactadas y junto con su masa se realizaron los cálculos correspondientes para determinar su densidad. Los compactos en verde fueron sinterizados a 900°C , 1000°C y 1100°C durante 2 h. A continuación se calculó la densidad de los compactos sinterizados, teniendo como referencia la medición de sus dimensiones y su masa, los resultados permitieron inferir de manera cualitativa el grado de sinterización y la reducción de la porosidad de las probetas. Finalmente, cada una de las probetas sinterizadas fue caracterizada magnéticamente utilizando un magnetómetro de muestra vibrante Marca MicroSense, modelo EV7, aplicando un campo magnético en un rango de $\pm 18\text{kOe}$ y obteniendo ciclos de histéresis a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la curva de compresibilidad (gráfica de presión de compactación vs densidad) de los polvos activados mecánicamente durante 5 horas, PAM, sin tratamiento térmico posterior.

Tal como se puede observar en la figura 1, la tendencia obtenida es de incremento de la densidad con la presión de compactación, lo cual era esperable debido a que se está comprimiendo el polvo. De esta misma gráfica se obtiene que la densidad máxima que puede alcanzar el polvo sintetizado es de 5.15 g/cm^3 , que corresponde a la densidad teórica del material.

En la Figura 2 se presenta la curva de compresibilidad de los polvos de hexaferrita de estroncio obtenida mediante activación mecánica (5 horas) y tratamiento térmico (850°C durante 2 horas) HFSr AM-TT.

Del mismo modo que en el caso anterior, se observa un incremento de la densidad con el aumento de presión, hasta acercarse a su densidad máxima (asíntota de la curva) que en este caso también es de 5.15 g/cm^3 . En términos de la facilidad para densificar al aplicar presión, para ambos polvos se observan valores muy similares, observándose valores ligeramente superiores para el PAM.

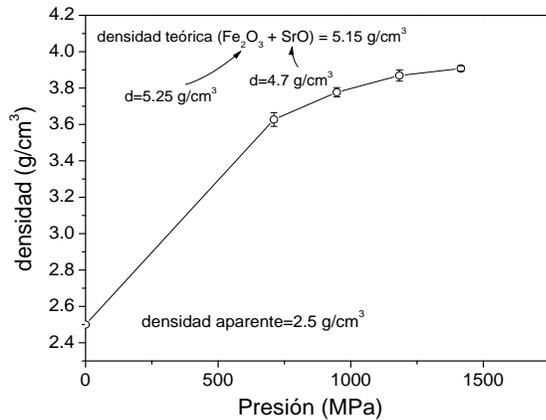


Figura 1. Curva de compresibilidad de polvos activados mecánicamente durante 5 horas, PAM

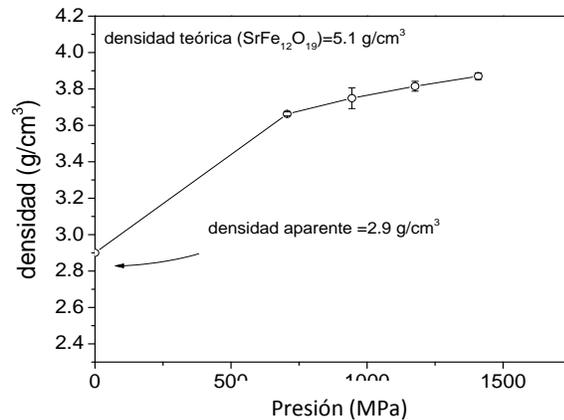


Figura 2. Curva de compresibilidad de polvos activados mecánicamente durante 5 h y tratamiento térmico a 850°C HFSr AM-TT

En la figura 3 se presentan los ciclos de histéresis magnética de los compactos de polvos PAM compactados a 1250 MPa y posteriormente sinterizados a diferentes temperaturas (desde 900 hasta 1100°C) durante 2 h. Tal como se aprecia, la magnetización se mantiene en valores de 56 emu/g, valores típicos para este tipo de materiales [7], sin embargo, la coercitividad está muy afectada por la temperatura, obteniendo valores desde 3.7 hasta 6 kOe. Lo anterior se debe a que al incrementar la temperatura se activan los procesos de difusión en estado sólido y por lo tanto el crecimiento de cristal, disminuyendo el campo coercitivo.

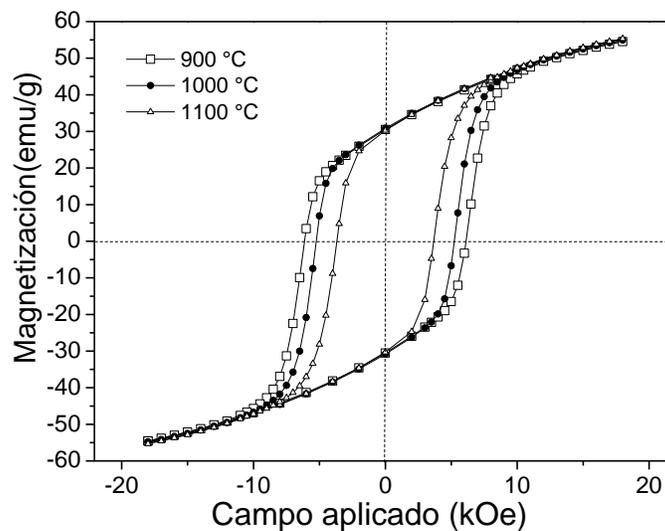


Figura 3. Ciclo de histéresis magnético de PAM compactado a 1250 MPa y tratados térmicamente a diferentes temperaturas: de 900 a 1100 °C

En la figura 4 se presentan los ciclos de histéresis magnéticos de los compactos de polvos de HFSr AM-TT compactado a 1000 MPa y tratados térmicamente a diferentes temperaturas: de 800 a 1100 °C durante 2 h. El primer aspecto a resaltar está asociado a sus valores de magnetización, del orden de 55 emu/g, muy similares a los obtenidos por el método PAM, lo cual indica que ambos métodos de

procesamiento alcanzan el mismo objetivo, sintetizar hexaferrita de estroncio con estructura hexagonal, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$.

En referencia a la coercitividad, se obtienen valores variables, desde 3.8 hasta 6 kOe, para compactos sinterizados a 1000 y 900 °C, respectivamente. Este es el mismo comportamiento observado en la figura 3, con lo cual se concluye que al incrementar la temperatura de sinterización, disminuye el campo coercitivo, lo anterior se atribuye a una mayor interacción (densificación o disminución de porosidad) entre las partículas de polvo a alta temperatura y crecimiento de grano, debido a que se ha promovido la difusión atómica al elevar la temperatura.

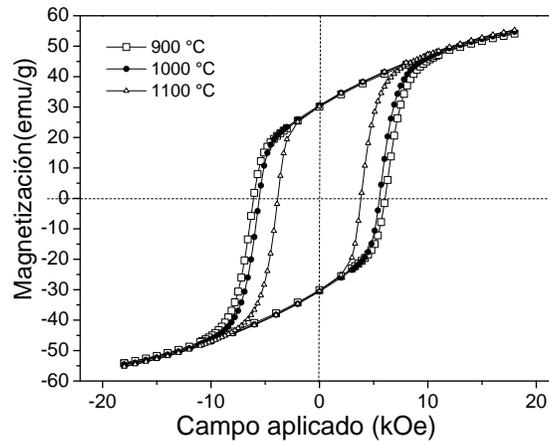


Figura 4. Ciclo de histéresis magnético de polvos de HFSr AM-TT compactado a 1000 MPa y tratados térmicamente a diferentes temperaturas: de 900 a 1100 °C

En la figura 5 se presentan los ciclos de histéresis magnética de los compactos de polvos de HFSr AM-TT compactado a diferentes presiones (750 a 1500 MPa) y tratados térmicamente a 1000 °C durante 2 h. Tal como se puede apreciar, los resultados muestran un efecto prácticamente indetectable de la presión al mantener la temperatura de sinterización constante, lo cual se debe a que el parámetro más importante para el crecimiento de grano o cristal, en el sistema estudiado, es la temperatura, como se extraía de los resultados presentados en la figura 4.

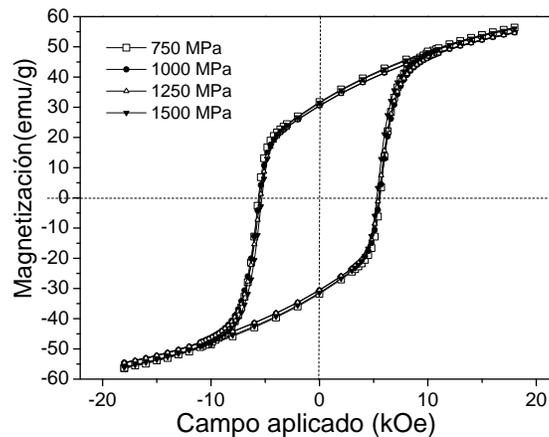


Figura 5. Ciclo de histéresis magnético de polvos de HFSr AM-TT compactado a diferentes presiones (750 a 1500 MPa) y tratados térmicamente a 1000 °C

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mostraron el efecto de la presión de compactación y temperatura de sinterización sobre la densidad, magnetización y coercitividad de compactos, los cuales fueron obtenidos siguiendo diferentes métodos de procesamiento. Independiente de la ruta de procesamiento, se obtuvo exitosamente la hexaferrita de estroncio hexagonal, lo cual se confirmó con los valores de magnetización, los cuales no variaron independientemente del tipo de material procesado, la temperatura y la presión de compactación. La densidad de los compactos incrementa al incrementar la presión de compactación hasta alcanzar el valor de densidad teórica. Al incrementar la temperatura de sinterización disminuye la coercitividad, lo cual se asocia al crecimiento de grano y por lo tanto a la disminución de la anisotropía magnética.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.C: Pullar, "Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics", *Progress in materials science*, Vol 1, 2012, pp 1191-1334.
2. A. Thakur, R. R. Singh, P. B. Barman, "Synthesis and characterization of Nd³⁺ doped SrFe₁₂O₁₉ nanoparticles", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 141, 2013, pp 562-569.
3. Y. F. Xu, Y. Q. Ma, S. T. Xu, F. L. Zan, G. H. Zheng, Z. X. Dai, "Effects of vacancy and exchange-coupling between grains on magnetic properties of SrFe₁₂O₁₉ and α -Fe₂O₃ composites", *Materials Research Bulletin*, Vol. 27, 2014, pp. 13-18.
4. J. H. Luo, "Preparation of Strontium Ferrite Powders by Mechanochemical Process", *Applied Mechanics and Materials*, Vol 110, 2012, pp. 1736-1740.
5. C. Suryanarayana, "Mechanical alloying and milling", ed. Marcel Dekker, 2004, New York.
6. Randall M. German, "Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing", *Metal Powder Industry Ed*, 2005, New York.
7. F. Sánchez-De Jesús, A.M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar. "Mechanosynthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type SrFe₁₂O₁₉", *Ceramics International*, Vol 40, 2014, pp. 4033-4038.

MECANOSÍNTESIS DE $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$: ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS

Félix Sánchez-De Jesús^a, Felipe N. Tenorio^a, Claudia A. Cortés^b, Ana M. Bolarín-Miró^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fsanchez@uaeh.edu.mx

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Azcapotzalco, D. F.

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados del uso de molienda de alta energía para producir hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio, $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$. El objetivo de este trabajo fue estudiar la relación entre las condiciones de síntesis de los polvos de hexaferrita, la estructura cristalina y sus propiedades magnéticas (magnetización de saturación y coercitividad). Mezclas estequiométricas de polvos de Gd_2O_3 , $SrCO_3$ y Fe_2O_3 , fueron sometidas a molienda durante 5 h, en un molino SPEX 8000D en atmósfera de aire, empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1. Los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico durante 2 h a temperaturas entre 500 y 1200°C. Se empleó difracción de RX para elucidar la estructura cristalina en función de la temperatura de tratamiento térmico. Las propiedades magnéticas se determinaron mediante el empleo de un magnetómetro de muestra vibrante (MMV). Los resultados mostraron que es factible obtener $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$ con estructura hexagonal mediante mecano-síntesis y posterior tratamiento térmico a temperatura superior a 800°C, con la presencia de hematita, Fe_2O_3 , que no ha reaccionado completamente. Incrementos de temperatura en el tratamiento no modifican la estructura cristalina, sólo disminuye la cantidad de hematita presente y por lo tanto, las propiedades magnéticas. Los polvos sintetizados presentaron alta coercitividad (7.7 kOe) y adecuada magnetización de saturación, 43.7 emu/g, a 18 kOe, un poco inferior a la reportada debido a la presencia de pequeñas proporciones de hematita.

1. INTRODUCCIÓN

Las hexaferritas más conocidas son las: tipo-M, tipo-Y, tipo-Z, tipo-W, tipo-X y tipo-U, entre ellas la ferrita hexagonal tipo-M ha sido estudiada ampliamente, debido a sus excelentes propiedades, tales como amplia coercitividad, estabilidad química, anisotropía magnética y alta temperatura de Curie [1]. Este tipo de hexaferrita tiene fórmula química de $MeFe_{12}O_{19}$ (Me=Ba, Sr, Pb), donde la complejidad de la estructura exige que los radios iónicos divalentes “Me” tengan aproximadamente el mismo radio iónico divalente oxígeno [2], en consecuencia, al realizar dopaje sustitucional Sr^{2+} son recomendables bajos porcentajes, si el radio iónico divalente así lo exige. Los estudios realizados sobre dopaje han arrojado buenos resultados, por tal razón se han generado un gran número de investigaciones, entre las cuales se puede mencionar la utilización de: La, Tb, Y, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Zr-Cd y La-Pr, cabe señalar que los mejores resultados se obtienen entre 0.1 y 0.3 sustitucional [3-7].

Experimentalmente las propiedades magnéticas de las hexaferritas dependen del método de síntesis y de los parámetros del método, por ejemplo el valor de saturación de magnetización M_s de hexaferrita de estroncio preparada por etilenglicol con el método hidrotermal fue de aproximadamente 10.6 emu/g, mientras que al emplear la ruta de co-precipitación-calcinación se obtienen 84.15 emu/g, por otra parte

los valores de coercitividad H_c se ubican entre 2937 y 5607 Oe [8], de esta manera se justifica la síntesis por un gran número de métodos, entre los cuales se encuentra mecano-síntesis [9], sol-gel [10], síntesis asistida por microondas [11], co-precipitación, técnica de citrato-gel y otras. Sin embargo y tal como se muestra en la síntesis de $BaFe_{12}O_{19}$, el proceso mecano-síntesis continua siendo de gran interés, ya que proporciona resultados en términos estructurales y propiedades magnéticas no obtenidos por rutas convencionales y químicas.

A continuación se presentan resultados arrojados por el método de mecano-síntesis para producir hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio, $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$. El objetivo de este trabajo fue estudiar la relación entre las condiciones de síntesis de los polvos de hexaferrita, la estructura cristalina y sus propiedades magnéticas (magnetización de saturación y coercitividad).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

A partir de la estequiometría de la hexaferrita dopada del tipo $Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$, se preparó una mezcla de polvos que se sometió a molienda de alta energía. Los materiales de partida fueron polvos de: $SrCO_3$ (pureza 98%, sigma aldrich), Fe_2O_3 (pureza 99.98%, sigma aldrich) y Gd_2O_3 (pureza 99.9%, sigma aldrich). El proceso mecano-síntesis se llevó a cabo en un molino Spex 8000D empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1, a temperatura ambiente en atmosfera de aire, como medios de molienda se emplearon viales de acero endurecido de 50 cm³ y esferas de acero con diámetro de 1.27 cm. El tiempo de molienda fue de 5 horas divididas en 90 min de trabajo por 30 min de descanso para evitar sobrecalentamiento en los viales. Los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico (horno de mufla tubular marca Barnstead modelo F21135) durante 2 h con calentamiento de 10°/min hasta temperaturas de 850°, 1100° y 1200° C.

Se empleó un difractor marca Inel modelo Equinox 2000 para realizar el análisis de Difracción de Rayos X, DRX, los polvos fueron analizados con radiación $CoK\alpha_1$ ($\lambda=1.7890100$ Å) empleando un rango de 20°-85° (2 θ), en vista que el equipo posee un detector curvo, el tiempo-escaneo fue de 15 min ofreciendo un paso de 0.0315008. El estudio de las propiedades magnéticas se realizó a temperatura ambiente, y se empleó un magnetómetro de muestra vibrante marca Microsense EV7 (VSM) aplicando ciclos de histéresis con un campo máximo de ± 18 kOe.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra el análisis mediante DRX, de donde se concluye que no es posible obtener la hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio al someter el material durante 5 h de molienda, puesto que no se distinguen los picos característicos de esta fase, no obstante se genera hematita (Fe_2O_3 , ICSD #22505) que muestra alguna proporción de difusión de átomos, proporcionados por el resto de materiales precursores. Esta fase intermedia permite reducir la cantidad de energía que deberá ser suministrada mediante tratamiento térmico, sin embargo con ninguna de las temperaturas de ensayo empleadas en este trabajo se ha podido obtener por completo el ordenamiento atómico deseado. A 850 °C comienza la transformación de hexaferrita, lo cual se evidencia por la presencia de nuevos picos, correspondientes a la fase típica de la hexaferrita ($SrFe_{12}O_{19}$, ICSD #16158), pero no han aparecido por completo los picos característicos de la fase deseada.

A partir de 950°C aparecen completamente los picos correspondiente a la hexaferrita, pero se mantienen los picos característicos de Fe_2O_3 , incluso a 1200°C aún existe mezcla de hematita (Fe_2O_3) con hexaferrita de estroncio dopada con gadolinio ($Gd_{0.3}Sr_{0.7}Fe_{12}O_{19}$), lo cual es atribuido a la diferencia en el estado de oxidación del ión sustitucional Gd^{+3} , con respecto al ion sustituido Sr^{2+} , que genera a su vez vacancias para mantener la neutralidad iónica necesaria para que el cerámico sea estable en condiciones normales.

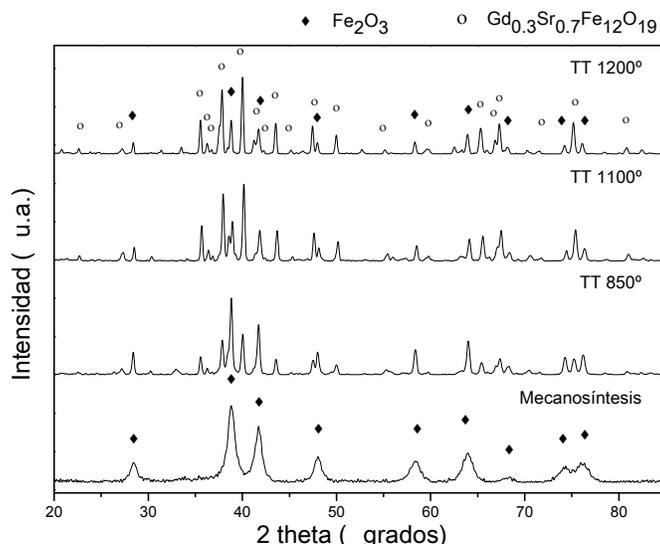


Figura 1. Difractogramas de polvos después de mecanosíntesis, TT 850°, 1100° y 1200°C

En la fig. 2 se presentan los ciclos de histéresis magnéticos para los materiales sintetizados, en el cual se aprecian las características magnéticas de la hematita cuando finaliza el proceso de mecanosíntesis, ya que su campo coercitivo es prácticamente nulo y el valor de magnetización tiende a cero, con apenas 0.8 emu/g. Al aplicar el TT a 850°C, la Fe₂O₃ se ha transformado en hexaferrita dopada, con un campo coercitivo de 7.7 kOe, pero la transformación es parcial, ya que la magnetización es de 22.4 emu/g, propiedad que se intensifica hasta 38.8 emu/g cuando el TT se aplica a 1100°C, a esta temperatura la coercitividad es de 6.1 kOe. Sin duda los mejores valores de magnetización se obtienen a 1200°C siendo 43.7 emu/g, no así la coercitividad ya que es de 4.7 kOe. Recordando que la coercitividad es una propiedad extrínseca y por lo tanto dependiente de numerosas factores tales como el tamaño de partícula.

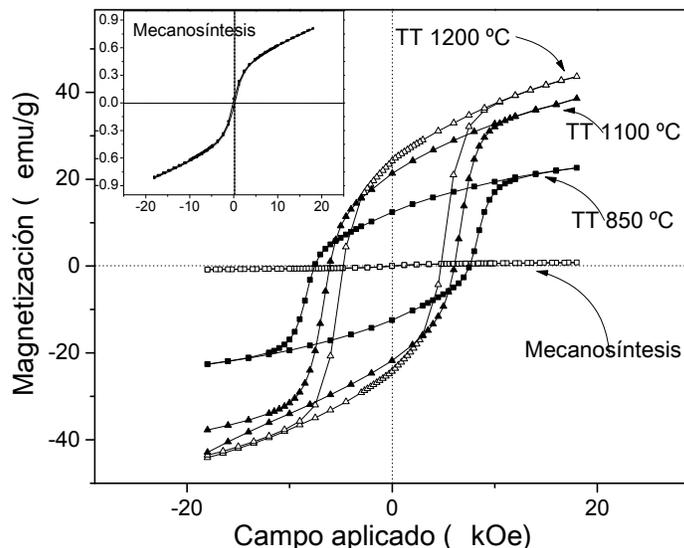


Figura 2. Estudio por VSM de polvos después de mecanosíntesis, TT 850°, 1100° y 1200°C

CONCLUSIONES

La aplicación de molienda de alta energía sobre mezclas de polvos (Fe_2O_3 y SrCO_3) durante 5 horas y aplicando un TT de 1200°C produce $\text{Gd}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ con la presencia de hematita que no ha reaccionado completamente durante el proceso de síntesis. Incrementos de temperatura en el tratamiento térmico no modifican la estructura cristalina, sólo disminuye la cantidad de hematita presente y por lo tanto, las propiedades magnéticas, particularmente la magnetización. Los polvos sintetizados presentaron alta coercitividad (7.7 kOe) y adecuada magnetización específica a 18 kOe de 43.7 emu/g, un poco inferior a la reportada debido a la presencia de pequeñas proporciones de hematita.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Guk Hwan, H. Tae Yeon, K. Jongryoul, K. LimBae, K. Namseok, J. Kwang Won, K. Min y C. Yong Ho, "Novel method for low temperature sintering of barium hexaferrite with magnetic easy-axis alignment" *Journal of the European Ceramics Society*, (2014) vol. 34, pp. 1227-1233.
2. S. Kanagesan, M. Hashim, S. Jesurani, T. Kalaivani, I. Ismail y M. Shafie, "Particle morphology and magnetic properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ powder calcined conventionally and by microwave heating" *Journal of alloys and compounds*, (2012) vol. 543, pp. 49-52.
3. B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen y J. P. Liu, "Influence of RE^{3+} co-substitution on the structure and magnetic properties of $\text{Sr}_{0.82}\text{RE}_{0.18}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ (RE: $\text{La}_{0.18-x}\text{Pr}_x$) ferrites" *Journal of alloys and compounds*, (2013) vol. 581, pp. 275-281.
4. M. Naeem Ashiq, M. Javed Iqbal y I. Hussain Gul, "Structural, magnetic and dielectric properties of Zr-Cd substituted strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) nanoparticles" *Journal of alloys and compounds*, (2009) vol. 487, pp. 341-345.
5. B. K. Rai, S. R. Mishra, V. V. Nguyen y J. P. Liu, «Synthesis and characterization of high coercivity rare-earth ion doped $\text{Sr}_{0.9}\text{RE}_{0.1}\text{Fe}_{10}\text{Al}_2\text{O}_{19}$ (RE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, and Gd)" *Journal of Alloys and Compounds*, (2013) vol. 550, pp. 198-203.
6. I. Ali, M. U. Islam, M. S. Awan, M. Ahmad, M. Naeem Ashiq y S. Nasseem, "Effect of Tb^{3+} substitution on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrites synthesized by sol-gel auto-combustion technique" *Journal of alloys and compounds*, (2013) vol. 550, pp. 564-572.
7. W. Onrebroy, K. Papato, G. Rujijanagul, K. Pengpat y T. Tunkasiri, "Study of strontium ferrites substituted by lanthanum on the structural and magnetic properties" *Ceramics International*, (2012) vol. 385, pp. S415-S419.
8. Y. F. Xu, Y. Q. Ma, S. T. Xu, F. L. Zan, G. H. Zheng y Z. X. Dai, "Effects of vacancy and exchange-coupling between grains on magnetic properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ and a- Fe_2O_3 composites" *Materials Research Bulletin*, (2014) vol. 57, pp. 13-18.
9. F. Sánchez-De Jesús, A. Bolarín-Miró, C. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela y S. Ammar, "Mechanosynthesis, crystal structure and magnetic characterization of M-type $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ " *Ceramics International*, (2014) vol. 40, pp. 4033-4038.
10. T. T. Viet Nga, N. Phuc Duong, T. Thanh Loan y T. Duc Hien, "Key step in the sunthesis of ultrafine strontium ferrite powders ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) by sol-gel method" *Journal of alloys and compounds*, (2014) vol. 610, pp. 630-364.
11. W. Zhanyong, Z. Liuming, L. Jieli, Q. Huichun, Z. Yuli, F. Yongzheng, J. Minglin y X. Jiayue, "Microwave-assisted synthesis of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites" *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2010) vol. 322, pp. 2782-2785.

SÍNTESIS POR QUÍMICA DULCE DE MATERIALES NANOMÉTRICOS BASE W-O-C SOPORTADOS SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO

Edwin R. Oseguera-Amezcu^a, Claudia Cortés-Escobedo^a, Rosa de G. González-Huerta^b

¹CIITEC, IPN, Cda. Cecati s/n, Azcapotzalco, Mexico D.F.
osegueraiqi@hotmail.com

^bESIQIE- IPN, Laboratorio de Foto-Electrocatalisis, UPALM, México, DF.

RESUMEN

Se muestran los resultados de la síntesis por química dulce de compuestos base tungsteno soportados sobre nanotubos de carbono (NTC) para su potencial utilización en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en celdas de combustible del tipo membrana de intercambio protónico, PEM por sus siglas en inglés. Para la síntesis mediante química dulce, también conocida como método del poliol, se utilizaron complejos de dietilenglicol (DEG) con sales de tungsteno y/o platino en suspensiones de NTC en DEG. Se presentan resultados de la caracterización de la estructura cristalina por difracción de rayos X, morfológica por microscopía electrónica de barrido y química por espectroscopia de infrarrojo.

Se estudia el efecto del WO_x en compuestos NTC/WO_x y Pt/NTC/WO_x y se comparan por medio de parámetros cinéticos tales como: pendiente de Tafel, corriente de intercambio y coeficiente de transferencia, obtenidos por caracterización electroquímica con las técnicas de voltametría cíclica (VC) y voltametría lineal (VL) para determinar su actividad catalítica en la reacción de reducción de oxígeno.

1. INTRODUCCIÓN

Por largo tiempo se creyó que el suministro de petróleo sería seguro y casi ilimitado, pero las crisis petroleras transformaron ese suministro seguro de petróleo barato en un suministro inseguro y caro. A la vista de las reservas disponibles y a las proyecciones tan pesimistas, parece evidente que en el futuro cercano harán falta fuentes de energías alternas, si se tienen en cuenta las enormes necesidades energéticas del mundo industrializado. Se necesita un nuevo régimen de energía, que debe cumplir con las siguientes características: limpio, disponible y eficiente. Recientemente se ha prestado gran atención a las celdas de combustible, dispositivos electroquímicos que están destinados o ser una de las fuentes de energía preferidas a mediano plazo.

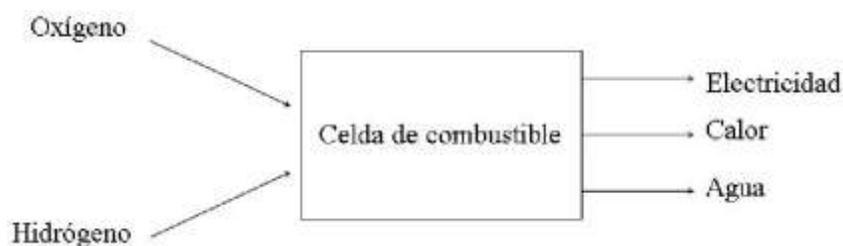
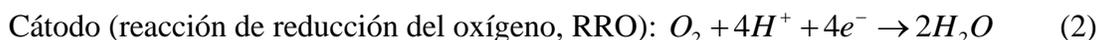


Figura 1. Entradas y salidas de una celda de combustible

El interés en las celdas de combustible de membrana de intercambio protónico (CCMIP), estriba en su limpieza, versatilidad y altas eficiencias obtenidas de la transformación de energía química a energía eléctrica, sobre todo para aplicaciones portátiles, como celulares, laptops y automóviles, debido a su baja temperatura de operación.

Las reacciones químicas que tienen lugar en una celda de combustible son las siguientes:



De las dos semireacciones que ocurren en la celda, la RRO es la reacción limitante en una celda de combustible, por presentar una cinética lenta que resulta determinante en el desempeño global de la celda de combustible (CC), es por ello que se considera muy importante su estudio y desarrollar catalizadores que ofrezcan un buen desempeño en la RRO al menor costo posible. Cuando ocurre la RRO en la celda de combustible se necesita un alto sobrepotencial asociado al hecho de que el enlace O-O requiere una alta energía para ser disociado lo cual causa que se produzca la reducción tres órdenes de magnitud más lenta que la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH). A pesar de los estudios que se han realizado para conocer el mecanismo de reacción de la RRO no se encuentra totalmente comprendido, sin embargo el modelo más aceptable y sencillo es el de Damjanovic (figura 2) [1-4].

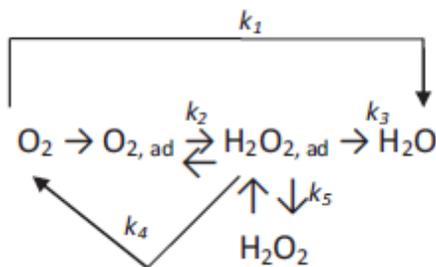


Figura 2. Rutas de reacción propuestas por Damjanovic [4].

k_1 . Ruta sin intermediarios conocida como “directa” o de 4 e-.

k_2 . Se forma peróxido de hidrógeno adsorbido.

k_3 . El peróxido adsorbido formado con k_2 se puede reducir a agua.

k_4 . Dicho peróxido de hidrógeno adsorbido se puede descomponer químicamente en la superficie del electrodo.

k_5 . Se puede desorber y diluirse en la solución.

Los catalizadores base platino, soportados en carbón de alta superficie son ampliamente utilizados en las celdas de combustible de baja temperatura (CC), sin embargo, la corrosión de los materiales soporte de carbón para los catalizadores como el carbón vulcan, ha sido reconocido como una de las causas de la degradación del desempeño de las CC, particularmente bajo ciclos repetidos de inicio-paro o condiciones de alto potencial. Para mejorar la estabilidad del soporte de carbono, materiales con mayor carácter grafitico como los nanotubos o nanofibras de carbono han sido puestos a prueba en condiciones de la CC. Estos carbones nanoestructurados muestran velocidad más baja de corrosión, sin embargo, no evita la oxidación del carbono, simplemente reducen su velocidad. Debido a su alta estabilidad en el ambiente de CC, los materiales cerámicos como WO_3 , WC_x , TiO_2 y TiO_x han sido investigados como sustitutos al carbón en soportes de catalizadores para la CC. El creciente interés en

el uso de materiales basados en W como soporte de catalizadores también se debe a la posibilidad de un efecto sinérgico entre el catalizador metálico soportado y el soporte cerámico. Así, los óxidos y carburos de tungsteno han sido probados como soportes alternos al carbón para CC [5-7].

Existen estudios que han mostrado que los óxidos de tungsteno, WO_3 , exhiben una buena transferencia de protones debido a la formación de hidratos trioxidados de tungsteno, lo que es una propiedad atractiva para soportes de catalizadores para CC. El WO_3 también ha mostrado ser térmicamente más estable, bajo condiciones de oxidación electroquímica, que el carbón Vulcan XC-72R. Recientemente, algunos documentos han dirigido el uso de microesferas y óxidos nanoestructurados de tungsteno como alternativa a soportes. Estos materiales poseen propiedades interesantes como mayor estabilidad y mayor superficie que el WO_3 convencional. [9]. Recientemente, el uso de carburos de tungsteno, WC y W_2C , como alternativas de soportes al carbón para catalizadores de CC han recibido una gran atención. Como electrocatalizadores son altamente resistentes al envenenamiento por CO y estables en soluciones ácidas y básicas, aunque su actividad electrocatalítica para oxidación de metanol es baja. Sin embargo, su actividad puede ser mejorada añadiendo una pequeña cantidad de platino a los carburos de tungsteno. Análogamente, la presencia del carburo de tungsteno promueve la actividad electroquímica para la reacción de reducción de oxígeno sobre platino [5-7]. Con bajas cargas de Pt, la distancia promedio entre las partículas metálicas es mayor, por lo tanto, la conducción de electrones que involucran la filtración o mecanismo de saltos de electrones es improbable [7].

Los materiales basados en tungsteno pueden jugar diferentes roles en los sistemas de CC. Son los únicos compuestos que pueden ser utilizados como catalizadores, co-catalizadores, soporte de catalizadores y electrolitos en diferentes tipos de CC. En particular, los materiales a base de tungsteno cumplen los requerimientos para su uso como soportes de catalizador térmicamente estables alternativamente y en combinación con el carbono en la temperatura de operación intermedia de las CC. El presente trabajo describe la actividad electrocatalítica que presentan catalizadores de Pt/C y Pt/ WO_x /C en la reacción de reducción de oxígeno.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de catalizadores

Para la síntesis y caracterización de catalizadores Pt/C se utilizaron como soporte nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM). Como precursor de platino se utilizó dicloruro de platino ($PtCl_2$) y como disolvente dietilenglicol. Primeramente y para obtener una distribución homogénea de los nanotubos en el disolvente se dispersaron durante 30 minutos utilizando un dispersor de propela, para posteriormente añadir la sal de platino. Esta solución es llevada a calentamiento hasta llegar a ebullición ($219^\circ C$), siguiendo una velocidad de calentamiento de $2^\circ C/min$, se mantiene en ebullición durante 3 horas para asegurar la completa reducción de la sal de platino. Se utilizó un matraz de tres bocas de 250mL y un aspa giratoria para mantener en agitación la solución durante todo el tiempo de reacción. Posteriormente se filtró el catalizador y se realizaron lavados con etanol para eliminar el excedente de DEG. Por último se trató la muestra térmicamente a $500^\circ C$ durante una hora en un horno tubular.



Figura 3. Equipo utilizado para la síntesis de electrocatalizadores por el método del polioli

2.2 Tratamiento de exfoliación a nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono exfoliados (NTC-ex) fueron preparados dispersando 0.25g de NTC en 15 mL de H_2SO_4 concentrado, esta solución se mantuvo en agitación durante 1 hr y se llevó hasta una temperatura de 50°C . Posteriormente se agregaron cuidadosamente 1.5 g de KMnO_4 y se deja reaccionar. Cuando todo el KMnO_4 fue consumido se añadieron 30mL de agua desionizada y 3mL de H_2O_2 al 30%. Los NTC-ex fueron extraídos por medio de una centrifuga, la cual se operó a 2500 rpm durante 20 min para separar los nanotubos del líquido, para eliminar el exceso de solventes oxidantes se realizaron lavados con agua desionizada.

2.3 Estudio electroquímico

Para el análisis electroquímico de las muestras se utilizó una celda de vidrio Pyrex de doble pared de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo comercial RDE0008 de carbón vítreo con 0.196 cm^2 con un soporte de teflón, el electrodo de referencia fue de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (ES), cuyo potencial estándar es de $E=0.680\text{ V}$ con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) y como contraelectrodo se utilizó una malla de titanio platinada, con un área geométrica mayor a los 10 cm^2 . Los potenciales se reportan respecto al electrodo normal de hidrógeno, ENH y se utiliza una solución 0.5M de H_2SO_4 como electrolito, las corrientes se referencian respecto al área geométrica del electrodo de trabajo.

Para la preparación del electrodo de trabajo primeramente, se trata la superficie del carbón vítreo expuesta con una lija #600, hasta lograr una superficie plana junto con el soporte de teflón para que la película delgada de tinta se adhiera al carbón vítreo, posteriormente se limpia la superficie con alcohol etílico para quitar impurezas que se encuentren en la superficie. Las tintas catalíticas se prepararon en un vial pesando 1 mg de catalizador, se añadieron $60\text{ }\mu\text{L}$ de alcohol etílico como diluyente y $8\text{ }\mu\text{L}$ de Nafión® líquido (5% peso de etanol) como adherente al electrodo, la mezcla se homogeneizó en un baño de ultrasonido durante 15 minutos hasta formar una suspensión homogénea denominada “tinta catalítica”. De la tinta catalítica se toman $8\text{ }\mu\text{L}$ con una micropipeta y se depositaron en el centro del electrodo abarcando toda el área geométrica del carbón vítreo. Se dejó secar la tinta a temperatura ambiente durante 15 minutos hasta observar una película delgada y homogénea en la superficie. El electrodo de trabajo se acopló a un rotor Pine con control para diferentes velocidades de rotación, conectado a un potenciostato/galvanostato Autolab, cuya respuesta fue analizada con el software NOVA Autolab. Previo a los estudios de voltametría lineal se emplea la técnica de voltametría cíclica, la cual tiene como finalidad activar el electrodo de trabajo, eliminar óxidos superficiales y oxígeno adsorbido durante la preparación del electrodo. El proceso de reducción–oxidación de la superficie

aumenta las propiedades electrocatalíticas de los materiales analizados, además de que existe una reestructuración de la superficie a escala atómica que estabiliza los compuestos catalíticos. Esta técnica además de activar la superficie de los catalizadores también se puede utilizar para analizar las señales características de óxido-reducción que se llevan a cabo en ciertos metales, como el platino el cual se está estudiando en este trabajo. Se burbujeó argón para desoxigenar el electrolito durante 15 min. Se llevaron a cabo 10 barridos cíclicos en un rango de potencial de 0 V a 1.2 V (ENH) a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} para limpiar el electrodo y 2 barridos a una velocidad de 50 mV s^{-1} , en el mismo rango de potencial para analizar la distribución de sitios activos y los procesos de oxido-reducción que ocurren en la superficie del electrodo. Una vez activado el electrodo se realizan voltametrías lineales a diferentes velocidades de rotación para el estudio de la RRO. La solución electrolítica fue burbujeada con oxígeno por 15 minutos para saturar la solución electrolítica, hasta alcanzar un potencial a circuito abierto, E_{ca} , en esta técnica este es un parámetro muy importante, se debe monitorear y verificar en cada corrida experimental de voltametría lineal a las distintas velocidades de rotación del electrodo, se analiza si es estable y el tiempo que tarda en alcanzar el valor esperado, también se debe cuidar que siempre alcance el mismo valor, si entre cada corrida no se alcanza el voltaje de la primera corrida es un indicador de inestabilidad del catalizador. La velocidad de barrido fue de 5 mV s^{-1} . El intervalo de potencial utilizado fue del E_{ca} a un potencial de 0.18V (ENH) Las velocidades de rotación utilizadas para las corridas de los diferentes catalizadores fueron: 100, 200, 400, 900, 1600 y 2500 rpm, iniciando del valor máximo al valor mínimo. Entre cada barrido se permite al sistema alcanzar el E_{ca} inicial burbujeando oxígeno durante 5 min, una vez alcanzado el potencial el flujo de oxígeno es retirado del electrolito para evitar ruido en la respuesta electroquímica, pero se deja en la superficie de la solución para asegurar la saturación de la solución.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 4 presenta el último de 2 ciclos realizado a una velocidad de 50 mV s^{-1} de 0 a 1.23 V/ENH de los soportes utilizados para la síntesis de electrocatalizadores Pt/C, se exhiben también las curvas generadas por el carbón vulcan, ya que funge como soporte comercial para este tipo de catalizadores y se incluye con fines comparativos, adicionalmente se muestra el comportamiento de nanotubos de carbono con 10% peso de WO_x para poder conocer si pudiera tener una función como co-soporte. Se observa que el tratamiento de exfoliación en los nanotubos de carbono generó un aumento en la actividad interfacial de los NTC-ex. Estas señales, tanto en el barrido anódico como en el catódico, aparecen a los mismos potenciales, por lo que estos procesos se atribuyen a fenómenos de adsorción/desorción de especies sobre grupos funcionales, por lo tanto, el tratamiento de exfoliación ha brindado grupos funcionales sobre la superficie “abierta” de los tubos.

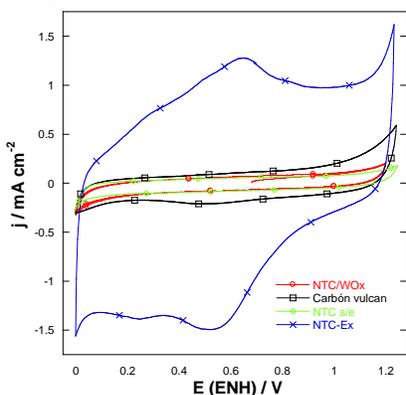


Figura 4. Comparación de voltametrías cíclicas a 50 mV s^{-1} de soportes para catalizadores Pt/C

Los nanotubos de carbono con tratamiento de exfoliación exhiben mayor capacitancia respecto los nanotubos de carbono sin exfoliar, en este caso el área superficial corresponde a la capacitancia ya que se tiene un proceso no faradaico, lo que indica que los NTC-ex tienen mejores propiedades debido a su superior área superficial, en la tabla 1 se muestran valores de capacitancia comparativos. El aumento en la capacitancia se atribuye a grupos funcionales producto del tratamiento de exfoliación, además estos grupos funcionales propician la nucleación de partículas de platino en la superficie de los nanotubos de carbono.

Tabla 1. Capacitancia de soportes de carbono

Material	Capacitancia ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
MWCNT	278.37
e-MWCNT	11762.00
Carbón Vulcan	1048.50
Pt másico	40

La figura 5 muestra las voltametrías cíclicas de los catalizadores sintetizados por el método del polirol. La zona de adsorción y desorción de protones, se encuentra entre 0 a 0.3 V/ENH, continuando con el barrido anódico la formación de óxidos comienza en 0.5 V/ENH y finaliza en 1.2 V/ENH. En el barrido catódico la señal de reducción se encuentra a un potencial de 0.75 V/ENH y la zona de la doble capa entre 0.3 y 0.5 V/ENH. Se observa la respuesta característica del platino únicamente en la muestra con NTC-ex y TT. Se observa una densidad de corriente similar en el catalizador 10%Pt/90%NTC-ex con TT y el Pt- Etek en todo el rango de potencial, esto indica una distribución similar de sitios activos en estas muestras a diferencia de las otras sin tratamiento de exfoliación ni térmico, esto indica una mayor distribución de sitios activos y mayor área superficial debido al tratamiento de oxidación

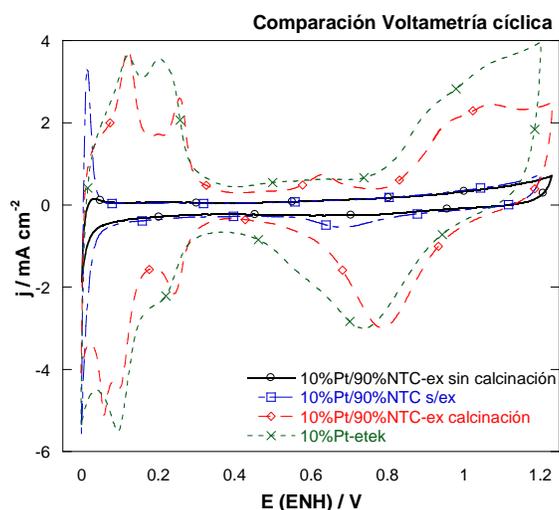


Figura 5. Comparación de voltametrías cíclicas a 50 mV s^{-1} de catalizadores 10%Pt/90%NTC

La figura 6 muestra las curvas de polarización de las muestras analizadas a 900 rpm para los electrocatalizadores con Pt/C. Se observan tres zonas características de la respuesta de electrodo de

disco rotatorio, una a bajos sobrepotenciales, entre 0.95 y 0.85 V/ENH, donde la transferencia de electrones es la etapa determinante de la reacción ya que la densidad de corriente, j , es claramente independiente de la velocidad de rotación del electrodo, ω y se observan bajas densidades de corriente. La zona de control difusional se observa de 0.7 V hasta 0.2 V, la corriente depende de la velocidad de rotación del electrodo, se observan mesetas casi horizontales, lo que indica que la reacción se lleva a cabo a la suficiente velocidad que permite un control difusional a potenciales mas catódicos. Por último la zona mixta donde están presentes los dos fenómenos, el primero es la transferencia de electrones (contribuye al aumento de intensidad de corriente) y el transporte de masa (transporte de oxígeno a la superficie del electrodo vía difusión). Ambos procesos influyen en la velocidad de reacción. Se observa mayor actividad catalítica en el catalizador con nanotubos de carbono exfoliados y con tratamiento térmico a 500°C ya que arrojo mayor densidad de corriente (-3.2 mA cm^{-2}) además de presentar una mejor definición en la zona de control difusional que se encuentra en el rango de 0.5 a 0.2V/ENH, para el catalizador sin tratamiento de exfoliación se observa buena respuesta en la reducción de oxígeno sin embargo, se necesita mayor potencial aplicado para que comience la reducción además en el rango de potencial se tiene primordialmente un fenómeno de transferencia de carga, es decir se tiene cinética lenta para este catalizador.

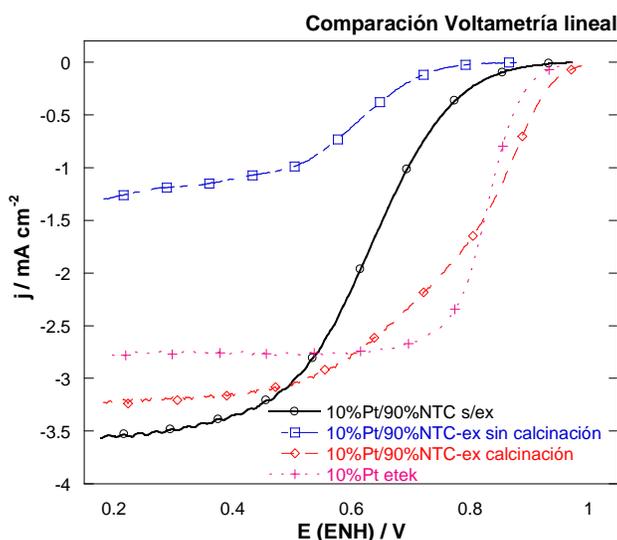


Figura 6. Comparación de voltametrías lineales a 900 rpm de catalizadores 10%Pt/90%NTC

Para encontrar la etapa determinante de la velocidad de reacción, EDVR, es necesario determinar la pendiente de Tafel, el coeficiente de transferencia y la corriente de intercambio. En la figura 7, se observa la pendiente de Tafel representada como una relación semi-logarítmica de la densidad de corriente contra el potencial, para los diferentes catalizadores de Pt/C. Estas pendientes se obtuvieron de las curvas de polarización de la figura 6, eliminando la contribución a la densidad de corriente total del transporte de masa, mostrando únicamente el aporte cinético. Se observa que el catalizador con tratamiento térmico a densidad de corriente de 0.1 mA cm^{-2} genera una diferencia de potencial mayor que el catalizador con nanotubos de carbono sin exfoliar e inclusive el Pt-etek.

En la tabla 2 se presentan los parámetros cinéticos que se dedujeron de las pendientes de Tafel de la figura 6. La pendiente de Tafel proporciona información cinética de una reacción electroquímica, una pendiente de Tafel alrededor de 60 mV dec^{-1} a 120 mV dec^{-1} , corresponde a una cinética de primer orden, con la transferencia del primer electrón del electrocatalizador a la molécula de oxígeno quimisorbida en la superficie del electrodo.

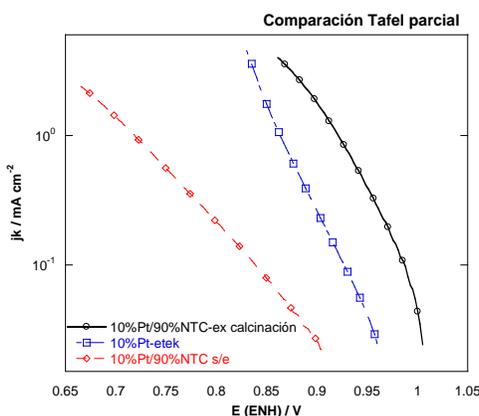


Figura 7. Pendiente de Tafel de catalizadores 10%Pt/90% NTC

Tabla 2. Parámetros cinéticos obtenidos de la RRO

Muestra	E_{ca} V / ENH	$-b$ mV dec ⁻¹	α	J_o mA cm ⁻²	Potencial / j J=0.1 mA cm ⁻²
10%Pt/90%NTC s/ex	0.9	120.6	0.4832	6.4906×10^{-5}	0.84
10%Pt/90%NTC-ex calcinación	1.01	59.74	0.991	8.2578×10^{-6}	0.99
10%Pt/C (E-tek)	0.98	62.95	0.9866	9.6858×10^{-7}	0.93

De los resultados en la tabla se observa que el catalizador con NTC-ex tiene mayor potencial a circuito abierto, menor pendiente de Tafel y mayor coeficiente de transferencia, esto se puede atribuir a que el catalizador tiene mayor capacidad de absorción de oxígeno debido a su mayor área superficial.

CONCLUSIONES

Al realizar el tratamiento de exfoliación a los NTC se obtiene una mayor capacitancia en el soporte, lo cual en procesos no faradaicos se traduce en mayor área superficial y beneficiaria la distribución de sitios activos para obtener mayor actividad catalítica. Adicionalmente se observó que es necesario el tratamiento térmico para obtener mayor actividad catalítica, ya que al parecer el tratamiento térmico induce una distribución más uniforme sobre el soporte, lo cual se comprobará con microscopía electrónica de barrido pero también se observa en la voltametría cíclica.

BIBLIOGRAFÍA

1. P. J. Kulesza, B.Grzybowska, “Tungsten Oxides as Active Supports for Highly Dispersed Platinum Microcenters: Electrocatalytic Reactivity Toward Reduction of Hydrogen Peroxide and Oxygen”, J. Electrochem. Soc. (1997).
2. E. Antolini, “Tungsten-based materials for fuel cell applications, applied catalysis” (2010).
3. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., N. Y., (2000).
4. K.Kinoshita “Electrochemical Oxygen Technology” (1992).
5. R. G. González Huerta “Hidrógeno: Introducción a la energía limpia” Universidad Autónoma de la Ciudad de México primera edición México (2009).

TÓPICO IV:
ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN

ESTUDIO DE PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE COMPUESTO DE TIPO OLIGOFENILEMINAS CONJUGADAS CON APLICACIONES EN CELDAS SOLARES ORGÁNICAS

Armando I. Martínez^c, Aaron Jardines^a, Alberto Gamero^a, Mario Quezada^a, Fernando González^c, Rosa A. Vázquez^b, Esteban Rueda^a, Karina Alemán^a

^a Área Académica de Computación y electrónica, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
karina_aleman@uaeh.edu.mx

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
rosaangelesv@hotmail.com

^c Universidad Politécnica de Pachuca, UPP Carretera Pachuca -Ciudad Sahagún km 20, Ex-Hacienda de Santa Bárbara, 43830 Zempoala, Hidalgo
serendipio@hotmail.com

RESUMEN

Se reporta el estudio de las propiedades ópticas de películas de compuestos de tipo oligofenileniminas conjugadas (OIC) obtenidas por la ruta de mecanosíntesis. Este proceso se realizó en un molino de alta energía en ausencia de disolventes y catalizadores por un periodo de 90 minutos. Una vez que se obtuvo el compuesto en estado sólido se añadieron distintos solventes para obtener una solución y con ella realizar el depósito sobre sustratos. El resultado de estos depósitos fueron películas delgadas sobre sustratos de vidrio que se lograron por medio de la técnica de spin coating, mediante este proceso se obtuvieron espesores de películas entre los 100 y los 150 nm. Se realizaron mediciones de transmitancia $T(\%)$ en el intervalo de 120 a 1100 nm y se calculó el coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ en función de la energía del fotón. El comportamiento amorfo del material permitió realizar el estudio considerando un decaimiento exponencial con colas en la distribución de densidad de estados (DOS); para calcular parámetros tales como el coeficiente de absorción por defectos $\alpha_D(h\nu)$, la energía Urbach E_U y la banda prohibida del material o gap óptico E_g . Se discutieron los datos para las películas delgadas fabricadas con la mezcla de OIC y distintos disolventes y se encontró que la mejor película con posibles aplicaciones en celdas solares fue utilizando el tetrahidrofurano como disolvente reportando una energía Urbach de $E_U = 0.2\text{eV}$ y un gap óptico de $E_g = 2.7\text{eV}$.

1. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores orgánicos han atraído la atención en los últimos años de diversos grupos de investigación alrededor del mundo. Diferentes dispositivos como los diodos emisores de luz, (light-emitting diodes, OLEDs por sus siglas en inglés) [1], transistores de efecto de campo (organic field-effect transistors, por sus siglas en inglés, OFETs) [2] y celdas fotovoltaicas orgánicas (organic photovoltaic, OPVs por sus siglas en inglés) [3] están basados en esta clase de materiales debido a las ventajas en términos del costo de manufactura, la flexibilidad mecánica, diversos procesos de producción entre los que destacan los procesos como el depósito por centrifugado de la película activa, el proceso de impresión en rollo o “roll-to-roll process” por mencionar algunas características.

Combinando sus propiedades físicas notables con la facilidad del proceso de fabricación incluyendo la posibilidad de utilizar sustratos flexibles, los semiconductores orgánicos como capa activa en los diferentes dispositivos antes mencionados son una alternativa viable a los semiconductores inorgánicos convencionales, en la denominada “electrónica plástica” [4].

A pesar de todas las ventajas de los semiconductores orgánicos, los parámetros fotoeléctricos y de transporte de carga no están establecidos aún, como en el caso de los semiconductores inorgánicos los cuales cuentan con una teoría establecida que describe dichos parámetros. Una de las razones de que el desempeño de una celda solar sea bajo y muy difícil de mejorar puede ser el hecho de que no es claro como sucede el fenómeno de transporte de carga en los semiconductores orgánicos.

Como lo establecen las investigaciones actuales, los procesos de transporte de carga en materiales orgánicos dependen en gran medida de su estructura química [5]. El material activo en los dispositivos semiconductores orgánicos es típicamente una mezcla de matriz polimérica y moléculas pequeñas. Al ser la mezcla de dos tipos de materiales diferentes no se puede describir el fenómeno de transporte de carga simplemente haciendo una superposición de teorías aplicadas por separado a cada material. Por lo anterior se propone en este trabajo la síntesis del compuesto conjugado de tipo oligofenilemina y su caracterización óptica con el propósito de aplicaciones en celdas solares.

El estudio de las propiedades ópticas en los semiconductores orgánicos se realiza a través de las mediciones del coeficiente de absorción, en este caso, es necesario obtener las curvas de transmitancia o de absorbancia del material en función de la longitud de onda. En este trabajo se propone un análisis de las propiedades ópticas de semiconductores orgánicos considerando al material con una distribución de densidad de estados con dependencia exponencial como en el caso de los semiconductores inorgánicos amorfos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el estudio de las propiedades ópticas de los compuestos OIC fue necesario obtener el compuesto mediante la ruta de mecanosíntesis y medir los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda del material depositado en forma de películas delgadas sobre sustratos de vidrio. Para lograr estos objetivos se llevó a cabo el siguiente procedimiento. La mecanosíntesis consistió en los pasos siguientes: 1) Se agregó 1 equivalente de dialdehído y 2.5 equivalentes de diamina en un contenedor de acero inoxidable conteniendo 6 bolas de acero inoxidable de 1 cm de diámetro, la molienda se efectuó en un tiempo de 90 minutos empleando un molino de alta energía Spex 8000D. Al terminar el proceso de mecanosíntesis se extrajo el compuesto lavando el interior del contenedor y las bolas con 100 mL de diclorometano, posteriormente se filtró por gravedad con sulfato de sodio anhidro para retener el hierro desprendido del interior del contenedor por la fricción con las bolas. Se extrajo el diclorometano hasta dejar una mínima cantidad para precipitar en hexano y se filtró, obteniendo un sólido como resultado final. Se realizó la caracterización química para verificar que efectivamente el resultado de la síntesis fuera del compuesto de tipo oligofenileminas conjugadas [6]. 2) Una vez que se obtuvo el compuesto en estado sólido, el siguiente paso fue verificar con cuales disolventes era compatible. El disolvente en el cual el grado de solubilidad de las OIC fue el mayor, correspondió al tetrahidrofurano (THF). En la literatura se ha reportado que las propiedades ópticas de un semiconductor dependen fuertemente del tipo de disolvente que sea utilizado para obtener una solución [7], por lo que consideramos de vital importancia realizar este estudio y se reportan los resultados de la dependencia del coeficiente de absorción en función de la longitud de onda de las OIC para diferentes disolventes. 3) Una vez obtenida la solución, el siguiente paso fue depositar la película delgada mediante la técnica de spin coating sobre sustratos de vidrio. Los sustratos fueron lavados previamente en una tina de ultrasonido con tres ciclos diferentes: a) Un ciclo de 10 minutos con etanol,

un ciclo de 10 minutos con acetona y finalmente c) Tres enjuagues de agua desionizada. Al finalizar estos ciclos los substratos se secaron con aire a presión y se colocaron sobre un plato caliente a 110°C para eliminar por completo los restos de humedad. Posteriormente se colocó el substrato sobre el spin coater y utilizando una pipeta se depositó aproximadamente 2 ml de solución sobre el substrato. Se programo el equipo de spin coater a 10 000 rpm y de esta manera obtuvimos una película uniforme de aproximadamente 120 nm de espesor. 4) Una vez que se obtuvieron las películas delgadas, cada una de ellas se colocó en el espectrofotómetro UV-vis Perkin Elmer modelo XLS con la finalidad de obtener los espectros de transmitancia T(%) en función de la longitud de onda λ . El rango de longitudes de onda estudiado fue de 120 a 1100 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mediciones ópticas, en particular las mediciones del coeficiente de absorción no solo proveen valores de constantes ópticas, si no que pueden darnos información sobre la estructura y la densidad de estados localizados (DOS) de nuestro material [8]. La información que es posible obtener con las mediciones del coeficiente de absorción es el gap óptico E_g , la energía Urbach E_U y el coeficiente de absorción por defectos $\alpha_D(h\nu)$.

En las figuras 1, 3, y 5 se muestran las curvas de transmitancia T (%) en función de la longitud de onda λ para los compuestos OIC con tres diferentes disolventes: etanol (C_2H_6O), diclorometano (CH_2Cl_2) y tetrahidrofurano (C_4H_8O) respectivamente. Podemos observar que en las curvas solo se muestra el espectro en el rango de ≈ 300 a 1000 nm debido a que la transmitancia por debajo de los 300 nm se debe principalmente por el substrato de vidrio por lo que no se reportan. Para realizar el análisis del coeficiente de absorción se considerará un enfoque en el cual la distribución de densidad de estados tiene un comportamiento exponencial por lo que el material de tipo OIC es tratado como un semiconductor inorgánico amorfo. Es importante mencionar que debido al comportamiento que muestran las curvas del coeficiente de absorción resulta interesante analizar las curvas considerando una distribución Gaussiana de DOS en el material, sin embargo este análisis queda fuera de los objetivos del trabajo. Con el objetivo de calcular el coeficiente de absorción se utilizó la siguiente relación: $I_1/I_0 = \exp(-\alpha d)$ [9], los términos I_1 , I_0 son la intensidad transmitada e incidente respectivamente; el parámetro α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la película delgada de nuestro material de tipo OIC.

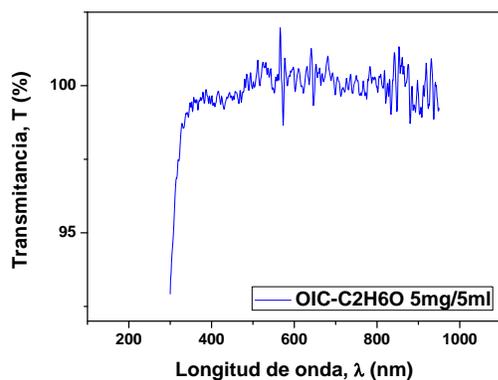


Figura 1. Transmitancia vs. longitud de onda utilizando como disolvente el etanol (C_2H_6O) en concentración 5mg/5mL

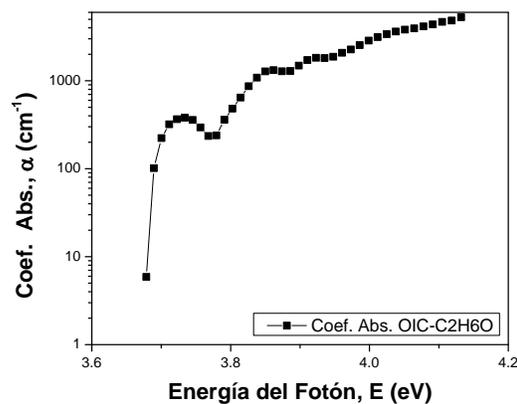


Figura 2. Curva del coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ utilizando como disolvente el etanol (C_2H_6O)

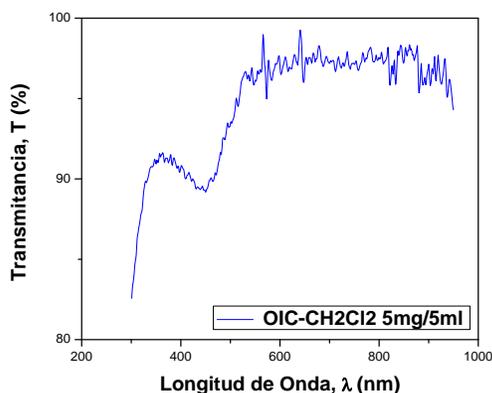


Figura 3. Transmittancia vs. longitud de onda utilizando como disolvente el diclorometano (CH_2Cl_2) en concentración 5mg/5mL

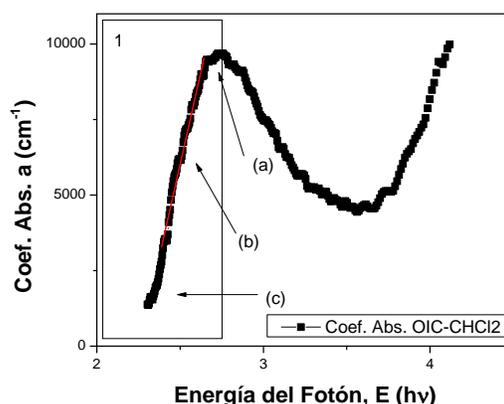


Figura 4. Curva del coeficiente de absorción α (hv) utilizando como disolvente el CH_2Cl_2

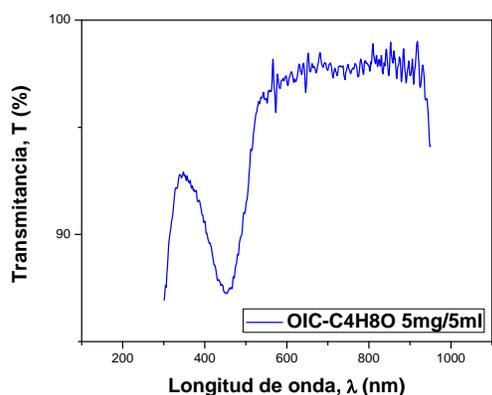


Figura 5. Transmittancia vs. longitud de onda utilizando como disolvente el tetrahidrofurano ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) en concentración 5mg/5mL

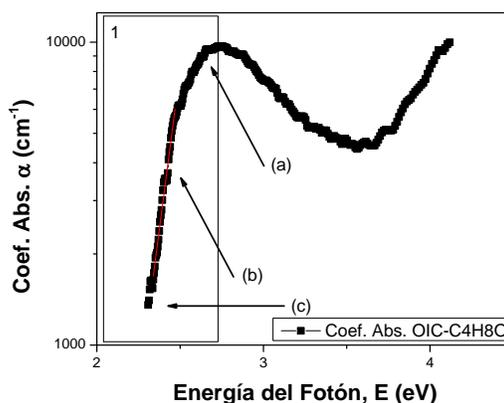


Figura 6. Curva del coeficiente de Absorción α (hv) utilizando como disolvente el $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Se despeja el coeficiente de absorción quedando la expresión $\alpha = (-\ln(I_1/I_0))/(d)$. Para calcular la energía del fotón es necesario utilizar la relación: $E = hc/\lambda$, en la cual E es la energía del fotón medida en eV, h es la constante de Planck medida en eV·s, c es la velocidad de la luz medida en m/s y λ es la longitud de onda medida en m.

Desde el punto de vista de los semiconductores inorgánicos amorfos, el análisis del coeficiente de absorción es considerando una distribución exponencial de DOS descrita por la relación de Tauc [10]. En la literatura, este enfoque es considerado para poder procesar los datos. Sin embargo la correcta descripción de las propiedades ópticas de semiconductores orgánicos es considerando una distribución Gaussiana de densidad de estados [11].

En las figuras 4 y 6, podemos identificar la región 1 señalada con un rectángulo vertical en la cual se observan tres regiones. La región (a) a la cual corresponden las transiciones electrónicas de banda a banda. En esta posición calculamos el valor del gap para el compuesto de tipo OIC y corresponde a la región de saturación. Los valores se muestran en la tabla 1. La región (b) de las graficas es responsable

por las transiciones electrónicas entre la banda de valencia y las colas de la banda de conducción, algunas veces llamada energía Urbach. En esta región se calculo la pendiente mediante un ajuste lineal [12]. En los semiconductores amorfos inorgánicos, este parámetro es asociado con el desorden interno en la película. En nuestro análisis encontramos que el valor de la pendiente para dos tipos de disolventes cambia significativamente por lo que podemos decir que la estructura de nuestro material cambia, reportando un grado de desorden mayor la muestra con el diclorometano como disolvente. Finalmente la región (c), se relaciona con el coeficiente de absorción por defectos. En nuestras graficas no se aprecia claramente esta región, esto puede deberse a la falta de sensibilidad con el que fueron obtenidas las muestras por el equipo. La otra posible explicación es que el coeficiente de absorción por defectos sea muy bajo, pero para respaldar esta declaración sería necesario realizar estudios de propiedades eléctricas en las muestras y relacionar este parámetro con parámetros como la energía de activación y conductividad a temperatura ambiente y la movilidad de los portadores de carga en el material.

Tabla 1. Parámetros ópticos obtenidos de las curvas del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón.

Número de muestra	Gap óptico E_g (eV)	Energía Urbach E_U (eV)
OIC- C ₂ H ₆ O	NC	NC
OIC-CH ₂ CL ₂	2.7	0.4±
OIC-C ₄ H ₈ O	2.67	0.2±1

Finalmente en la fig. 2 se muestra el coeficiente de absorción para la muestra con etanol como disolvente. Esta curva no fue posible analizarla con el enfoque de materiales amorfos inorgánicos ya que no es posible identificar claramente las tres regiones antes mencionadas.

De las observaciones anteriores podemos declarar que el efecto del disolvente en el parámetro del gap óptico es prácticamente nulo, mientras que el parámetro de la energía Urbach cambia lo doble entre la muestra OIC-CH₂CL₂ y la muestra OIC-C₄H₈O. Por lo anterior se puede decir que si se buscan aplicaciones en celdas solares de este material la muestra recomendada para continuar los estudios sería la muestra con el disolvente tetrahidrofurano (OIC-C₄H₈O) ya que el valor de energía Urbach fue el menor y según los reportes en la literatura entre más pequeño sea este valor la estructura del material es mas semejante a una estructura cristalina y por lo tanto se esperaría que los parámetros de desempeño de una celda solar tales como la eficiencia cuántica mejoren [13].

CONCLUSIONES

Se obtuvo el compuesto conjugado de tipo ologofenilemina conjugada por la ruta de mecosíntesis y se estudiaron sus propiedades ópticas en particular el coeficiente de absorción en función de la energía del fotón en películas delgadas de compuestos de tipo OIC con diferentes disolventes. Se encontró que el valor del gap óptico calculado utilizando una distribución de densidad de estados con decaimiento exponencial con colas no depende del disolvente, reportando un valor aproximado a 2.6 eV, que está dentro del rango de valores reportados en la literatura para compuestos similares al nuestro. Se observó un cambio en la pendiente del ajuste lineal, para las diferentes muestras si depende fuertemente del disolvente, siendo la muestra con C₄H₈O la mas recomendada para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos como celdas solares ya que muestra una estructura más ordenada según el valor reportado de su energía Urbach con 0.2 eV aproximadamente.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Pope and C. E. Swenberg, "Electronic Processes in Organic Crystals" Clarendon, (1982).
O. H. Le Blanc, J. Chem. Phys. 33, (1960) pp. 626.
2. M. Pope, H. P. Kallmann, and P. Magnante, J. Chem. Phys. Vol. 38, (1963), pp. 2042.
3. D. M. Pai and B. E. Springett, Rev. Mod. Phys. Vol. 65, pp. 163, (1993).
4. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and A. G. MacDiarmid, Phys. Rev. Lett. Vol. 39, (1977), pp. 1098,
5. S. D. Baranovskii, T. Faber, F. Hensel, P. Thomas, and G. J. Adriaenssens, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 214, (1996), pp. 198-200.
6. H. Bässler, "Hopping and Related Phenomena", Advances in Disordered Semiconductors, Vol. 2, (1990), pp. 491.
7. G. Schönherr, H. Bässler, and M. Silver, Philos. Mag. B, Vol. 44, (1981), (1984), pp. 369.
8. M. Grünwald, B. Pohlmann, B. Movaghar, and D. Würtz, Philos. Mag. B, Vol. 49, pp. 341.
9. B. Movaghar, M. Grünwald, B. Ries, H. Bässler, and D. Würtz, Phys. Rev. B, Vol. 33, (1986), pp. 5545.
10. S. D. Baranovskii, I. P. Zvyagin, H. Cordes, S. Yamasaki, and P. Thomas, Phys. Status Solidi B, Vol. 230, (2002), pp. 281.
11. Ju-ka, Arlauskas, K. Stuchlik, and J. Österbacka, R., Journal of Non- Crystalline Solids, Vol. 352, (2006), pp. 1167.
12. C. Deibel, A. Baumann, and V. Dyakonov, Applied Physics Letters, Vol. 93, (2008), pp. 163303.
13. Sebastian Köber, Francisco Gallego-Gómez, Miguel Salvador, Floris B. Kooistra, Jan C. Hummelen, Karina Aleman, Svetlana Mansurova, Klaus Meerholz, "Influencia del sensibilizador reducción potencial de la sensibilidad de fotorrefractiva polímero composites", J. Mater. Chem., Vol. 20, 2010, pp. 6.170-6.175.

EFFECTO DEL FLUJO CONTINUO EN LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN UN MEDIO CORROSIVO NACE 1D196 Y NACE TM 0177 EN PRESENCIA DE HIDROCARBURO

M. Márquez Casasola^a, L. D. López León^a, F. J. Olguín Coca^a, M. A. Veloz Rodríguez^b, L. G. Lizárraga Mendiola^a, M. del R. González Sandoval^a, Y. Rangel Martínez^a

^a Grupo Diseño y Construcción Sostenible, Área Académica de Ingeniería, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

^b Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
luis_lopez@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se muestra el estudio electroquímico del efecto de un sistema de flujo continuo sobre el acero al carbono AISI 1018 en distintos medios corrosivos (NACE 1D196 y NACE TM0177). Se emplearon las técnicas electroquímicas; Curvas de Polarización e Impedancia Electroquímica, donde al realizar un análisis a través de curvas de polarización potenciodinámicas se observa un comportamiento similar al evaluar los distintos medios corrosivos e hidrocarburo, ya que en comparación al sistema en ausencia de hidrocarburo, se observa que la presencia de éste afecta tanto la parte anódica, como la catódica, mostrando incrementos en las corrientes y por lo tanto valores más altos de I_{corr} . Por otro lado, la técnica de Impedancia Electroquímica, muestra en el análisis de los valores R_p para los distintos sistemas en estudio, valores más bajos con la presencia de hidrocarburo para ambos medios sintéticos. Mostrando que la interacción de los agentes corrosivos de los diferentes medios con la superficie del acero se incrementa o se ve beneficiada con la presencia del hidrocarburo, obteniendo resultados similares a los reportados anteriormente para sistemas sin flujo continuo y con la presencia de hidrocarburo.

1. INTRODUCCIÓN

El control de la corrosión es un elemento sobresaliente en la preservación de la integridad de sistemas industriales en el mundo, es evidente que en las instalaciones de la industria petrolera donde se tienen equipos susceptibles al fenómeno de la corrosión las pérdidas económicas son muy elevadas, además de la disminución en la producción, paros de planta, implementación de personal para el control de la corrosión, etc. Por ello, si el fenómeno no es controlado, puede derivar en pérdidas económicas, humanas y sociales muy importantes. Por lo tanto, surge la necesidad de investigar la resistencia a la corrosión de materiales metálicos que se encuentran en la industria petrolera donde se busca darle mayor vida útil de los equipos utilizados y optimizar la operación de las plantas de proceso, por otra parte debido a la gran cantidad de ambientes corrosivos y materiales en contacto además del escaso conocimiento de los mecanismos de corrosión en la industria del petróleo, resulta importante hacer un estudio sistemático que permita asentar diferencias mecanísticas, tanto en el medio corrosivo, como en presencia de hidrocarburo. Uno de los métodos utilizados para la evaluación de materiales metálicos en la industria petrolera es el NACE TM 0177 [1]. En este trabajo se hace el estudio de la conducta del acero al carbono AISI 1018 en una solución amortiguada de ácido acético y cloruros (similar a la

utilizada en el método NACE TM 0177) sin y con hidrocarburo. Por otro lado, el uso de ambientes corrosivos para evaluaciones en laboratorio sobre inhibidores de corrosión se centra principalmente en el que se propone en el documento NACE 1D196 [2], a partir de la cual se puede establecer si un inhibidor será o no efectivo en el ambiente industrial. Además, la presencia de hidrocarburo en los ambientes industriales también es un factor determinante ya que puede modificar el efecto de los inhibidores de corrosión provocando resultados no deseados [3]. Es por ello que es importante evaluar al sistema controlado de flujo continuo en ausencia y presencia de hidrocarburo con el fin de establecer el efecto de la velocidad de flujo sobre el mecanismo de corrosión y la velocidad de corrosión de los distintos sistemas; y con ello establecer posibles similitudes con sistemas reales aportando conocimiento en el área de investigación de la corrosión en la industria petrolera.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para las técnicas electroquímicas se realizó un arreglo experimental (Figura 1) y el diseño de una celda de flujo continuo de tres electrodos (Figura 2), con un electrodo de Calomel como referencia y una barra de grafito como contra electrodo. Como electrodos de trabajo, se utilizaron barras de acero al carbono AISI 1018, acoplados al cuerpo de la celda de Nylamid. Antes de cada experimento, la superficie a exponer se desbastó con lija de SiC grado 280. Las mediciones se llevaron a cabo por medio de un Potenciostato-Galvanostato Autolab Mod. PGSTAT30.

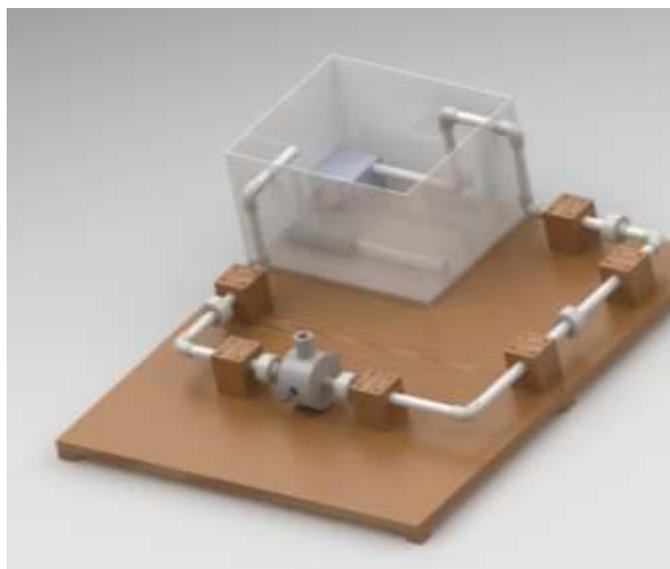


Figura 1. Arreglo experimental utilizado en las técnicas electroquímicas

El ambiente corrosivo, semejante al que se usa en el método NACE TM 0177, tiene la siguiente composición: 0.04 M $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{NaCOOCH}_3$, $\text{pH} = 3.5$; 0.52 M de NaCl y el ambiente corrosivo NACE 1D196, tiene la siguiente composición: 0.03M de CaCl_2 dihidratado, 0.01 M de MgCl_2 hexahidratado y 1.82 M de NaCl, saturado con CO_2 , ambos medios corrosivos en ausencia y en presencia de hidrocarburo (20%v). Para las técnicas electroquímicas se utilizaron los siguientes parámetros experimentales (Tabla 1).

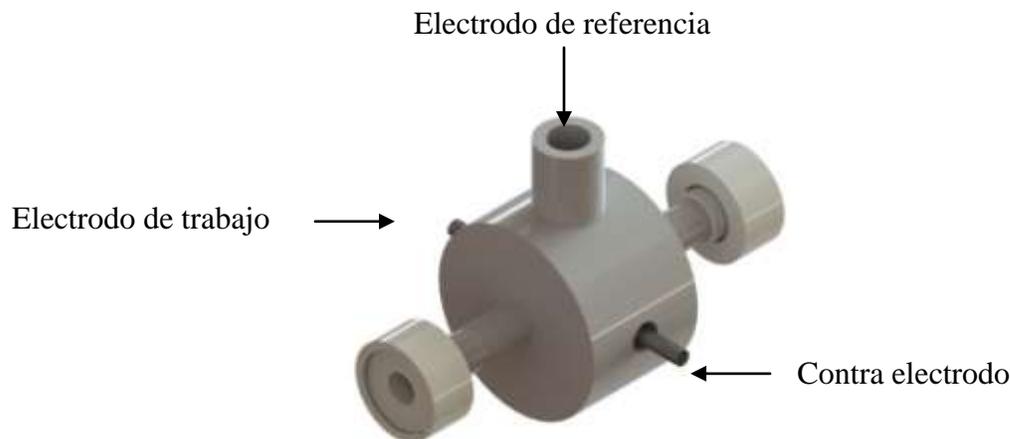


Figura 2. Celda electroquímica de flujo continuo

Tabla 1. Parámetros experimentales utilizados en las técnicas electroquímicas

Curvas de polarización	Impedancia Electroquímica
Velocidad de barrido 0.1 mV/s	Amplitud de 10mV
Intervalo de potenciales de $E_{corr} \pm 300$ mV	Intervalo de frecuencias de 0.01 Hz a 10,000 Hz

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Curvas de polarización (Medio Tipo NACE TM 0177)

La figura 3 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema en estudio, en función de la ausencia y presencia del hidrocarburo. Para la solución con hidrocarburo, se observa que la presencia de éste afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando mayor efecto en la parte de oxidación ya que las corrientes obtenidas son mayores en comparación al sistema sin hidrocarburo. El potencial de corrosión que presentan en el sistema es de -0.57 ± 0.01 V vs Hg/HgCl(s)/KCl(sat) (SCE).

3.2 Curvas de Polarización (Medio NACE 1D196)

La figura 4 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema NACE 1D196, en función de la ausencia y presencia del hidrocarburo. La presencia del hidrocarburo modifica el proceso al igual que para el sistema NACE TM0177, ya que éste afecta tanto la parte anódica como la catódica. Esto indica que la interacción del hidrocarburo con los diferentes agentes corrosivos modifica el proceso de corrosión. El potencial de corrosión que presentan en el sistema es de -0.61 ± 0.01 V vs Hg/HgCl(s)/KCl(sat) (SCE).

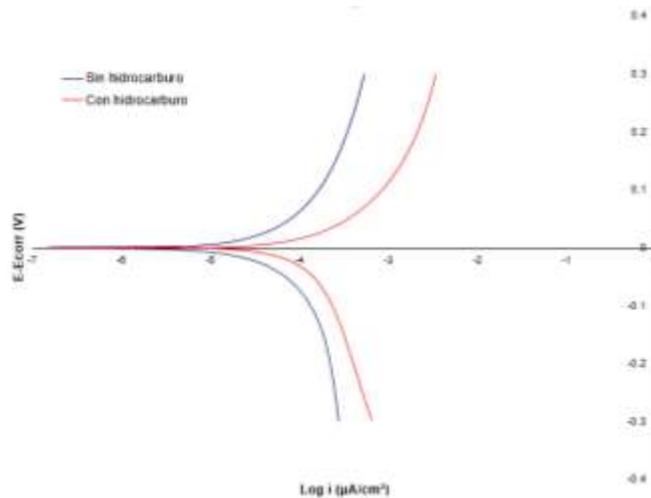


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema NACE TM0177 con presencia y ausencia de hidrocarburo

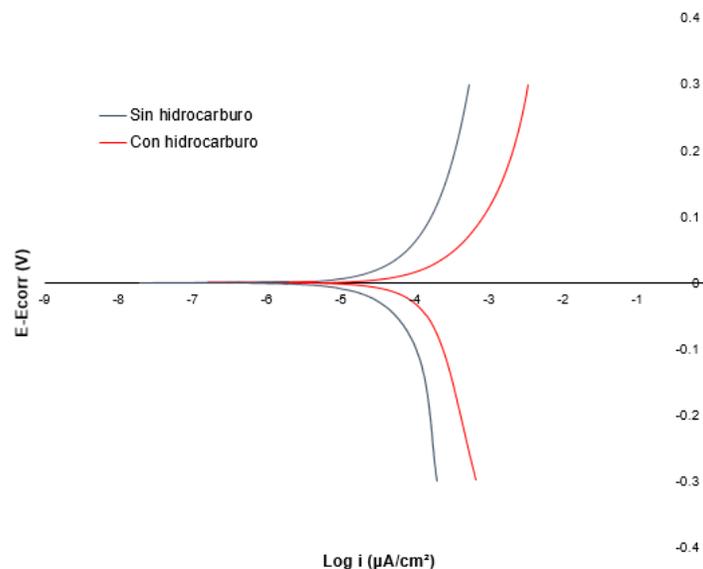


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema NACE 1D196 con presencia y ausencia de hidrocarburo

3.3 Parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas

En la Tabla 2, se observan los parámetros de corrosión obtenidos para los diferentes sistemas. El análisis de los valores de I_{corr} (densidad de corriente), muestra que la presencia de hidrocarburo aumenta significativamente la I_{corr} y por lo tanto la velocidad de corrosión en comparación a los sistemas sin hidrocarburo. Lo anterior es importante ya que la presencia del hidrocarburo hace que la interacción de los agentes corrosivos con el metal se vea favorecida en la superficie metálica.

Tabla 2. Parámetros de corrosión obtenidos para los diferentes sistemas

Solución	Icorr (A/cm ²)
NACE TM0177 sin hidrocarburo	1.02 E-04
NACE TM0177 con hidrocarburo	7.56 E-03
NACE 1D196 sin hidrocarburo	1.92 E-04
NACE 1D196 con hidrocarburo	9.3 E-03

3.4 Espectroscopía de Impedancia electroquímica

La figura 5 muestra diagramas de Nyquist de la técnica de espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés) los cuales indican que la superficie del acero se modifica por la presencia del hidrocarburo ya que se exhibe un espectro diferente y muestra un bucle inductivo a bajas frecuencias comparado con el sistema en ausencia de hidrocarburo, que se ha atribuido a que las especies corrosivas son adsorbidas principalmente [4].

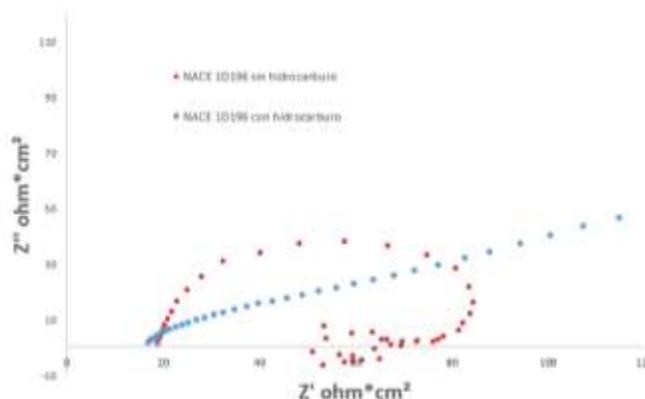


Figura 5. Diagramas de Nyquist para el sistema sin hidrocarburo y en presencia de éste, para el sistema de acero al carbono en una solución NACE 1D196

CONCLUSIONES

El análisis de los valores de Icorr, mostró que la presencia de hidrocarburo aumenta significativamente la densidad de corriente y por lo tanto la velocidad de corrosión en comparación a los sistemas sin hidrocarburo. La presencia del hidrocarburo modifica el proceso de corrosión y hace que la adsorción específica de los agentes corrosivos para las distintas soluciones sea modificada por el hidrocarburo favoreciendo su llegada a la superficie metálica.

BIBLIOGRAFÍA

1. Método Estándar NACE TM 0177 “Laboratory Testing of Metals for resistance to specific forms of environmental cracking in H₂S”, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
2. Método Estándar NACE ID196 “Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors”, National Association of Corrosion Engineers, NACE, 1996.
3. M.G. Hosseine, M. Ehteshamzadeh, T. Shahrabi, Electorchim. Acta, 25, 2007, pp.3680.
4. M. M. Singh, A. Gupta, Corrosion, 56, 2000, pp. 371.

ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO SOBRE LA ELECTRODEPOSITACIÓN DE ASPIRINA SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO

Jair Azael Corona Castro^a, Luis Humberto Mendoza Huizar^a

^aÁrea Académica de Química, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo.
azaeljair999@hotmail.com, hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La aspirina es uno de los medicamentos más utilizados en el mundo debido a su efecto analgésico. Cuando es consumido por el ser humano, este último es incapaz de metabolizarlo totalmente y una parte es desechada por mecanismos fisiológicos e incorporado a las aguas de drenaje. Debido a esto, la aspirina se ha considerado recientemente como un contaminante emergente del agua. Lo anterior ha llevado a una búsqueda extensa de métodos de degradación que permitan su mineralización en aguas residuales para volver a incorporarlas a las actividades humanas. Dado lo anterior en el presente trabajo se propone utilizar la electrodeposición como un medio para remediar aguas contaminadas con este fármaco. Se realizó un estudio voltamperométrico a partir de una solución conteniendo aspirina 0.001M y 0.2M de ZnCl₂ como electrolito soporte, sobre un electrodo de carbón vítreo, con un electrodo Ag/AgCl como referencia y como auxiliar uno de grafito. Los experimentos se realizaron con la ayuda de un potenciostato-galvanostato marca EPSILON. Los resultados obtenidos hasta el momento indican que es posible electrodepositar aspirina a partir de baños a base de cloruros y sobre un electrodo de carbón vítreo. En los voltamperogramas obtenidos es posible observar durante el barrido directo en dirección catódica la formación de un pico de reducción en -1.14V (A). En el barrido inverso se nota la formación de otros picos (B y C) en -1.29V y -1.24V y una señal electroquímica (D) en 0.24V, correspondiente a la aspirina electrodepositada. El trazado de la corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido indica un comportamiento lineal, sugiriendo un control por difusión.

1. INTRODUCCIÓN

La aspirina es uno de los fármacos más antiguos y mejor conocidos por la humanidad. Este medicamento tiene propiedades antiinflamatorias, antipiréticas, antioxidantes y analgésicas [1, 2]. Se utiliza para aliviar los síntomas ocasionados por dolores de cabeza, artralgia y mialgia, entre otras. Esto último es debido a que una vez que se ha ingerido, el cuerpo la hidroliza rápidamente provocando un efecto analgésico [1, 2]. Estudios recientes han mostrado que administrada en dosis específicas, la aspirina tiene la capacidad de prevenir problemas cardiovasculares así como algunos tipos de cáncer, además reduce la incidencia de la enfermedad de Alzheimer [3]. Aunque, la aspirina es un medicamento bastante seguro de usar, el organismo no es capaz de metabolizar totalmente este fármaco y una parte es desechada al drenaje por mecanismos fisiológicos. Esto ha ocasionado que su concentración en las aguas residuales de las grandes poblaciones humanas se haya incrementado notablemente en los últimos años. Dado lo anterior ha habido una búsqueda extensa de métodos de degradación que permitan la mineralización de este compuesto en aguas residuales con la intención de

volver a incorporarlas a las diferentes actividades humanas [4-13]. El mecanismo de degradación de la aspirina mas aceptado es aquel que involucra una hidrolización de acuerdo a la siguiente reacción:

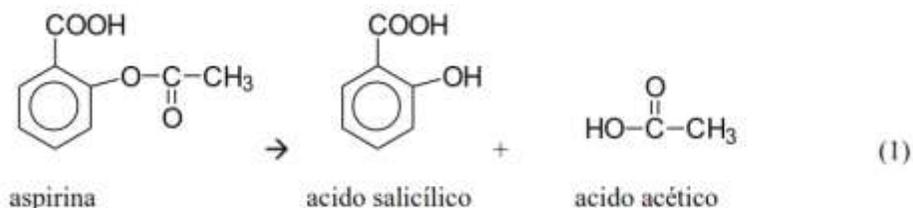


Figura 1. Hidrólisis de la aspirina

Se ha reportado que la velocidad de hidrólisis de la reacción (1) depende de la temperatura y el pH principalmente. Sin embargo, cuando se emplean métodos de oxidación avanzada o métodos biológicos esta hidrólisis es poco eficiente. Es importante mencionar que los dos métodos anteriores son los más utilizados a nivel industrial para llevar a cabo la degradación de fármacos.

Recientemente los métodos electroquímicos han sido reconocidos como una alternativa al tratamiento convencional de aguas residuales, pues con ellos es posible la degradación de algunas sustancias orgánicas. Aunque la degradación es una forma eficiente de eliminar los compuestos peligrosos de las aguas residuales, provoca la formación de nuevos compuestos que a su vez pueden reaccionar con otros presentes en el medio. Otra posible forma de lograr la remediación es recuperar la aspirina a través de un proceso conocido como electrodeposición. El proceso de electrodeposición tiene la ventaja de ser una técnica económica, sencilla, confiable y reproducible que se puede realizar en condiciones normales de presión y temperatura. Lo anterior es posible si se tiene un buen conocimiento de los parámetros de nucleación y crecimiento involucrados en el proceso. Por lo tanto, en el presente trabajo analizamos los procesos óxido-reducción y los parámetros cinéticos de electrocristalización de la aspirina sobre substratos de carbón con la intención de identificar los potenciales de cristalización en donde la aspirina puede depositarse. Lo anterior con la intención de remediar aguas contaminadas con este fármaco.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó un estudio voltamperométrico a partir de una solución conteniendo Aspirina 0.001M y 0.2M de ZnCl₂ como electrolito soporte, sobre un electrodo de carbón vítreo, con un electrodo Ag/AgCl como referencia, y como auxiliar uno de grafito de área superficial mucho mayor que la del electrodo de trabajo. Los experimentos se realizaron en un potenciostato-galvanostato EPSILON. El control de los experimentos se realizó a través del software Épsilon EC-USB y también variando la velocidad de rotación del electrodo de trabajo con el disco rotatorio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 2-4 se muestra un voltamperograma cíclico típico a partir del sistema Au/Aspirina 0.001M + 0.2M de ZnCl₂. Todos los voltamperogramas mostrados se obtuvieron a una velocidad de barrido de 100 mV s⁻¹ y con velocidad de rotación de 100 rpm, a las temperaturas de 25, 30 y 35°C, respectivamente. En todos los casos, durante el barrido directo fue posible observar la formación de dos

picos de reducción, A y B. Durante el barrido inverso se observó la formación de otro pico (C) y una señal electroquímica (D). Con el aumento de la temperatura al sistema, el potencial asociado al pico A se vuelve más negativo, lo que implica que se requiera de más energía para poder llevar a cabo la electrodeposición. De igual manera, conforme la temperatura aumenta, la corriente registrada en el potencial de pico A se vuelve más negativa lo que indica que hay una mayor cantidad de material electrodepositado.

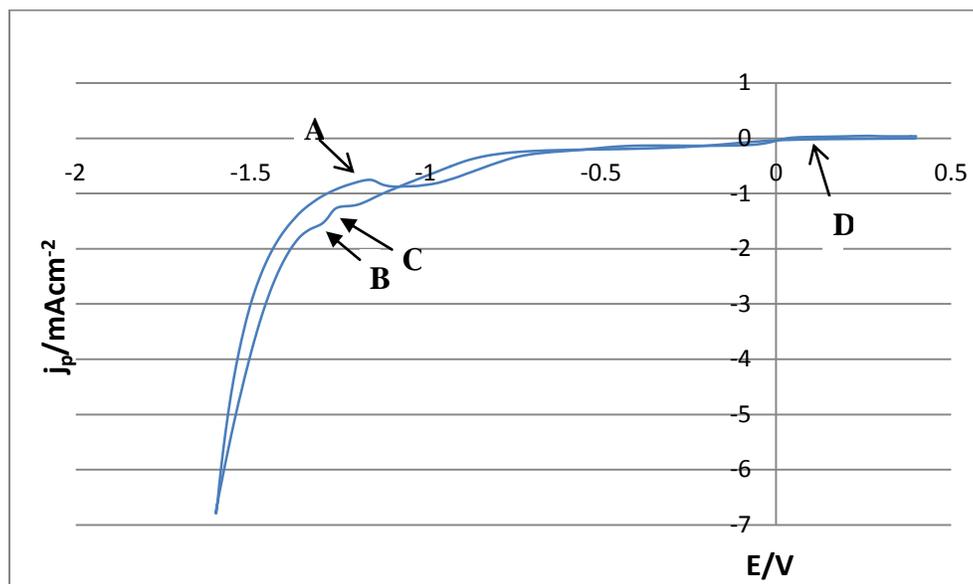


Figura 2. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema Au/Aspirina 0.001M + 0.2 M de ZnCl₂ a una temperatura de 25°C, con el pico A en -1.16 V, el B en -1.32 V, el C en -1.24 V y el D en 0.268 V

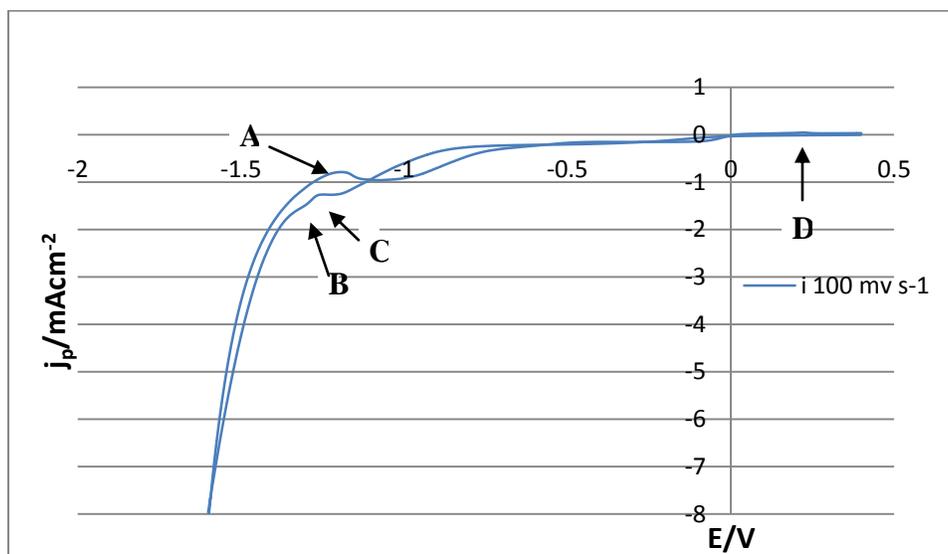


Figura 3. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema Au/Aspirina 0.001M + 0.2 M de ZnCl₂ a una temperatura de 30°C, con el pico A en -1.26 V, el B en -1.37 V, el C en -1.29 V y el D en 0.203 V

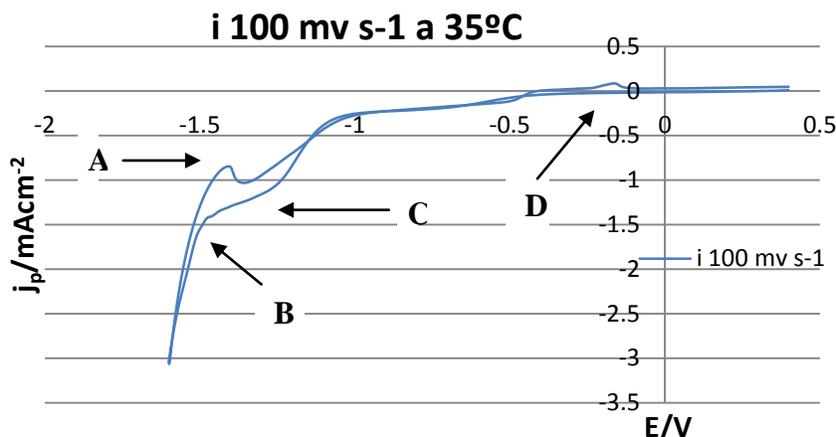


Figura 4. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema Au/Aspirina 0.001M + 0.2 M de ZnCl₂ a una temperatura de 35°C, con el pico A en -1.44 V, el B en -1.46 V, el C en -1.41 V y el D en -0.16 V

Con la intención de determinar el tipo de control cinético en nuestro sistema, se graficó la corriente de pico catódica contra la velocidad de barrido a la 1/2, de acuerdo a la ecuación de Randles–Sevcik (Ec. 2) [14]:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C_0 D^{1/2} v^{1/2} \dots (2)$$

En la figura 5 se muestra una gráfica a una temperatura de 25°C, donde se puede observar un comportamiento lineal de la corriente de pico catódica con respecto a la velocidad de barrido, lo que indica que se trata de un proceso controlado por difusión [14]. Un comportamiento similar al reportado en la Figura 5 se puede observar en las figuras 6 (30°C) y 7 (35°C). A partir del valor de las pendientes de las líneas mostradas en las siguientes figuras, se obtuvieron los coeficientes de difusión para todos los picos catódicos.

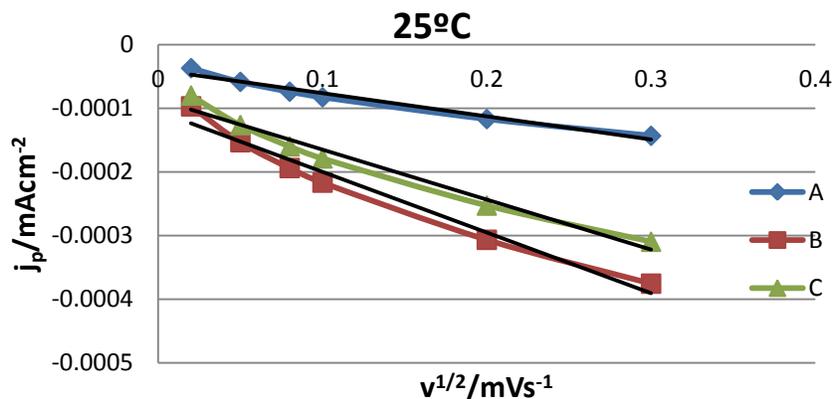


Figura 5. El coeficiente de difusión para el pico A es de 5.10×10^{-14} , para el B de 6.90×10^{-14} y para el C de $4.42 \times 10^{-14} \text{ cm s}^{-1}$

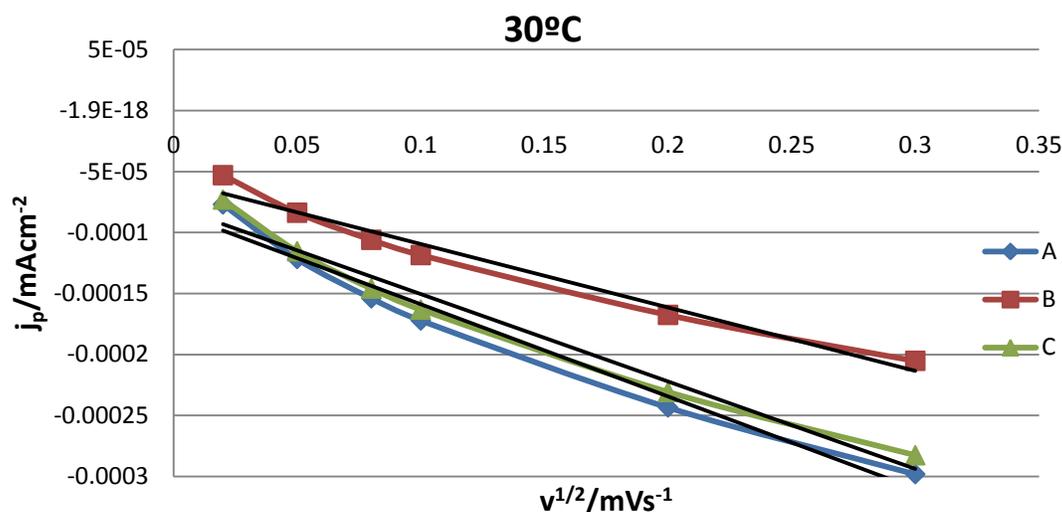


Figura 6. El coeficiente de distribución para el pico A es de 4.42×10^{-14} , para el B de 5.73×10^{-14} y para el C de 3.38×10^{-14} cm s^{-1}

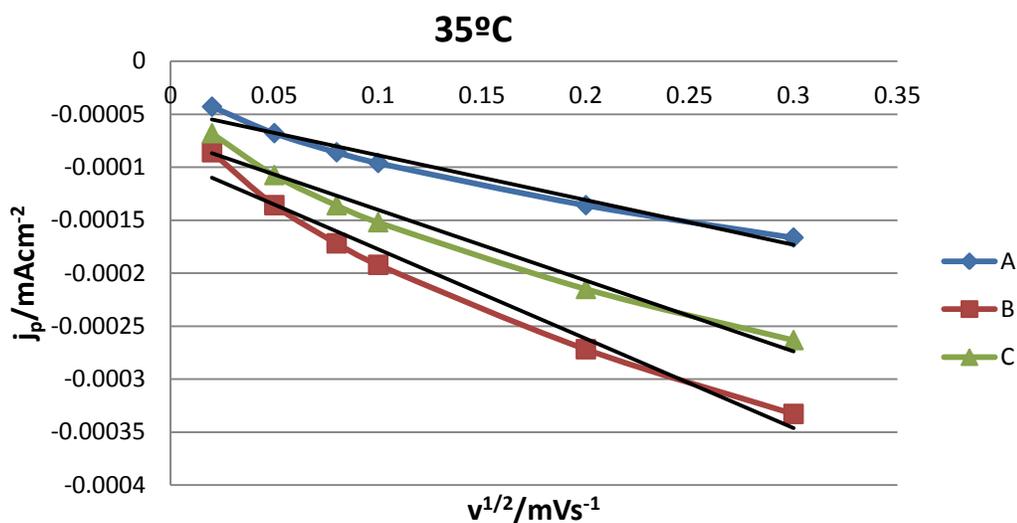


Figura 7. El coeficiente de distribución para el pico A es de 1.11×10^{-14} , para el B de 4.42×10^{-14} y para el C de 3.36×10^{-14} cm s^{-1}

CONCLUSIONES

El proceso de electrodeposición de aspirina se lleva a cabo en el rango de potencial [-1.16 - -1.46] V. Mediante el trazado de Randles-Sevcik se pudo determinar que la electrodeposición de la aspirina bajo nuestras condiciones experimentales se encuentra controlada por difusión. Se pudo observar que al aumentar la temperatura del sistema, el coeficiente de difusión disminuye.

BIBLIOGRAFÍA

1. J. R. Vane, R. M. Botting, "Aspirin and other salicylates", Chapman & Hall, London, 1992.
2. E. H. Awtry, J. Loscalzo, "Circulation", Vol. 101, 2000, pp.1206.
3. S. Majdi, A. Jabbari, H. Heli, "J. Solid State Electrochem", Vol. 11, 2007, pp. 601.
4. Ruiz Medina, L. Fernández de Córdoba, A. Molina Díaz, "J. Anal. Chem.", Vol. 365, 1999, pp. 619.
5. J. L. Vilchez, R. Blanc, R. Avidad, A. Navalon, "J.Pharm. Biomed. Anal.", Vol. 13, 1995, pp. 1119.
6. N. Erk, Y. Ozkan; E. Banoglu, S. A. Ozkan, Z. Senturk, "J.Pharm. Biomed. Anal." Vol. 24, 2001, pp. 469.
7. M. Nogowska, I. Muszalska, M. Zajac, "Chem. Anal.", Vol. 44, 1999, pp.1041.
8. M. D. Rockville, "United States Pharmacopeial XXII." US Pharmacopeial Convention, 1990, pp. 113.
9. D. J. Speed, S. J. Dickson, E. R. Cairns, N. D. Kim, "J. Anal. Toxicol.", Vol. 25, 2001, pp.198.
10. G. O. Junior Neto, J. R. Fernández, L. T. Kubata, "Talanta", Vol. 51, 2000, pp.547.
11. M. J. Logman, E. A. Budygin, R. R. Gainetdinov, R. M. Wightman, "J. Neurosci. Method.", Vol 95, 2000, pp. 95.
12. M. H. Holzle, U. Retter, D. M. Kolb, "J. Electroanal. Chem.", Vol. 371, 2006, pp. 101.
13. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical methods. Fundamentals and applications", Wiley. ISBN0-471-05542-5.
14. P. Delahay, T. Berzins, "Theory of irreversible polarographic waves-case of two consecutive electrochemical reactions", Vol. 75, 1953, pp. 1193.

DETERMINACIÓN TEÓRICA DE SITIOS ACTIVOS EN VANADATOS CON POTENCIAL COMPORTAMIENTO INSULINO-MIMÉTICO

Alexia Hernández Jiménez^a, Luis Humberto Mendoza Huizar^a

^a Área Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
aleherjim23@hotmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo calculamos descriptores de reactividad para Bis(N, N-dimetil-biguanidato) oxovanadio IV, Bis (1-óxido-2-piridonato) oxovanadio IV, Bis (pirrolidino-N-carboditioato) oxovanadio IV, Bis (cisteínametiléster) oxovanadio IV, en el nivel de teoría B3LYP/6-311G, con la finalidad de analizar su reactividad. Se calcularon descriptores tales como energía de ionización, dureza, electrofilicidad y funciones Fukui para determinar la reactividad de cada molécula analizada. Los descriptores globales de reactividad calculados sugieren que la molécula más reactiva es la molécula Bis (pirrolidino-N-carboditioato) oxovanadio IV. Por otro lado, los valores de la función Fukui indican que en esta molécula los átomos más reactivos son oxígeno, hidrógeno y vanadio frente a un ataque nucleofílico, electrofílico y por radicales libres, respectivamente.

1. INTRODUCCIÓN

La diabetes es una enfermedad metabólica originada por un déficit absoluto o relativo de insulina que impide a las células la absorción de glucosa [1]. Sin embargo, bajo ciertas condiciones la insulina es incapaz de activar el receptor insulínico en la membrana celular, provocando un aumento en la concentración de glucosa en la sangre [2]. Se ha reportado en la literatura que el consumo de vanadatos puede reducir los niveles de glucosa en la sangre debido a su comportamiento insulino-mimético. Pero hasta donde sabemos un análisis de la reactividad exhibida por esta clase de compuestos no ha sido abordado aún. El conocimiento de la reactividad que exhiben estos vanadatos permitirá el diseño de nuevos fármacos a base de vanadio y con potencial actividad insulino-mimética.

2. TEORÍA

A partir de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (TFD) es posible definir y justificar conceptos de reactividad química tales como potencial químico electrónico (μ), dureza absoluta (η) y la electrofilicidad global (ω) [3-4]. El potencial químico electrónico μ fue definido por Parr y Pearson como [5].

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) \quad (1)$$

El cuál es el negativo de la electronegatividad introducido por Mulliken. La dureza global puede calcularse a partir de [6-7]:

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (2)$$

Donde I es la energía de ionización vertical y A la afinidad electrónica vertical, la electrofilicidad (ω), fue introducida por Parr [8] y está dada por:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3)$$

Acorde a estas definiciones, este índice mide la predisposición de las especies químicas a aceptar electrones. Así, un buen nucleófilo se caracteriza por valores bajos de μ y ω ; y por consiguiente, un buen electrófilo se caracteriza por valores grandes de μ y ω [9]. Por otro lado, el principio de ácidos y bases duros y blandas (HSAB) ha sido muy útil para predecir la reactividad de sistemas químicos [10-11]. El principio de ácidos y bases duros y blandas (HSAB) han sido útil para predecir la reactividad química de sistemas moleculares en términos de la función Fukui ($f(\bar{r})$) como [12]:

$$f(r) = \left(\frac{\partial \rho(\bar{r})}{\partial N} \right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial \mu(\bar{r})}{\partial v(r)} \right) \quad (4)$$

Donde $\rho(\bar{r})$ es la densidad electrónica, N es el número de electrones y v es el potencial externo ejercido por los núcleos. Gázquez y Méndez encontraron que los sitios de las especies químicas con altos valores de $f(\bar{r})$ son los que tienen mayor reactividad [13-14] y la misma tendencia se puede deducir a través de la blandura local. Es posible evaluar las funciones Fukui desde puntos individuales calculados a través de las siguientes ecuaciones:

$$f_k^-(r) = \sum_{a \in k} \left[c_{a,HOMO}^2 + c_{a,HOMO} \sum_{b \neq a} c_{b,HOMO} S_{ab} \right] \quad (5)$$

$$f_k^+(r) = \sum_{a \in k} \left[c_{a,LUMO}^2 + c_{a,LUMO} \sum_{b \neq a} c_{b,LUMO} S_{ab} \right] \quad (6)$$

$$f_k^0(r) = \frac{1}{2} (f_k^+ + f_k^-) \quad (7)$$

Donde $c_{a,HOMO}$ y $c_{a,LUMO}$ son el LCAO coeficientes de HOMO y LUMO respectivamente y S_{ab} es la matriz de traslape. Aquí es importante mencionar que las funciones Fukui condensadas son normalizadas como $\sum_k f_k = 1$

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Todos los cálculos aquí presentados fueron realizados con el paquete Gaussian 03 y se visualizaron con los paquetes Gauss View V. 2.08 y Gabedit.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 representa a la molécula Bis(N, N-dimetil-biguanidato) oxovanadio IV. A partir del mapeo del orbital HOMO (Figura 1a) es posible sugerir que un ataque electrofílico tendría lugar en el centro de la molécula, donde se encuentra el átomo de vanadio, lo que indica que en este sitio se presenta la mayor reactividad para este tipo de ataques. La distribución del LUMO para el Bis(N, N-dimetil-biguanidato) oxovanadio IV se reporta en la Figura 1b. Note que el orbital LUMO se encuentra distribuido en la mayor parte de la molécula. Sin embargo, es posible apreciar, una mayor concentración de la reactividad en el átomo de vanadio.

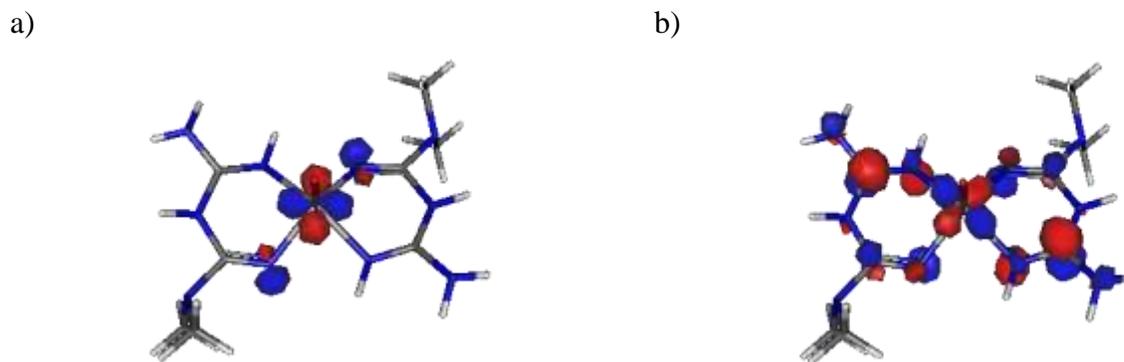


Figura 1. Orbitales frontera para el Bis(N, N-dimetil-biguandato) oxovanadio IV a) HOMO y b) LUMO obtenidos en el nivel de teoría B3LYP/6-311G

La molécula Bis (1-óxido-2-piridonato) oxovanadio IV se representa en la figura 2. En la figura 2a observamos que en esta molécula la reactividad frente a un ataque electrofílico se presenta en la mayor parte de la molécula, pero se puede observar una mayor probabilidad de reaccionar en los átomos de oxígeno. Sin embargo, en la figura 2b se puede observar una mayor probabilidad para reaccionar en el átomo de vanadio en caso de un ataque nucleofílico.

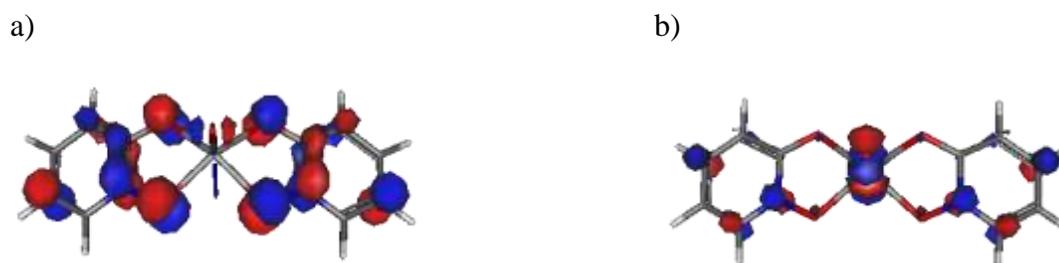


Figura 2. Orbitales frontera para el Bis (1-óxido-2-piridonato) oxovanadio IV a) HOMO y b) LUMO obtenidos en el nivel de teoría B3LYP/6-311G

En la figura 3 se representa a la molécula Bis (pirrolidino-N-carboditioato) oxovanadio IV. El mapeo del orbital HOMO (figura 3a) sugiere que los átomos de azufre presentan la mayor reactividad frente a un ataque electrofílico. Por otro lado, el mapeo del orbital LUMO (la figura 3b) sugiere que un ataque nucleofílico procederá principalmente en los átomos de carbono a los que se encuentran enlazados los átomos de azufre.



Figura 3. Orbitales frontera para el Bis (pirrolidino-N-carboditioato) oxovanadio IV a) HOMO y b) LUMO obtenidos en el nivel de teoría B3LYP/6-311G

Finalmente la molécula Bis (cisteínametiléster) oxovanadio IV se representa con la figura 4. En el mapeo del orbital HOMO (figura 4a) observamos que la reactividad frente a un ataque electrofílico se encuentra en mayor proporción sobre los átomos de azufre, y para un ataque nucleofílico (figura 4b) se prefiere al átomo de vanadio.



Figura 4. Orbitales frontera para el Bis (cisteínametiléster) oxovanadio IV a) HOMO y b) LUMO obtenidos en el nivel de teoría B3LYP/6-311G

En la Tabla 2 se reportan los valores de los descriptores globales de reactividad para las moléculas estudiadas en este trabajo. En base a los cálculos realizados con los descriptores globales como potencial químico, dureza absoluta y electrofilicidad, se obtuvo que la molécula más reactiva es Bis(pirrolidino-N-carboditioato) oxovanadio IV debido a que presenta el valor más bajo de dureza.

Tabla 2. Descriptores globales de reactividad

VANADIO	EHomo (Hartrees)	ELumo (Hartrees)	I (eV)	A (eV)	μ (eV)	η (eV)	ω (eV)	X (eV)
1.-Bis(N,N-dimetil-biguanidato)oxovanadio IV	-0.17532	-0.01373	-4.768704	-0.373	-2.571	-4.395	-0.752	2.571
2.-Bis(1-oxido-2-piridonato) oxovanadio IV	-0.22727	-0.06431	-6.181744	-1.749	-3.965	-4.433	-1.774	3.965
3.- Bis(pirrolidino-N-carboditioato) oxovanadio IV	-0.22883	-0.04806	-6.224176	-1.307	-3.766	-4.917	-1.442	3.766
4.- Bis(cisteínametiléster) oxovanadio IV	-0.21337	-0.04496	-5.803664	-1.223	-3.513	-4.581	-1.347	3.513

La evaluación de parámetros locales de reactividad de los diferentes vanadatos aquí analizados indican que en la molécula Bis(N, N-dimetil-biguanidato) oxovanadio IV (figura1.1) los átomos más reactivos frente a un ataque nucleofílico son los nitrógenos 10 y 26. Por lo que, en caso de una reacción vía radicales libres se prefiere al átomo de vanadio y un ataque electrofílico se llevaría a cabo principalmente en los átomos de carbono 8 y 25.

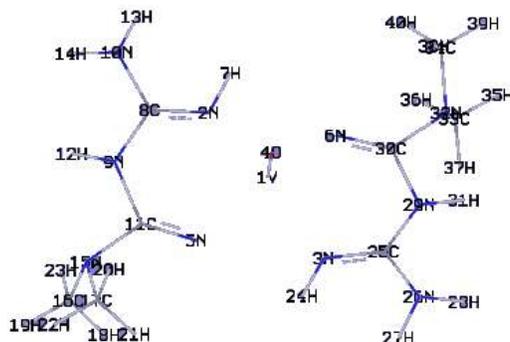


Figura 1.1: Bis(N, N-dimetil-biguanidato) oxovanadio IV

La figura 2.1 representa a la molécula Bis (1-óxido-2-piridonato) oxovanadio IV, para esta molécula el átomo 16 de oxígeno, será el más reactivo frente a un ataque nucleofílico pero no se descarta la posibilidad de que éste ataque se efectúe en los átomos de oxígeno 25 y 26, el átomo de vanadio reaccionará principalmente tanto para un ataque por radicales libres como para un ataque electrofílico.

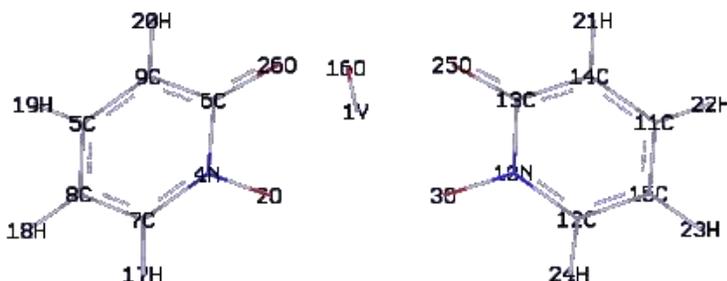


Figura 2.1: Bis(1-óxido-2-piridonato) oxovanadio IV

En la molécula Bis (pirrolidino-N-carbotionato) oxovanadio IV (figura 3.1), sugerida como la más reactiva, un ataque nucleofílico se llevara a cabo en el oxígeno 34, el átomo de vanadio presenta la mayor reactividad para efectuar un ataque vía radicales libres y en caso de un ataque electrofílico se prefieren a los átomos de hidrógeno 23 y 28 debido a que presentan la mayor reactividad.

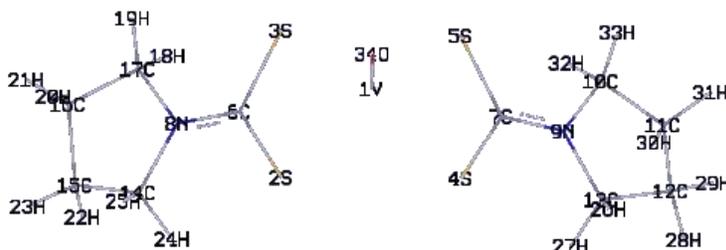


Figura 3.1: Bis(pirrolidino-N-carbotioato) oxovanadio IV

Finalmente, en la molécula Bis (cisteínametiléster) oxovanadio IV (figura 4.1) un ataque nucleofílico procederá en los átomos de nitrógeno 3 y 4, en caso de un ataque por radicales libres el átomo de vanadio será el más reactivo y para un ataque electrofílico se prefiere en los átomos de carbono 32 y 34.

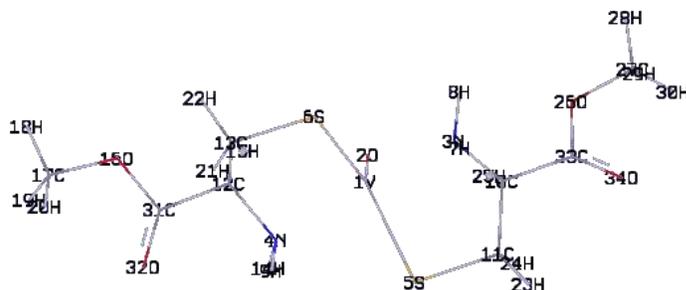


Figura 4.1: Bis(cisteínametiléster)oxovanadio IV

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió una serie de moléculas que contiene vanadio con el modelo de la Teoría de Funcionales de la Densidad. En estas moléculas se caracterizaron las propiedades locales y globales tales como potencial químico, dureza molecular, electrofilicidad y propiedades locales como la función de Fukui.

Los resultados obtenidos de dureza molecular pueden ser utilizados para establecer un orden de reactividad con las moléculas analizadas donde el sistema más duro presenta una reactividad más baja; por lo tanto la reactividad aumenta en el siguiente orden; Bis(pirrolidino-N-carbodioato)oxovanadio IV > Bis(cisteínametiléster)oxovanadio IV > Bis(1-óxido-2-piridonato)oxovanadio IV > Bis(N,N-dimetil-biguanidato)oxovanadio IV donde la molécula Bis(pirrolidino-N-carbodioato)oxovanadio IV presenta la reactividad más alta.

BIBLIOGRAFÍA

1. H. Freeman & R.D. Cox, "Type-2 diabetes: A cocktail of genetic discovery", Hum Mol Genet 15 Spec., 2, 2006, R202-9.
2. J. M. Berg. L.Stryer, J.L.Tymoczko, Biochemistry, Seventh Edition, International Edition, 2002.
3. J. L. Gázquez, J. Mex. Chem. Soc., 2008, 52, 3-10.
4. P. Geerlings, F. De Proft, W. Langenaeker, Chem. Rev. 2003, 103, pp.1793-1874.
5. R. G. Parr, R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 1983, 105, pp.7512-7516.
6. R. G. Parr, P. K. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, pp.1854-1855.
7. R. G. Pearson, J. Chem. Ed. 1987, 64, pp. 561-562.
8. R. G. Parr, L. Szentpaly, S. Liu, J. Am. Chem. Soc., 1999, 121, pp.1922-1924.
9. J. L. Gázquez, J. Mex. Chem. Soc., 2008. 52, pp.3.
10. R. G. Parr, W. Yang, Functional theory of atoms and molecules, Oxford University Press, New York, 1989.
11. P.W. Ayers, R.G. Parr, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, pp.2010-2018.
12. R.G. Parr, P. K. Chattaraj, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, pp.1854-1855.
13. R.G. Parr, W. Yang, J. Am. Chem. Soc., 1984, 106, pp. 4048-4049.
14. S. Creuzet, S. Langlet, J. Chem. Phys. Lett., 1993, 208, pp. 511-516.

ESTUDIO SEMIEMPÍRICO PM6 SOBRE LA DETERMINACIÓN DE SITIOS ACTIVOS EN PICOLINATO Y PIDOLATO DE CROMO

Elsa Daniela Reyes Becerril^a, Luis Humberto Mendoza-Huizar^a

^aÁrea Académica de Química. UAEH, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma Hidalgo.
lisadannibu_609@live.com.mx

RESUMEN

La diabetes mellitus es uno de los principales problemas de salud hoy en día. Su tratamiento ortodoxo ha aumentado el uso de terapias alternativas, el consumo de suplementos de cromo como terapia alternativa. El cromo es un nutriente esencial que potencializa la acción de la insulina, por lo tanto, tiene influencia en el metabolismo de los carbohidratos, los lípidos y las proteínas; sin embargo el mecanismo exacto no se ha definido claramente; así como la eficacia del cromo para reducir la glucemia y la hiperlipidemia también es aún controversial. El propósito de este trabajo es el análisis molecular de la reactividad que exhiben los compuestos picolinato y pidoalto de cromo, ya que son capaces de simular el comportamiento de la insulina por lo que recientemente estos complejos han adquirido una notable atención. Hasta donde sabemos el efecto mimético de estos compuestos no es bien entendido. Este efecto se encuentra relacionado directamente con la reactividad que exhiben. Esta clase de estudios puede ayudar al desarrollo de nuevos fármacos con potencial actividad mimética. Mediante el método semiempírico PM6 y conceptos tales como: dureza (η), potencial químico electrónico (μ), potencial de ionización (i), afinidad electrónica (A) y electrofilicidad (ω), evaluando el comportamiento global de una serie de complejos de cromo con actividad mimético-insulina.

1. INTRODUCCIÓN

La insulina es una proteína pequeña de 51 residuos que constan de dos cadenas A (21 residuos) y B (30 residuos); es una de las hormonas más importantes en el cuerpo necesaria para que los alimentos sean convertidos en energía y para la regulación del consumo de glucosa por las células. La insulina es producida por el páncreas, específicamente por las células llamadas células beta. Cuando el páncreas no puede producir o no produce suficiente cantidad de insulina para las necesidades metabólicas, es cuando aparece la enfermedad conocida como diabetes mellitus. Esta enfermedad crónica se caracteriza por presentar altos niveles de azúcar en sangre [1]. Entre los dos tipos de diabetes mellitus identificados se encuentran la tipo 1 y tipo 2. La diabetes mellitus tipo 1, se caracteriza por que el páncreas deja de producir insulina debido a una alteración autoinmune. Mientras que en la diabetes mellitus tipo 2, el organismo no produce la cantidad suficiente de insulina o esta no actúa en forma adecuada o una combinación de ambas. Bajo estas circunstancias es necesario utilizar más de un tipo de insulina artificial para obtener el mismo efecto. El tratamiento de la diabetes consiste en inyectar insulina externa, para lograr regular el nivel de glucosa en la sangre, además de mantener una dieta baja en carbohidratos y practicar actividad física. Pero este tratamiento a largo plazo puede causar un insulinoma o un tumor en el páncreas, mismo que puede ser maligno. Así como la afectación de muchos órganos más en el cuerpo, como por ejemplo la insuficiencia renal.

Lo anterior ha motivado una intensa investigación orientada al desarrollo de compuestos insulino miméticos que sean capaces de abrir la pared celular permitiendo así el ingreso de la glucosa del torrente sanguíneo al interior de la célula. Sin embargo, este procedimiento es equivalente a inyectar insulina activa al paciente. Otro tipo de compuestos son los activadores de la insulina, donde estos compuestos permiten reactivar la insulina presente en el torrente sanguíneo. Recientemente se ha reportado que el cromo trivalente es uno de los elementos esenciales para el tratamiento de la diabetes mellitus de tipo 2, ya que se cree que mejora la acción de la insulina.

El picolinato de cromo reduce la grasa corporal aún sin hacer dieta ni hacer ejercicio y promueve el desarrollo de masa muscular en humanos, además reduce el colesterol y disminuye los niveles de glucosa en diabéticos, asimismo ayuda al control del apetito principalmente en su fase psicológica (antojos), este micronutriente provoca a través de su acción sobre la insulina mayor producción de serotoninas en el cerebro disminuyendo el apetito. También se ha comprobado que la ingesta de picolinato por niños y adultos es deficiente. Mientras que el pidolato se sabe que es muy importante para facilitar el transporte de la glucosa, desde el exterior hacia el interior de las células con lo que se reducen los niveles de glucosa en la sangre, principal problema que sufren los diabéticos de tipo 2. Hasta donde sabemos el mecanismo de acción a nivel molecular de estos compuestos es desconocido. Dado lo anterior en el presente trabajo proponemos realizar un estudio de la reactividad del pidolato y el picolinato de cromo con la intención de analizar su reactividad y desarrollar nuevo conocimiento que permita la síntesis de nuevos fármacos más baratos y eficientes.

Teoría: A partir de la Teoría Funcional de Densidad (DFT) es posible definir y justificar conceptos de reactividad química tales como potencial químico electrónico (μ), dureza absoluta (n) y la electrofilicidad global (ω)[2].

El potencial químico electrónico μ fue definido por Parr and Pearson mediante la ecuación 1:

$$\mu = -\frac{1}{2}(I + A) \quad (1)$$

El cuál es el negativo de la electronegatividad introducido por Mulliken. La dureza global puede calcularse a partir de la ecuación 2:

$$n = I - A \quad (2)$$

Donde I es la energía de ionización vertical y A la afinidad electrónica vertical, la electrofilicidad se indica con ω y fue introducida por Parr y está dada por la ecuación 3:

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} \quad (3)$$

Acorde a estas definiciones, este índice mide la predisposición de las especies químicas a aceptar electrones. Así, un buen nucleófilo se caracteriza por valores bajos de μ y ω ; y por consiguiente, un buen electrófilo se caracteriza por valores altos de μ y ω .

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se analizaron los descriptores globales de reactividad en el nivel semiempírico PM6 para el picolinato y pidolato de cromo, con la intención de identificar su comportamiento como electrófilo o como nucleófilo. Lo anterior con base en los valores de μ y ω que presenten. Todos los cálculos aquí presentados fueron realizados con el software MOPAC 2012 version Linux, y se visualizaron con el paquete Gabedit.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, se muestran los descriptores de reactividad globales potencial químico (μ), dureza (n), filicidad (ω), potencial iónico (i) y electronegatividad (x) de cada una de las moléculas.

Se observa que a excepción de la molécula pidolato de cromo, las demás moléculas presentan valores similares de los descriptores de reactividad μ , n , i y x . Así mismo se puede observar que la molécula pidolato de cromo es la que muestra el menor valor en los descriptores de reactividad de μ , n , y x , caracterizando esta molécula como un nucleófilo al presentar valores bajos de μ y ω ; mientras que la molécula picolinato de cromo se caracteriza como un electrófilo al presentar valores altos de μ y ω .

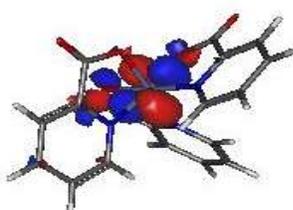
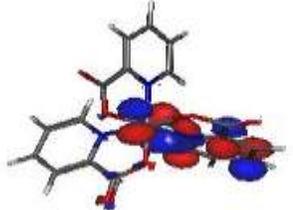
Tabla 1. Parámetros de reactividad

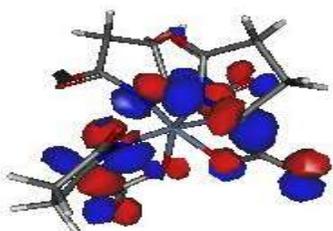
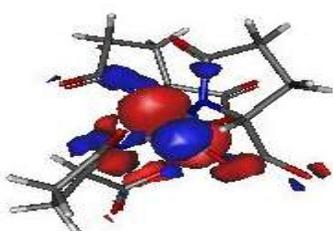
Compuesto	Potencial de ionización i	Afinidad electrónica A	Potencial químico μ	Dureza n	Filicidad ω	Electronegatividad x
a) Picolinato de cromo	-0.89	-1.61	-1.25	0.71	1.10	1.25
b) Pidolato de cromo	-10.24	-2.41	-6.33	7.83	-2.55	6.33

Con la intención de identificar la reactividad a nivel local, se realizó un mapeo de los orbitales frontera HOMO y LUMO para cada molécula, ver tabla 2. Se puede observar que la molécula picolinato de cromo, a partir del mapeo del orbital HOMO exhibe la reactividad en el átomo de cromo; por lo cual puede ocurrir un ataque de tipo electrofílico; mientras que el mapeo del orbital LUMO también exhibe la reactividad en el átomo de cromo, por lo cual puede ocurrir un ataque de tipo nucleofílico.

El mapeo del orbital HOMO para molécula pidolato de cromo exhibe la reactividad en los átomos de nitrógeno, así como en los átomos de oxígeno; por lo cual puede ocurrir un ataque de tipo electrofílico; de igual forma el mapeo del orbital LUMO también exhibe la reactividad se presenta en los átomos de nitrógeno, así como en los átomos de oxígeno; por lo cual puede ocurrir un ataque de tipo nucleofílico.

Tabla 2. Mapeo de orbitales frontera HOMO y LUMO

Compuesto	Energía de homo	Figura homo	Energía de lumo	Figura de lumo
a) Picolinato de cromo	-0.033052	 Figura 3	-0.059424	 Figura 4

b) Pícolato de cromo	-0.376791	 Figura 5	-0.08875	 Figura 6
----------------------	-----------	---	----------	---

CONCLUSIONES

Se analizó mediante el método semiempírico PM6 los parámetros de reactividad del picolinato y pícolato de cromo. Los resultados indican que la molécula picolinato de cromo se comporta como un electrófilo y la molécula pícolato de cromo se comporta como un nucleófilo.

REFERENCIAS

1. W. King Michael (1996–2013), T themedicalbiochemistrypage.org
2. J. Gazquez, J. Mex Chem. Soc. 2008, 52, 3.
3. R. G.Parr, R. A. Donnelly, M. Levy, W. E. Palke, J. Chem. Phys. 1978, 68, 3801.
4. R.G. Pearson, Inorg. Chim. Acta, 1995, 240, 93.