

Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales

Septiembre 2016

ISSN:2395-8405

Vol. 3

PRÓLOGO

Nuevamente, y tras un año de trabajo arduo, ponemos a su disposición el tercer volumen de la Revista **"Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales"** con el objetivo divulgar la investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (AACTyM), de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) y sus colaboradores de otras instituciones.

Como en ocasiones anteriores, nos hemos dado a la tarea de revisar y seleccionar trabajos que por su calidad y relevancia representen dignamente el aporte que el AACTyM hace en el ámbito de la investigación nacional y, modestamente, en el internacional. Los 5 Tópicos que se presentan en este número, muestran la diversidad de nuestros investigadores, pero sobre todo la capacidad de aplicación que poseen los tópicos que se estudian en el AACTyM a la solución de problemáticas reales.

Asimismo, el compromiso de elevar la calidad de la revista sigue vigente y en este espacio hacemos patente el reconocimiento a quienes decidieron apoyar en el envío y la revisión de los trabajos; colegas tanto de la propia UAEH como de otras instituciones, entre las que se cuenta la UNAM, UAEMex, UAEMor, CIQA, CIO, BUAP, IPN, UMich, UAM, UASLP, UADY, UGto, por mencionar algunas. Sin su colaboración la labor sería más difícil. Por otra parte, está también la intervención de los integrantes del Cuerpo Académico de Metalurgia, quienes en esta ocasión tuvieron la gran responsabilidad de organizar el IX Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales y coordinar la selección de los trabajos que se presentan en este número de la Revista que ponemos a su disposición.

Nuestro proceso hacia la excelencia está en marcha; es por ello que agradecemos a nuestros lectores y colaboradores su acompañamiento y les invitamos a disfrutar de este Volumen 3 de la Revista "Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales" y seguir creciendo con nosotros.

LOS EDITORES:

Francisco Raúl Barrientos Hernández
Ana María Bolarín Miró
Leticia Esperanza Hernández Cruz
Víctor Esteban Reyes Cruz
Ma. Aurora Veloz Rodríguez

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**

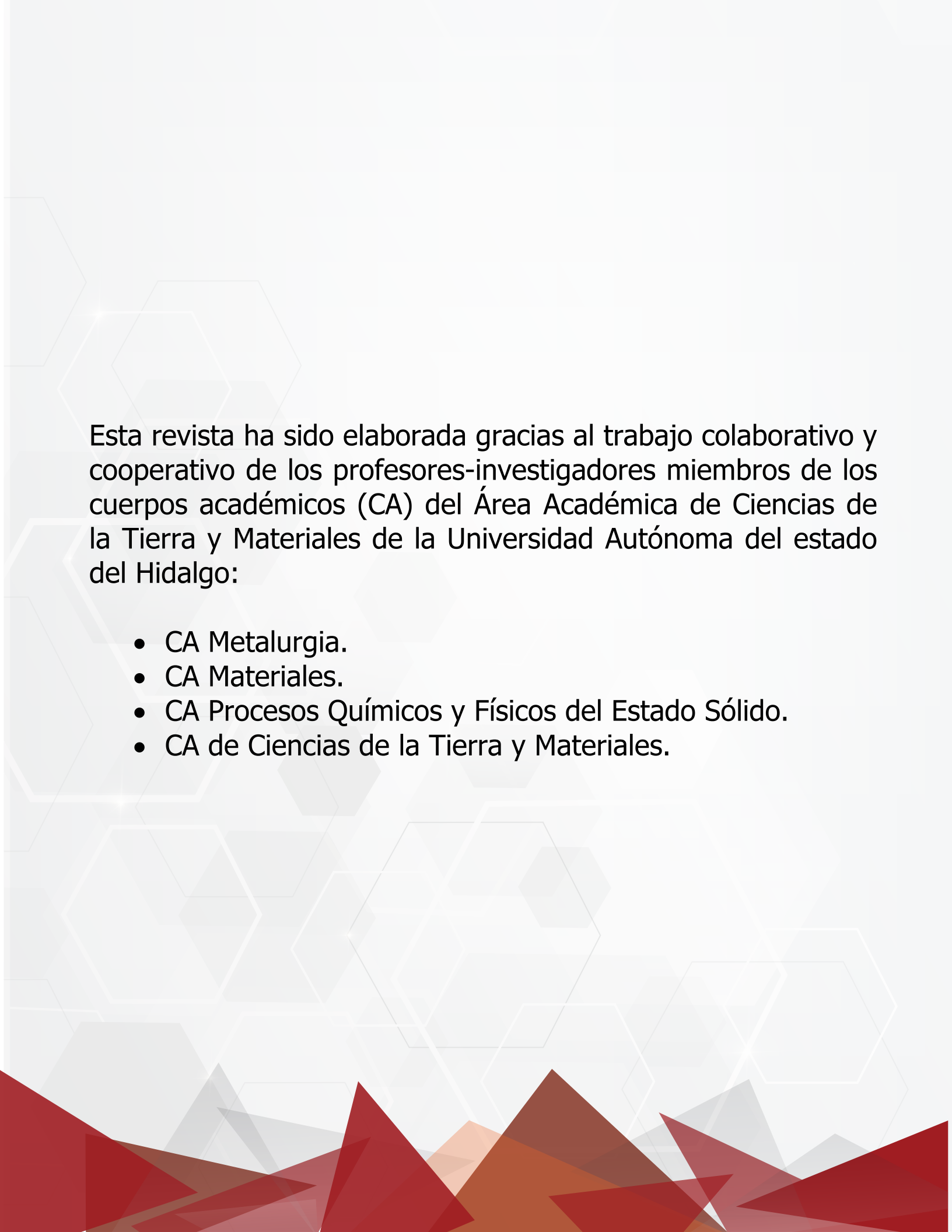
Juan Marcial Guerrero Rosado
Subdirector de Ediciones y Publicaciones

Comité Técnico Editorial del ICBI:

Javier Añorve Morga
Francisco Raúl Barrientos Hernández
Jaime Garnica González
María del Refugio González Sandoval
José Luis González Vidal
Benjamín Itzá Ortiz
María Teresa Pulido Silva
Leticia Esperanza Hernández Cruz
Alberto Rojas Martínez
Carlos Soto Campos
Joel Suárez Cansino
Gabriela Vázquez Rodríguez

Comité Editorial de la Revista:

Francisco Raúl Barrientos Hernández
Ana María Bolarín Miró
Leticia Esperanza Hernández Cruz
Víctor Esteban Reyes Cruz
Ma. Aurora Veloz Rodríguez



Esta revista ha sido elaborada gracias al trabajo colaborativo y cooperativo de los profesores-investigadores miembros de los cuerpos académicos (CA) del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del estado del Hidalgo:

- CA Metalurgia.
- CA Materiales.
- CA Procesos Químicos y Físicos del Estado Sólido.
- CA de Ciencias de la Tierra y Materiales.

Contenido

TÓPICO I: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES 1

I.1-MÉTODO RÁPIDO DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE CONCRETO RECICLADO MEDIANTE MEB-EDS	2
I.2-ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA FASE OBTENIDA A PARTIR DEL $(C_2H_3O_2)_2Fe$ Y $(C_2H_3O_2)_2Sr$ OBTENIDA POR EL MÉTODO POLIOL.....	10
I.3-ACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BACTERIAS ELECTRÓTROFAS PARA LA FORMACIÓN DE BIOPELÍCULAS.....	15
I.4-CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE E-WASTE	24
I.5-EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE BORURIZACIÓN EN LA ADHERENCIA Y RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL ACERO DIN UC1.....	32
I.6-SÍNTESIS DE CUMARINAS FLUORESCENTES	45
I.7-SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE TIPO IMINA OBTENIDOS POR LA RUTA DE MECANOSÍNTESIS PARA APLICACIONES EN OPTOELECTRÓNICA	53
I.8-CARACTERIZACIÓN DE UN MINERAL PROVENIENTE DE LA MINA CONCORDIA, ZIMAPÁN, HIDALGO	59

TÓPICO II: METALURGIA EXTRACTIVA 67

II.1-OXIDACIÓN SUPERFICIAL DEL ZnS DURANTE LA MOLIENDA	68
II.2-LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DEL POLVO GENERADO POR LA MOLIENDA DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS	78
II.3-NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE LA JAROSITA DE TALIO EN MEDIO CaO	86
II.4-NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE JAROSITA DE MERCURIO EN MEDIO $NaOH$	96
II.5-IMPACTO DEL AMBIENTE FISCOQUÍMICO DE LA MOLIENDA EN LA FLOTACIÓN DE UN MINERAL SULFUROSO	103

TÓPICO III: CIENCIAS DE LA TIERRA 110

III.1-MARCO GEOLÓGICO REGIONAL Y LITOLÓGICO DE LA ZONA ARQUEOLÓGICA DE HUAPALCALCO, TULANCINGO, HIDALGO.....	111
III.2-EMPLAZAMIENTO DE DIQUES MAGMÁTICOS Y SU INTERPRETACIÓN TECTÓNICA: EJEMPLOS EN ROCAS TERCIARIAS DE LA SIERRA DE PACHUCA	120
III.3-METALOGÉNESIS DE LA MINERALIZACIÓN TIPO IOCG RELACIONADA AL SKARN DEL DISTRITO MINERO LAS MINAS, ESTADO DE VERACRUZ	128
III.4-APLICACIÓN DE UNA PRAXIS DE INVESTIGACIÓN PARA MEJORAR LA CALIDAD DE LA ENSEÑANZA-APRENDIZAJE DE LA TERMODINÁMICA EN LA GEOLOGÍA	144
III.5-GEOLOGÍA DEL SISTEMA DE VETAS POLIMETÁLICAS DEL DISTRITO MINERO TAVICHE, ESTADO DE OAXACA.....	150
III.6- SISTEMA BIOTECNOLÓGICO PARA REDUCCIÓN DE CROMO (VI) EN AGUAS RESIDUALES	163

TÓPICO IV: MATERIALES CERÁMICOS Y COMPÓSITOS..... 175

IV.1-PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE BiFeO_3 OBTENIDO POR MECANOSÍNTESIS.....	176
IV.2-ESTRUCTURA CRISTALINA Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ OBTENIDA MEDIANTE MECANOSÍNTESIS.....	184
IV.3-ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NABOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON BORO Y PLATA.....	191
IV.4-DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE BaTiO_3 DOPADO CON Gd^{3+}	198

TÓPICO V: ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN 205

V.1-REDUCCIÓN DE Fe PRESENTE EN ARCILLAS CAOLINÍICAS	206
V.2-DISEÑO Y EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA LA RECUPERACIÓN DE PLATA DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS DEL REVELADO DE RADIOGRAFÍAS.....	216
V.3-DISOLUCIÓN ANÓDICA Y ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO EN MEDIO ÁCIDO, PROVENIENTE DE BOQUILLAS DE HORNOS DE ARCO ELÉCTRICO	223
V.4- OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE Cu, Ni y Sn CONTENIDOS EN E-WASTE	231
V.5- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO PRELIMINAR PARA LA OBTENCIÓN DE α -ALÚMINA A PARTIR DE CHATARRA DE ALUMINIO	237
V.6- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPS) OBTENIDAS MEDIANTE QUÍMICA VERDE	247
V.7-EMPLEO DE ELECTRODOS COMPOSITE DE PASTA DE CARBONO (EPC) / NANOPARTICULAS DE ORO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE IBUPROFENO	255
V.8- CUANTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DICLOFENACO EN ELECTRODO COMPOSITE DE PASTA DE CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO	264

TÓPICO I: CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

I.1-MÉTODO RÁPIDO DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE CONCRETO RECICLADO MEDIANTE MEB-EDS

E. Moreno Pérez^a, E. Salinas Rodríguez^a, J. Hernández Ávila^a, D. Mendoza Anaya^b, V. Rodríguez Lugo^a, E. Cerecedo Saenz^a, M. I. Reyes Valderrama^a, I. Rivera Landero^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, C.P. 42184, Hidalgo

^bDepartamento de Tecnología de Materiales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, La Marquesa, Ocoyoacac, México

* Autor de correspondencia: emp10000@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se propone una metodología sencilla y rápida, para caracterizar químicamente muestras de concreto reciclado por medio de microanálisis de rayos X por dispersión de energías (o EDX, EDS, EDAX), considerando las limitaciones propias de la técnica y ciertas particularidades del material. Este estudio surge de la necesidad de optimizar tiempo y recursos en la caracterización química de gran cantidad de muestras de agregados de concreto reciclado en el análisis de residuos de la construcción y demolición. Cabe hacer mención, que es necesario conocer previamente los minerales presentes en el material reciclado, antes de sacar conclusiones del microanálisis cuantitativo el cual se considera complementario. El propósito de conocer el análisis químico elemental de distintas muestras de agregados reciclados, es determinar las relaciones atómicas Ca/Si, Al/Si, etc., datos que interpretados correctamente aportan información acerca de las propiedades del concreto reciclado. La secuencia de este método rápido de caracterización química de concreto reciclado es la siguiente: Muestreo, cuarteo, conminución de tamaño por medios manuales a $<75\ \mu\text{m}$, secado a 100°C por 3 horas y análisis MEB/EDS. Los resultados obtenidos con esta metodología se estiman fiables y con un error estadísticamente aceptable.

Palabras Clave: Caracterización química, EDS, concreto reciclado, relación Ca/Si.

ABSTRACT

This paper presents a simple and rapid method to chemically characterize samples of recycled concrete by energy dispersive X ray analysis (or EDX, EDS, EDAX), considering the limitations of the technique and certain peculiarities of the material. This study arises from the need to optimize time and resources in the chemical characterization of large numbers of samples of recycled concrete aggregates in the analysis of construction and demolition waste. It should be mentioned, that it is necessary to know the minerals present in the recycled material before to draw conclusions from the quantitative

microanalysis which is considered complementary. The objective to know the elemental chemical analysis of various samples of recycled aggregates is to determine the atomic ratios Ca/Si, Al/Si, etc., data that interpreted correctly provides information about the properties of recycled concrete. The sequence of this rapid method of chemical characterization of recycled concrete is: sampling, quartering, size comminution by manual means to $<75 \mu$, dried at 100°C for 3 hours and EDS/SEM analysis. The results obtained with this methodology are estimated reliable and with an error statistically acceptable.

Keywords: Chemical caracterización, EDS, recycled concrete, Ca/Si.

1. INTRODUCCIÓN

El concreto reciclado puede definirse como aquel residuo de la construcción y demolición que ha sido transformado mediante un proceso de selección molienda y cribado en agregados reciclados, o más bien dicho en agregados pétreos con cementante [1].

En México los agregados reciclados de concreto (grava y arena) han sido estudiados solo desde el punto de vista físico (granulometría, contenido de humedad, compactación, etc.) [2], en contraste la caracterización química y mineralógica ha sido soslayada a pesar de la importancia que tiene la composición química en el comportamiento del concreto reciclado, cuando se usa en aplicaciones geotécnicas, tales como bases, terraplenes y rellenos o para elaborar concreto para construir banquetas guarniciones o plantillas, por ende este trabajo *es parte del esfuerzo por determinar si el concreto reciclado debe ser considerado solo como relleno inerte o es hasta cierto punto reactivo*, ya que el cementante o pasta de cemento adherido a los agregados contiene compuestos base calcio que pueden actuar como estabilizantes de suelos arcillosos.

En ese sentido, el presente reporte propone un método rápido de caracterización química de concreto reciclado, mediante la técnica de microanálisis de rayos x por dispersión de energías (o EDX, EDS, EDAX en ingles) en microscopia electrónica de barrido (MEB). Es apropiado mencionar que los acrónimos usados para describir la técnica, aunque son diferentes se refieren a la misma espectroscopia.

Las muestras de grava y arena recicladas usadas en este estudio han sido analizadas por difracción de rayos x previamente, y se han identificado de manera general los minerales presentes [3], no obstante es necesario un análisis elemental que permita conocer como varia la composición química de estos materiales con la granulometría y los procesos de reciclado, esto implica analizar gran cantidad de muestras, es así que el análisis EDS es una técnica conveniente para analizar de manera rápida y barata gran cantidad de muestras, tomando en cuenta que otras técnicas como espectroscopia de rayos x por dispersión de longitudes de onda (WDS) requieren muestras con mayor preparación, más tiempo de análisis, además que son menos accesibles.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

En la empresa Concretos Reciclados S.A. ubicada en Iztapalapa, Cd. de México, se obtuvieron 109.12 kg de grava reciclada y 126.37 Kg de arena reciclada, muestras que se recolectaron directamente de los montones procesados por la unidad móvil recicladora.

2.2 Cuarteo y preparación de las muestras

El cuarteo se realizó por el método manual de la Norma NMX C-170-ONNCCE-1997 [4], que consiste en homogeneizar la muestra, formar un cono y dividirla en cuartos, de los cuales se eliminan dos de los diagonalmente opuestos, de esta manera se mezcla y cuarteo sucesivamente el material restante hasta reducir la muestra al tamaño requerido, que en este caso fue 1.2 Kg. aproximadamente.

Las muestras representativas de agregados finos y gruesos reciclados, (arena y grava) se molieron manualmente en un metate o plancha de hierro hasta 100% menos malla no. 80 (0.177 mm), es importante señalar que la plancha de hierro debe limpiarse previamente con acetona para evitar la contaminación con otros minerales. Posterior a esta molienda preliminar se realizó nuevamente un cuarteo para reducir las muestras de 1.2 Kg a 30 gramos aproximadamente (fig. 1), estos polvos se molieron en un mortero de ágata hasta 100% < 75 μ (malla no. 200). Las muestras molidas se colocaron en charolas de aluminio y se secaron por 3 horas en una estufa de laboratorio a 100 °C.

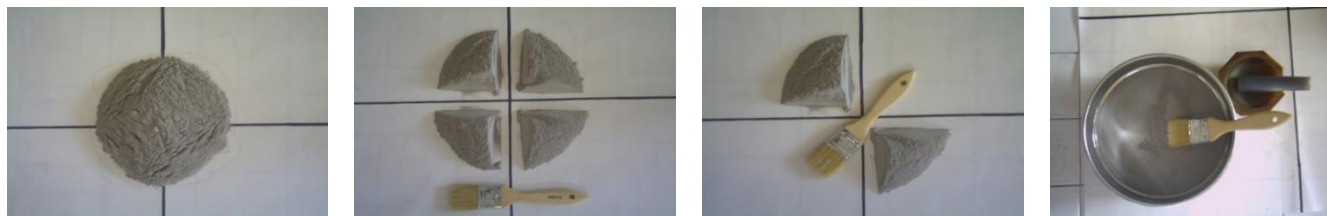


Figura 1. Secuencia del método manual de cuarteo y molienda de las muestras de agregados reciclados.

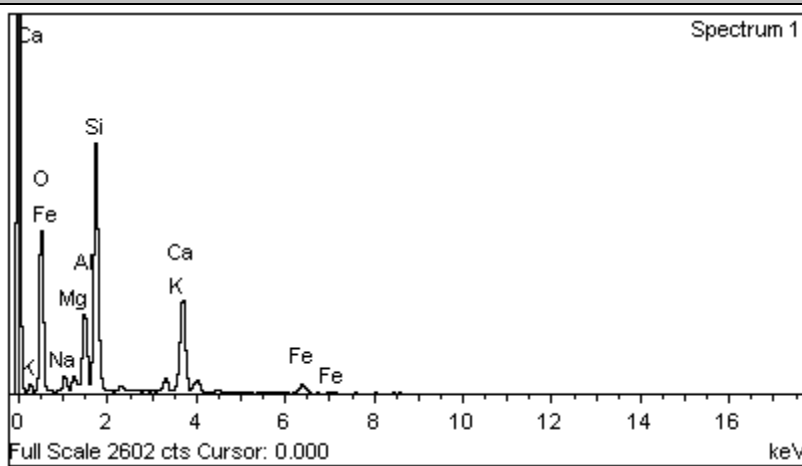
2.3 Microanálisis químico MEB-EDS

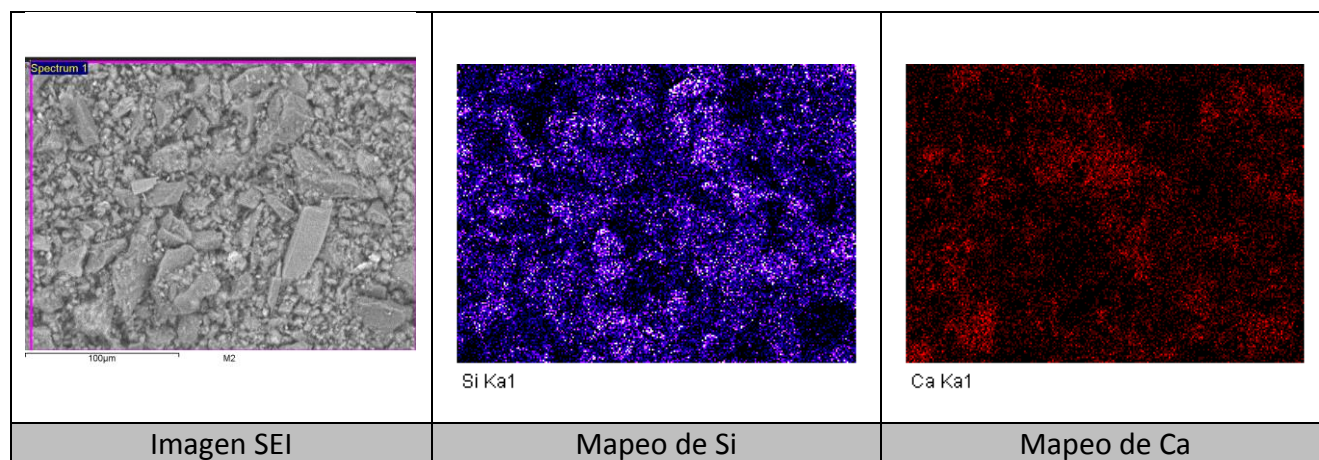
La composición química elemental se determinó mediante un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM5900LV, con detector EDAX marca OXFORD modelo 7274, usando un voltaje de 20 Kv. Los polvos secos se colocaron en portamuestras de aluminio formando una capa uniforme sin recubrir. Mediante la imagen de electrones secundarios se eligieron áreas con una distribución homogénea de la muestra y se ejecutaron rutinas cuantitativas con corrección ZAF sin estándar, se adquirieron los espectros EDS por duplicado junto con un mapeo de rayos X por 8 elementos (O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca y Fe), con la finalidad de conocer la variación composicional.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados del microanálisis químico elemental, en conjunto con el mapeo de rayos X y la imagen de electrones secundarios de los agregados reciclados (finos y gruesos).

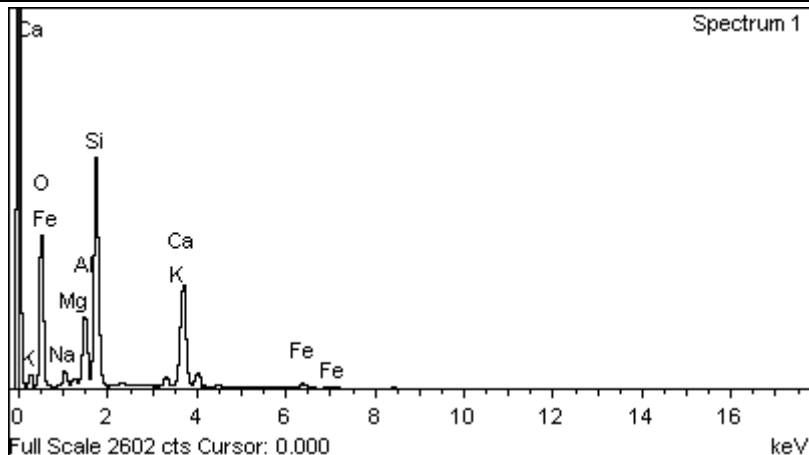
Tabla 1. Análisis EDS de la muestra de arena reciclada.

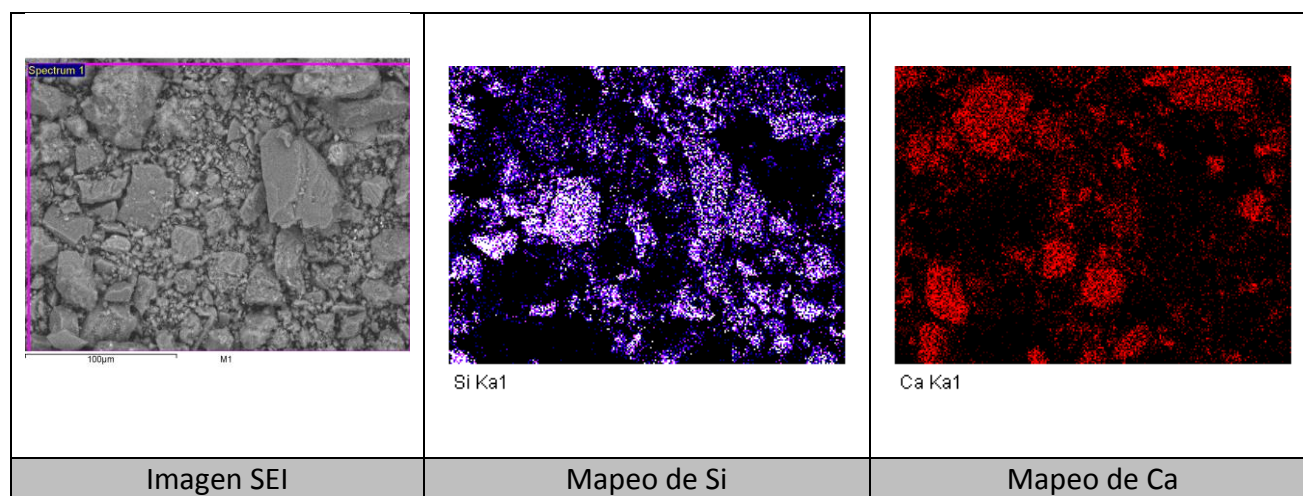
Microanálisis químico			Espectro EDS
Elemento	% en peso	% atómico	
O	56.28	71.52	
Na	1.82	1.61	
Mg	1.31	1.09	
Al	5.46	4.11	
Si	19.68	14.21	
K	1.24	0.64	
Ca	11.44	5.81	
Fe	2.77	1.01	
Total	100.00	100.00	

**Figura 2.** Imagen de electrones secundarios y mapeo de rayos X de la muestra de arena reciclada.

Es importante subrayar, que el propósito de este trabajo no es determinar la composición química del concreto reciclado, la cual ya fue reportada en otro artículo [3], sino validar el presente método como una herramienta confiable para caracterizar de manera rápida materiales reciclados para su mejor aprovechamiento, tomando en cuenta que *con el análisis cuantitativo elemental es posible determinar las relaciones atómicas Ca/Si, Al/Si entre otras*. De tal manera, que una relación Ca/Si superior a 0.7 [5] nos indicara que el concreto reciclado proviene de un concreto original denso y resistente, así mismo la dependencia de la relación Ca/Si con Al/Si nos aportara información acerca de la estabilidad termodinámica del material con respecto a la alcalinidad del material y a la disolución de las fases que contienen aluminio [6].

Tabla 2. Análisis EDS de la muestra de grava reciclada.

Microanálisis químico			Espectro EDS	
Elemento	% en peso	% atómico		
O	57.70	72.76		
Na	2.02	1.77		
Mg	0.57	0.48		
Al	5.11	3.82		
Si	18.52	13.31		
K	1.12	0.58		
Ca	13.23	6.66		
Fe	1.73	0.62		
Total	100.00	100.00		

**Figura 3.** Imagen de electrones secundarios y mapeo de rayos X de la muestra de grava reciclada.

3.1 Microanálisis de rayos x por dispersión de energías

En las tablas 1 y 2 se muestran los espectros adquiridos de las muestras arriba mencionadas, los cuales son similares entre si, en ellos se pueden observar señales intensas que corresponden a Ca y Si, igualmente se revelan con cierto traslape los picos del O, Al y Fe, además de las líneas de menor intensidad de los elementos traza Na, K y Mg.

Por otro lado, el microanálisis químico derivado de las intensidades corregidas de estos espectros, revela que los elementos predominantes en grava y arena recicladas son el oxígeno, el silicio y el calcio, además de aluminio en menor cantidad.

Ahora bien, para poder interpretar correctamente estos resultados como ya se dijo, es necesario recurrir al análisis de difracción de rayos X realizado previamente a estas muestras [3], las cuales contienen mayoritariamente minerales de rocas ígneas intermedias tales como cristobalita (cuarzo) y feldespatos (plagioclasas), además de calcita producto de la carbonatación de la pasta de cemento, de manera que dilucidando correctamente el microanálisis de rayos X (EDS), los porcentajes de silicio y el aluminio corresponderán a los agregados pétreos originales y el calcio a la pasta de cemento carbonatada.

En vista de lo anterior, es notable que el porcentaje atómico de calcio de la muestra de grava reciclada es mayor y el de silicio menor, con respecto a la muestra de arena (tabla 1 y 2), de donde se infiere que el agregado grueso posee mayor proporción de pasta de cemento adherida, esta interpretación resulta de gran utilidad si se toma en cuenta que a partir de datos de difracción no es posible evaluar diferencias en la composición química, por esta razón DRX y EDS se consideran técnicas complementarias.

Es de resaltar que con esta espectroscopia se obtiene una variación menor a 2% entre las mediciones de elementos mayoritarios de una misma muestra, lo cual implica un error estadísticamente aceptable.

Se considera que el microanálisis químico por EDS, es una técnica rápida comparada con WDS ya que se puede obtener el espectro completo (multi-elemental) de rayos X en pocos minutos, y con WDS es preciso girar el detector muy lentamente para captar la señal de rayos X para cada elemento, lo cual aumenta el tiempo de análisis y lo encarece extraordinariamente [7].

3.2 Imágenes de electrones secundarios y mapeo de rayos X

Las muestras de concreto reciclado no se recubrieron con oro aun siendo no conductoras, por esta razón se utilizó un microscopio electrónico de bajo vacío, para tener un microanálisis cuantitativo combinado con un sistema de imagen que permita relacionar la información química con los detalles morfológicos, más aun, se realizaron mapeos de rayos X para revelar la distribución elemental.

El mapeo de rayos X no es una técnica cuantitativa, sin embargo, las imágenes son fácilmente interpretables de manera visual y en este caso la caracterización química incluyó el mapeo, porque el objetivo es obtener análisis químicos muy cercanos a la composición real, por tanto, es ineludible realizar una interpretación adecuada [8], dicho de otra manera, el mapeo nos permite conocer la variación composicional y en este caso poder relacionar el análisis elemental con las imágenes. En esta investigación mediante los mapeos y las imágenes de electrones secundarios (SEI en inglés) podemos distinguir entre los agregados y la pasta de cemento, de manera que en los mapeos de la figura 2 y 3 se puede observar con claridad que las partículas ricas en Si tienen formas angulares y pertenecen a los agregados (cuarzo y plagioclasas) del mismo modo los fragmentos subredondeados ricos en calcio corresponden al cementante carbonatado, en este caso calcita.

Además es evidente que los mapeos son fieles al microanálisis cuantitativo, dado que en el agregado fino se ve mayor cantidad de silicio y menor proporción de calcio, situación contraria en la grava, que muestra una mayor definición y concentración de color en lo que respecta a los fragmentos de cementante (mapeo de calcio), con estos datos se confirma que el cementante adherido a la grava es de mayor calidad que el aglutinado en las arenas, todo esto parece comprobar que los agregados reciclados tienen una variación en la composición química de acuerdo a la calidad del concreto original adherido, a la granulometría y al proceso de reciclado, por lo tanto la caracterización química debería ser un estudio rutinario antes de aprovechar el concreto reciclado.

Considerando lo anterior, se propone que un agregado reciclado enriquecido de calcio (más alcalino) sea utilizado preferentemente para una aplicación geotécnica y, por el contrario, una muestra con poco calcio sea usada para mezclar concreto debido a que contiene poco cementante adherido, lo anterior a reserva de determinar una relación Ca/Si que defina hasta qué punto el concreto reciclado es apropiado para cada aplicación.

Antes de concluir, es prudente aclarar que aunque en el programa del equipo se ejecutan rutinas cuantitativas, en realidad se trata de buenos análisis semicuantitativos, o en todo caso fingerprints, debido a que las muestras (polvos) no son planas ni homogéneas por tanto no cumplen los requisitos para un análisis cuantitativo [8], sin embargo, la información que aporta este análisis EDS es útil y se pueden obtener conclusiones validas, teniendo en cuenta que estos resultados son convenientemente cercanos a los anticipados por difracción de rayos X.

Habría que decir también, que la discusión y recomendaciones vertidas en este reporte acerca de la técnica EDS en concreto reciclado, aplican de la misma manera para un microscopio electrónico convencional (alto vacío), pero con la salvedad de que no se obtendrán imágenes SEI adecuadas sin recubrimiento de oro.

4. CONCLUSIONES

Se concluye que, usando una estrategia apropiada al contexto analítico, la técnica EDS es una herramienta efectiva para la caracterización química de concreto reciclado (grava y arena), ya que aun cuando el microanálisis químico sea solo una aproximación a la composición real, la información es útil para refinar el conocimiento de los agregados reciclados y poder aprovecharlos de acuerdo a su composición química.

Se considera que la técnica EDS es la más conveniente para el análisis químico de concreto reciclado por el costo y disponibilidad de equipo, pero sobre todo por la rapidez del análisis, el cual puede adquirirse en pocos minutos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares por las facilidades otorgadas para desarrollar la experimentación en sus instalaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Norma Ambiental NADF-007-RNAT-2013, que establece la clasificación y especificaciones de manejo para residuos de la construcción y demolición, en el Distrito Federal.
- [2] C.J. Rivera-Mera, Análisis de impacto ambiental por la inadecuada disposición de residuos de la construcción y demolición en el Valle de México y propuestas de solución, Tesis de Doctorado, Facultad de Ingeniería UNAM, México D.F., (2007).
- [3] E. Moreno, E. Salinas, J. Hernández, Y. Rangel, E. Cerecedo, A. Arenas e I. Rivera: Caracterización química, mineralógica y granulométrica de agregados reciclados provenientes de residuos de la construcción y demolición de la Cd. de México. Investigación no publicada (2016).

- [4] Norma Mexicana NMX C-170-ONNCCE-1997. Agregados-Reducción de las muestras de agregados obtenidos en el campo al tamaño requerido de las pruebas.
- [5] Y. Song, C. Guo, J. Qian, T. Ding: Construction and Building Materials, 2015, vol. 83, pp. 139.
- [6] E. L'Hopital, B. Lothenbach, D.A. Kulik, K. Scrivener: Cement and Concrete Research, 2016, vol. 85, pp. 118.
- [7] J. C. Melgarejo, J. Proenza, S. Gali y X. Llovet: Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Vol. 62, No. 1, 2010, pp. 1-23.
- [8] A. J. Garratt-Reed and D. C. Bell: Energy-Dispersive X Ray Analysis in the Electron Microscope, BIOS Scientific Publishers Ltd., Oxford 2003.

I.2-ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA CRISTALINA Y PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LA FASE OBTENIDA A PARTIR DEL $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Fe}$ Y $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\text{Sr}$ OBTENIDA POR EL MÉTODO POLIOL

F. N. Tenorio^{a*}, F. Sánchez-De Jesús^a, A. M. Bolarin-Miró^a, N. Menéndez^b, P. Vera-Serna^c, R. L. Palomino^a, A. Barba^d

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

^bDepartamento de Química Física Aplicada, Facultad de Ciencias, UAM, Madrid, España.

^cDivisión de Ingenierías, UPT, Tecámac Estado de México.

^dDivisión de Ingeniería Mecánica e Industrial, Facultad de Ingeniería, UNAM, Ciudad de México.

* Autor de correspondencia: felipe_n_58@hotmail.com

RESUMEN

Se propone que durante la síntesis de hematita dopada con estroncio, el ion Sr^{2+} se incorpora a la estructura cristalina de la fase magnetita y coexisten dos fases (hematita y magnetita). Para confirmar lo anterior se sintetizaron dos tipos de polvos, una fase pura de hematita y una fase de hematita dopada con estroncio empleando cantidades estequiométricas. En este estudio se presenta la caracterización de la estructura cristalina y las propiedades magnéticas sobre ambas muestras. Para la muestra sin estroncio, los resultados por Difracción de Rayos X muestran sólo la fase Fe_2O_3 , pero al agregar estroncio se observan dos fases la hematita y magnetita. En la caracterización magnética de la muestra sin estroncio se observan una curva de histéresis correspondientes a un material ferrimagnético con magnetización relativamente baja (1 emu/g) típica de la hematita, pero con campo coercitivo amplio, para la muestra con estroncio, la curva de histéresis de la muestra con estroncio confirma la coexistencia de dos fases. Ninguna caracterización aporta información acerca del efecto del ion estroncio, sin embargo, se puede indagar que el estroncio se introduce en la fase magnetita. La técnica de espectroscopia Mössbauer del polvo sin estroncio, muestra únicamente un sextete correspondiente a la fase hematita.

Palabras Clave: Método poliol, hematita, DRX, Magnetización, Espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

We proposed that during the synthesis of Sr doped hematite, the Sr ion is introduced into the crystal structure of the magnetite and coexist two phases (hematite and magnetite). To confirm the previous statement, we synthesized two kind of powder, for a hand one pure phase of hematite and for the other hand the Sr doped hematite. In this study is presented the characterization of crystal structure and the magnetic properties of both samples. The X Ray Diffraction study of the sample without strontium

shows only a Fe_2O_3 phase, but the sample with strontium shows two phases (hematite and magnetite). The magnetic characterization of the sample without strontium indicates that the material is a ferromagnetic material with low magnetization (1 emu/g), this behavior is typical of hematite. The hysteresis loops of sample with strontium confirm the coexistence of two phases. Any characterizations provide information of Sr ion but we can suppose that the strontium is into the crystal structure of magnetite. The Mössbauer spectroscopy of sample without strontium shows only a sextet of hematite.

Keywords: Polyol method, hematite, XRD, Magnetization Mossbauer Spectroscopy

1. INTRODUCCIÓN

La hexaferrita de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ con estructura tipo magnetoplumbita es ampliamente utilizada para aplicaciones tecnológicas, como motores eléctricos, altavoces, juguetes etc. la importancia de este material puede ser explicada por su bajo precio, sus razonables rendimientos magnéticos y al amplio rango de aplicaciones [1,2].

Trabajos previos indican que para obtener la hexaferrita se requiere pasar por la fase hematita Fe_2O_3 y óxido de estroncio SrO [3], sin embargo, el SrO tiene facilidad de formar SrCO_3 al contacto con el ambiente [4]. Otra opción es que el estroncio se introduzca dentro de la estructura Fe_2O_3 con estructura romboédrica (R-3c) y constantes hexagonales $a=b=5.038$, $c=13.772$ y $Z=6$ [5], pero al introducirse el estroncio dentro de la estructura provocaría vacancias debido al cambio de estado de oxidación del Sr^{2+} y Fe^{3+} . Una tercera opción es que, durante la formación de la hexaferrita de estroncio, coexistan la fase hematita y magnetita dopada con estroncio (SrFe_2O_4) [6] pero existe incertidumbre debido a la diferencia de entalpías de formación de ambas fases.

En el presente escrito se reporta el efecto del estroncio en la fase hematita, obtenida tras la síntesis por el método poliálcool asistido por tratamiento térmico a 500°C .

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon dos muestras, cada una se disolvió en 100 mL de dietilenglicol ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$, Sigma Aldrich 99.9%), utilizando cantidades estequiométricas de acetato de estroncio (Sigma Aldrich, pureza de 99.9%) y acetato de hierro (Sigma Aldrich, pureza de 99%), siguiendo el mecanismo de reacción propuesto [7]. En la primera muestra se disolvió acetato de hierro con acetato de estroncio, mientras que en la segunda, solo se disolvió acetato de hierro.

Cada solución fue agitada a 700 rpm durante 5 min a 50°C para obtener una mezcla completamente homogénea, posteriormente se calentó a 150°C durante 30 minutos con la finalidad de fomentar la nucleación, posteriormente se calentó a temperatura de ebullición del dietilenglicol (245°C) para generar el crecimiento de partícula, la solución se mantuvo a esa temperatura con agitación durante 90 minutos. Al culminar, la solución obtenida enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó a 12,000 rpm durante 30 minutos realizando 2 lavados con etanol. Posteriormente, el etanol fue evaporado a 80°C .

Los polvos obtenidos fueron tratados térmicamente a 500°C para fomentar la formación de la hematita (Fe_2O_3), posteriormente los polvos se analizaron por Difracción de Rayos X, utilizando un difractómetro marca Bruker D8 advance con radiación de $\text{CuK}\alpha$. Los patrones de difracción se obtuvieron en un intervalo de 15-80° (2θ) con incrementos de 0.02 y se analizaron mediante Refinamiento Rietveld para conocer los parámetros de red.

Las propiedades magnéticas fueron determinadas empleando un magnetómetro de muestra vibrante marca MicroSense EV7 aplicando un campo máximo de 18 kOe a temperatura ambiente.

La espectroscopia Mössbauer fue utilizada para determinar el efecto de los iones de estroncio sobre los iones de hierro dentro de la estructura cristalina. El espectro fue obtenido a temperatura ambiente usando un espectrómetro convencional con fuente de 50-mCi ^{57}Co (Rh). El análisis se realizó utilizando el software NORMOS, la calibración de energía fue calculada con una muestra de $\alpha\text{-Fe}$ (6 μm).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los patrones de difracción correspondientes a los polvos obtenidos por poliol y tratados térmicamente a 500° C. Tal como se observa, en la muestra sin estroncio solo se encuentra presente la fase hematita (Fe_2O_3), mientras que el patrón de difracción de la muestra con estroncio muestra las fases hematita y magnetita (Fe_3O_4). Aunque ambas muestras fueron preparadas en condiciones similares, la muestra con Sr tratada térmicamente a 500°C no se transformó completamente en la fase hematita, por tal razón es posible indagar que el estroncio agregado en la muestra, modifica la temperatura que se requiere para alcanzar la fase hematita, de igual manera se observa que el tamaño de cristal es más pequeño que en la muestra donde no se agregó estroncio.

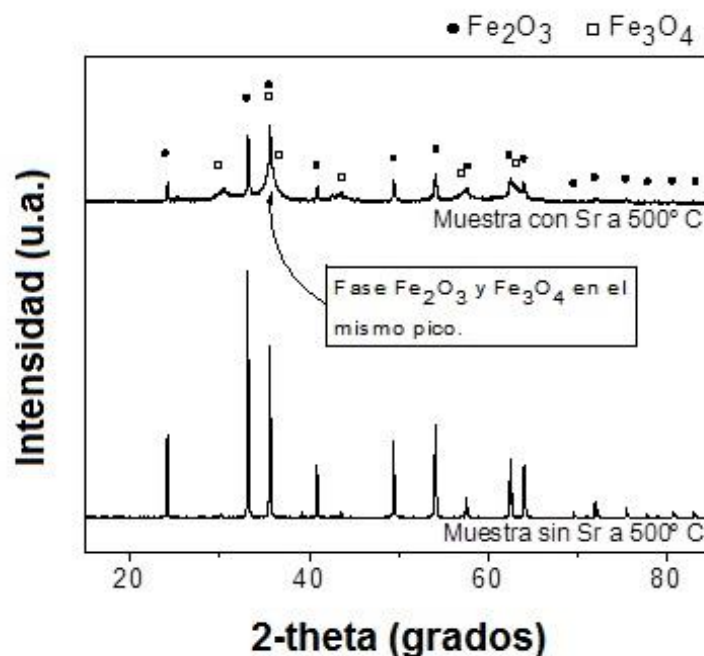


Figura 1. Patrones DRX de las muestras tratadas a 500°C.

En la figura 2 se aprecia el estudio magnético de las muestras tratadas a 500°C. Aunque el patrón de difracción de la muestra sin estroncio indica una fase completamente pura de Fe_2O_3 , la curva de histéresis muestra un material magnéticamente duro con baja magnetización, este resultado no es congruente ya que la hematita generalmente posee una magnetización baja con un campo coercitivo cercano a 0 Oe. La curva de histéresis correspondiente a la muestra en la cual se agregó estroncio muestra un material magnéticamente blando con magnetización de saturación específica ($M_{\text{específica}}$) de 29.22 emu/g, este valor es considerablemente bajo en comparación a la magnetita pura (80 emu/g) y superior a la hematita (1 emu/g). El valor de $M_{\text{específica}}$ puede ser explicado con ayuda de la teoría de mezclas, donde se menciona que esta propiedad depende del porcentaje de fases contenidas en el polvo, esto es comprobable con los resultados por DRX mostrados anteriormente ya que se observa la presencia de la fase Fe_2O_3 y Fe_3O_4 .

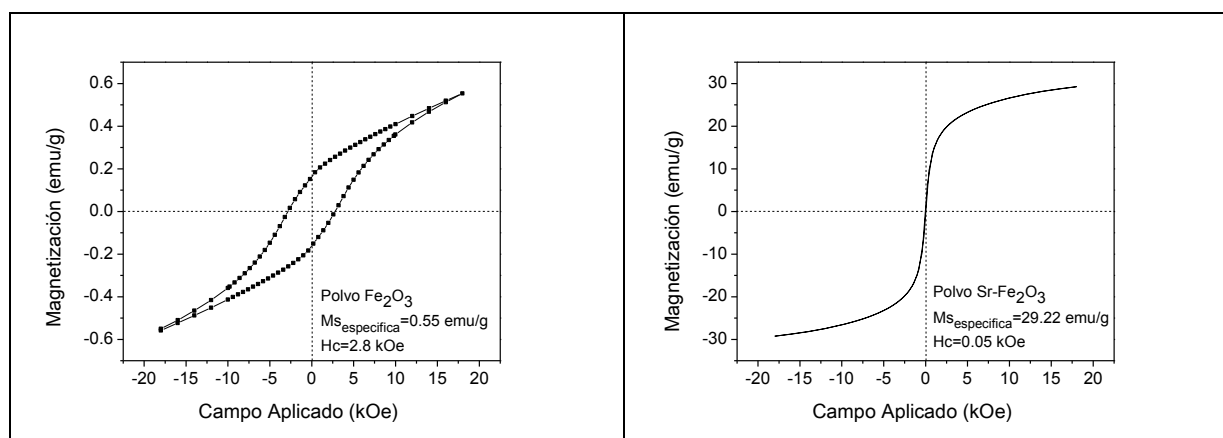


Figura 2. Estudio magnético de las muestras tratadas a 500°C.

Adicionalmente se caracterizó la muestra sin Sr^{2+} por espectroscopia Mössbauer para identificar si existen variaciones en los sitios intersticiales del Fe^{3+} . La figura 3 muestra el espectro de la muestra que no poseía estroncio, la cual fue ajustada con un sextete con relación en intensidad de 3:2:1:1:2:3.

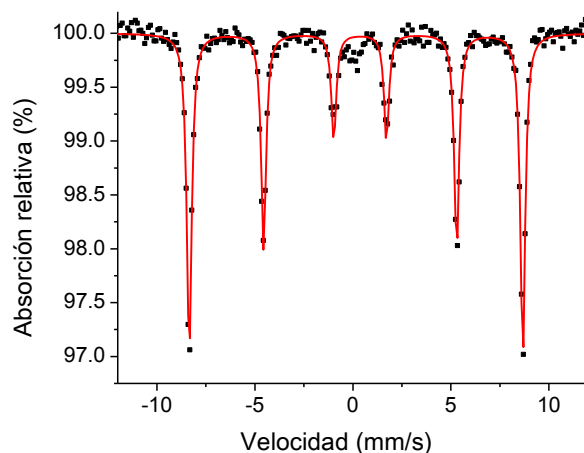


Figura 3. Espectroscopia Mössbauer de la muestra sin Sr.

La tabla 1 muestra los parámetros hiperfinos obtenidos al ajustar los resultados del polvo sin estroncio. El valor de B_{hf} es el campo magnético hiperfino, ISO representa el desdoblamiento isómero, QUA es el desdoblamiento cuadrupolar y el WID indica el ancho del pico simulado. El valor de ISO indica que los iones presentes en el polvo están en estado de oxidación 3+. El valor del cuadrupolo en negativo indica que la orientación del núcleo está a lo largo del eje x o y, típico de la hematita.

Tabla 1. Parámetros de Mössbauer del polvo sin estroncio.

Fe ₂ O ₃	
WID	0.3017
ISO	0.2641
QUA	-0.2103
BHF	52.7230

4. CONCLUSIONES

Se sintetizó la hematita a partir del acetato de hierro mediante el método poliol asistido por tratamiento térmico a 500°C, el procedimiento se repitió agregando estroncio y se obtuvieron las fases hematita y magnetita. Por lo cual se propone que el estroncio se encuentra dentro de la fase Fe₃O₄ y pueden coexistir estas fases ya que el estroncio altera la entalpía de formación de la fase magnetita. El campo coercitivo obtenido en la hematita pura no se debe a la modificación de los sitios intersticiales en la estructura cristalina ya que la espectroscopia Mössbauer indica un correcto ordenamiento de iones Fe³⁺ en un solo sitio intersticial, la aparición del campo coercitivo en la fase Fe₂O₃ puede deberse a un ordenamiento diferente de los iones O²⁺ debido al método de síntesis.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. M. Jean, V. Nachbaur, J. Bran and J. M. Le Breton. Journal of Alloys and Compounds, 2010, vol. 496. pp. 306-312.
- [2]. F. Tudorachea, F. Brinzaa, P.D. Popab, I. Petrila, M. Grigorasc and S. Tascua. Acta physica polonica A, 2012, vol. 121. pp. 92-94.
- [3]. K. Samikannu, J. Sinnappan, S. Mannarswamy, T. Cinnasamy, K. Thirunavukarasu. Materials Sciences and Applications, 2011, vol. 2. pp. 638-642.
- [4]. F. Sánchez-De Jesús, A. M. Bolarín-Miró, C.A. Cortés-Escobedo, R. Valenzuela, S. Ammar. Ceramics International 2013. pp. 4033–4038.
- [5]. F. Alessandro Gualtieri and P. Venturelli, American Mineralogist, Vol. 84. (1999). pp. 895-904.
- [6]. F. N. Tenorio González, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez de Jesús, R. L. Palomino Reséndiz, C. A. Cortez Escobedo, P. Vera Serna. 2015 vol. XVIII. pp. 30-35.
- [7]. F. N. Tenorio Gonzalez, A. M. Bolarín Miró, F. Sánchez De Jesús, C. A. Cortés Escobedo, S. Ammar. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2016 Vol. 407. pp. 188-194.

I.3-ACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BACTERIAS ELECTRÓTROFAS PARA LA FORMACIÓN DE BIOPELÍCULAS

G. Gallegos Ortega^a, V.E. Reyes Cruz^{a*}, J.A. Cobos-Murcia^{a,b}, M.A. Veloz Rodríguez^a, J. Hernández Ávila^a, J.L. Imbert Palafox^c

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. De Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, C.P. 03940, México.

^cÁrea Académica de Medicina, UAEH, Carr. Pachuca-Actopan, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, México.

* Autor de correspondencia: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

El lactosuero es generado durante la fabricación de quesos como la fase en la que se encuentran las proteínas de la leche que no precipitaron. Es altamente contaminante debido a su elevada carga orgánica que provoca elevados valores de demanda química de oxígeno en mantos acuíferos. En México, el vertido de lactosueros en dichos mantos es un constante problema. Para ello, los sistemas bioelectroquímicos constituyen una alternativa viable que posee baja complejidad, tiempo de operación reducido, bajo costo y amigable con el medio ambiente. En ellos las bacterias actúan como donadoras o aceptoras de electrones al adherirse a un material sólido, conductor y biocompatible formando una biopelícula, este arreglo se conoce como electrodos microbianos. Por ello, en este trabajo se realizó el acondicionamiento y caracterización de bacterias electrótrofas en lactosuero; mediante cultivos en aerobiosis y anaerobiosis, así mismo se realizan las tinciones de Gram correspondientes. En las muestras bacterianas se embebieron barras de grafito, las cuales se analizaron posteriormente mediante técnicas electroquímicas. Los resultados indicaron que las bacterias son un consorcio anaerobio facultativo de cinco constituyentes Gramnegativos y uno Grampositivo. Los cuales crecieron en extracto de peptona, agares MacConkey y Eosina-Azul de Metileno con diferentes crecimientos micro y macroscópicos, capaces de generar electrodos microbianos estables en lactosuero.

Palabras Clave: Electrodos microbianos, Bacterias electrótrofas, Biopelícula, Grafito, Lactosuero.

ABSTRACT

The whey is generated during cheesemaking as phase in which are protein milk not precipitated. It is highly polluting because of its high organic load generates high values of chemical oxygen demand in aquifers. In Mexico, the whey spilling in aquifers is a constant problem. To this end, bioelectrochemical

sistemas are a viable alternative, because they have low complexity, time reduced operation, low cost and environmentally friendly. In them, bacteria act as donors or electron acceptor adhere to a biocompatible, solid and conductor material forming a biofilm, this arrangement is known as microbial electrode. Therefore, in this work the conditioning and characterization of electron acceptor bacteria in whey; grown by aerobic and anaerobic conditions, also were dyed by Gram stains. Finally, in samples embedded graphite rods which were analyzed later by electrochemical techniques. Results indicate that the specimen is a facultatively anaerobic bacterial consortium incorporated by five Gram-negative and one Gram-positive constituents. They can grow in extract broth peptone, agares MacConkey and eosin-methylene blue with different growth microscopic and macroscopic, capable of generating microbial electrodes stable in whey.

Keywords: Microbial electrodes, Electron acceptor bacteria, Biofilm, Graphite, Whey.

1. INTRODUCCIÓN

El lactosuero es un subproducto generado durante la fabricación de quesos, el cual contiene sales minerales, moléculas lipídicas y protéicas como la lactosa, entre otras [1]. Es un producto altamente contaminante debido a su elevada carga orgánica, misma que al estar presente provoca elevados valores de demanda química de oxígeno en mantos acuíferos [2]. En México, el vertido de lactosueros en los mantos es un problema constante, debido a que no todos los productores cuentan con sistemas de tratamientos [3 y 4]. Por lo que se han desarrollado nuevos métodos que permitan el tratamiento de estos desechos, tales como los sistemas bioelectroquímicos, que constituyen una alternativa viable por su baja complejidad, tiempo de operación reducido, bajo costo y amigable con el medio ambiente [5].

En dichos sistemas los microorganismos (principalmente bacterias) poseen un papel crucial, ya que son ellas las encargadas de llevar a cabo el proceso de transferencia electrónica [5]. Para ello, las bacterias pueden encontrarse de dos formas: en su forma planctónica (libre) o en su forma sésil en la cual se encuentran adheridas en la superficie de materiales (sustratos) mediante fimbrias, pilis o sustancias que fungen como adhesinas y nanoconductores que permite la conductividad eléctrica [6-8]. De tal forma que, al generar dicha adhesión las bacterias generan una biopelícula, esto es atribuido a una estrategia adaptativa. Dicha biopelícula es conveniente para ellas como una forma de protegerse de agentes adversos y de este modo incrementar la disponibilidad de nutrientes para su crecimiento, hidroestabilidad y porque la generación de la biopelícula posibilita la transferencia de material genético. Todos estos factores garantizan a las bacterias su supervivencia [6].

Este arreglo en donde las bacterias son utilizadas para modificar el sustrato conductor (electrodos) con biopelículas se les conoce como electrodos microbianos [9]. Sin embargo, es importante mencionar que para que ocurra una adhesión adecuada sobre el sustrato, este debe poseer características específicas tales como biocompatibilidad, capacidad de conducción eléctrica y estado sólido [10].

En los electrodos microbianos las bacterias fungen como donadoras o aceptoras de electrones durante la polarización positiva o negativa del electrodo. En función de ello, los electrodos microbianos pueden ser divididos en dos tipos: i) bioánodos, cuando las bacterias transfieren los electrones hacia los electrodos, en cuyo caso las bacterias serán electroquímicamente activas y ii) biocátodos a todos

aquellos electrodos modificados por bacterias electrótrofas, es decir bacterias que aceptan los electrones de los electrodos y los incorporan a su metabolismo para mejorarlo y conseguir la transformación de sustratos [5].

En los últimos años se han realizando investigaciones relacionadas con electrodos microbianos, en el estado del arte figuran estudios centrados en bioánodos recubiertos con bacterias electroquímicamente activas como *Geobacter*, *Shewanella*, *Proteobacter* y *Pseudomonas* entre otras. Mientras que el estudio de biocátodos ha sido menos desarrollado; sus aplicaciones principales se han enfocado en la remediación de aguas residuales contaminadas con compuestos clorados, cromo (VI), glucosa y derivados de la celulosa, pero no se han empleado compuestos protéicos como fuente de carbono [8, 11 y 12]. Es por esta razón, que en el presente trabajo se realizó la adaptación de enterobacterias ruminales en lactosuero, así como modificación de barras de grafito con una biopelícula de enterobacterias y se evaluó su comportamiento como biocátodo mediante las técnicas electroquímicas voltamperometría y cronoamperometría.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Toma de muestra

La toma de muestra se realizó a partir de ganado bovino mediante la inserción de una cánula oral a través del tracto digestivo bajo condiciones estériles.

2.2 Crecimiento y aislamiento bacteriano

A continuación, se describen tres análisis que constituyen este apartado, los cuales fueron efectuados en el orden que se muestran.

2.3 Análisis de caracterización microscópica

Se realizaron siembras por estría de lavado ruminal en agares Eosina-Azul de Metileno (EMB), MacConkey y Agar sangre al 5%. Cultivados en condiciones aerobias y anaerobias a una temperatura 38.5 °C. A partir de estas placas se realizaron observaciones microscópicas de las colonias utilizando un microscopio estereoscopio, así como observaciones simples. De las colonias obtenidas se tomaron muestras para la preparación de frotis y teñirlos con la técnica de Gram para realizar las observaciones usando un microscopio óptico.

2.4 Acondicionamiento en lactosuero

Se inocularon 200 µl de lavado ruminal en tubos de ensayo con 19 mL de caldo nutritivo peptona, incubados a 38.5 °C, en condiciones de aerobiosis y anerobiosis, con agitación y en reposo. Del caldo peptona se realizó una resiembra, inoculando en lactosuero ácido con la finalidad de acondicionar las bacterias del lavado ruminal en las condiciones del lactosuero. Este acondicionamiento se llevó a cabo respetando las condiciones de temperatura, oxigenación y movimiento establecidas inicialmente para cada tubo.

2.5 Aislamiento y caracterización de microorganismos

Adicionalmente se realizó el aislamiento de los microorganismos acondicionados en lactosuero, en los agares MacConkey y EMB; con la finalidad de determinar las características de las colonias y características microscópicas tras el proceso de adaptación. Sin embargo, la metodología empleada difiere del estudio del estado inicial, ya que para realizar la siembra por estría y las tinciones de Gram, es necesario obtener bacterias libres de otros productos, para lo cual la muestra fue tratada previamente realizando lavados. El análisis fue realizado por duplicado, evaluando crecimientos después de las 24 y a 72 horas de acondicionamiento en lactosuero.

2.6 Selección e identificación bioquímica

Se identificaron los distintos crecimientos bacterianos mostrados en placa, los cuales fueron aislados del consorcio bacteriano y comparados con sus respectivas microscopías. A partir de éste análisis comparativo se estableció la selección de cepas para la realización de su semicaracterización mediante pruebas bioquímicas para enterobacterias, tales como: Citrato de Simmons, MIO (Movilidad, Indol, Ornitina), TSI (Triple azúcar + hierro), Bilis-Esculina, SIM (Peptona, triptófano y hierro), LIA (Lisina-Hierro).

2.7 Formación de biopelícula

Se introdujeron barras de grafito en tubos de ensayo con bacterias inoculadas y previamente seleccionadas, en donde permanecieron durante 24 horas para lograr el crecimiento bacteriano en la superficie del grafito, es decir; hasta lograr la producción de la biopelícula.

2.8 Estudios electroquímicos

Se realizaron estudios electroquímicos para evaluar la modificación de la superficie de grafito por la formación de la biopelícula. Para ello se utilizó un sistema de 3 electrodos; como electrodo de trabajo fueron utilizados los electrodos de grafito sin modificar y modificados con la biopelícula; utilizando en todos los experimentos la misma área electroactiva, como contra electrodo un alambre de platino y como electrodo de referencia un Electrodo de Calomel Saturado (ECS). Los estudios electroquímicos se realizaron utilizando dos soluciones, una de cloruros 0.1 M en la cual se disolvieron Peptona (caldo nutritivo) al 10% y una solución cloruros 0.1 M y lactosuero ácido al 10%. Se realizaron voltamperometrías a una velocidad de barrido de 1 mV/s en ventanas de potencial de 50 a -550 mV Vs ECS. Del mismo modo, se efectuaron cronopotenciometrías imponiendo una corriente de -1 μ A con el propósito de polarizar el electrodo microbiano, durante 450 s. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo utilizando un potencióstato-galvanostato marca Princeton Applied Research con una interfaz del Software Electrochemistry Power Suite 32.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvieron crecimientos bacterianos positivos en todos los agares empleados, en aerobiosis y en anaerobiosis (por lo que se consideran anaerobias facultativas); presentando colonias bacterianas de morfologías diversas descritas en la tabla 1.

Tabla 1. Descripciones macroscópicas de colonias bacterianas presentadas en los agares EMB, MacConkey y Agar Sangre al 5% en aerobiosis y anaerobiosis.

Agar	Código de colonia	Superficie	Forma	Bordes	Coloración	Aspecto y otras características
EMB	1EMB	Convexa	Puntiforme	Redondeados	Negra	-
	2EMB	Convexa	Irregular	Irregular	Morada	Altamente mucoide
	3EMB	Convexa	Irregular	Irregular	Rosa	Altamente mucoide
	4EMB	Convexa	Circular	Redondeados	Negra con halo blanquecino y aspecto verde metálico	Medianamente mucoide
MacConkey	5MCK	Convexa	Irregular	Irregular	Rosa intenso	Altamente mucoide
	6MCK	Convexa	Puntiforme	Redondeados	Rosa	-
	7MCK	Convexa	Circular	Circular	Rosa	-
	8MCK	Plana	Circular	Circular	Rosa intenso	-
	9MCK	Convexa	Irregular	Irregular	Rosa intenso con halo blanquecino alrededor de colonia	Medianamente mojada, cremosa
Sangre al 5%	10AS	Plana	Irregulares	Rizoide	Blaquecina	Aspecto seco y escamoso. Crecimiento abundante y de diferenciación de colonias ilegible. Beta hemólisis positiva

Con base en los resultados mostrados en los agares, los crecimientos en EMB y MacConkey son más legibles con respecto a los mostrados en Agar Sangre al 5%, ya que en EMB y MacConkey se presentaron colonias de cepas diversas con superficies, bordes y formas definidas. Sin embargo, en el Agar Sangre las colonias son de morfología indefinida. Por lo que bajo este resultado se consideró que el agar sangre no es un medio adecuado para su uso en el presente estudio, ya que se trata de un medio enriquecido que no favorece el aislamiento bacteriano. Tras la adaptación en lactosuero se observó que la viabilidad bacteriana se mantiene en el estudio realizado a las 24 horas, mientras que los resultados de las pruebas realizadas a las 72 horas mostraron una viabilidad casi nula, lo cual es indicativo de que el cultivo entró en fase de declive. Esto puede atribuirse a que las bacterias consumieron el sustrato y por lo tanto su viabilidad se vio afectada debido a la falta de nutrientes. Las morfologías bacterianas en el estudio de 24 horas se mantuvieron en su totalidad ya que las morfologías identificadas al inicio se detectaron nuevamente tras la adaptación bacteriana en lactosuero; lo que sugirió que las condiciones proporcionadas por el lactosuero fueron favorables para la supervivencia de las bacterias.

En la tabla 2 se describen morfologías microscópicas detectadas tras una segunda resiembra realizada a partir de las bacterias adaptadas en lactosuero.

Tabla 2. Descripciones microscópicas de bacterianas adaptadas en lactosuero presentadas en los agares EMB y MacConkey.

Agar	Código de colonia	Tinción de Gram	Morfología	Longitud	Arreglo
EMB	1EMB	+	Coco	Normal	Diplococos
	2EMB	-	Bacilos gruesos	Medianos	En palisada. Gránulos metacromáticos presentes.
	3EMB	-	Bacilos gruesos	Cortos	Aislados
	4EMB	-	Bacilos gruesos	Cortos	Aislados
MacConkey	5MCK	-	Bacilos (filamentos)	Largos	No aplica
	6MCK	-	Bacilos gruesos	Medianos	En palisada
	7MCK	-	Bacilos gruesos	Largos	Aislados
	8MCK	-	Bacilos gruesos	Cortos	Aislados
	9MCK	-	Bacilos (filamentos)	Largos	No aplica

A partir del análisis comparativo de las características macro y microscópicas mostradas en las tablas 1 y 2, se determinó que, aunque existan crecimientos de colonias con distintas características macroscópicas, microscópicamente pueden apreciarse similitudes. De este modo se determinó que las

cepas identificadas como 3EMB, 4EMB y 8 MCK se tratan de la misma bacteria, sucediendo lo mismo para las cepas 5MCK y 9 MCK; mientras que 1EMB, 2EMB, 6MCK y 7MCK no muestran similitudes contundentes que los relacionen con otras bacterias observadas microscópicamente en el presente estudio. Esta aseveración se refuerza al realizar las pruebas bioquímicas, en las cuales se corroboraron las similitudes y diferencias entre las bacterias mencionadas al haber encontrado 6 características metabólicas distintas.

Al transcurrir 24 horas de haber embebido las barras de grafito en el caldo con las bacterias seleccionadas, se apreció en la superficie del material una biopelícula como una capa blanquecina. Al ser evaluado el electrodo modificado mediante voltamperometría lineal se obtuvieron los resultados que se muestran en la Figura 1; en la cual se observa que la presencia de la biopelícula desplazó el potencial de inicio de la reducción del medio a valores más negativos en ambos casos. En el medio de caldo peptona la reducción comenzó en un potencial de circuito abierto de -70 mV Vs ECS para el electrodo de grafito y en un potencial de -68.4 mV Vs ECS para el electrodo microbiano (Fig 1i). Mientras que para el lactosuero la reducción inició en un potencial de circuito abierto de -174 mV Vs ECS y -275 mV Vs ECS para el grafito y electrodo microbiano respectivamente (Fig. 1ii). Por otra parte, se aprecia en la Figura 1 una disminución en la corriente catódica en todo el intervalo de potencial cuando se tiene la presencia de la biopelícula en el grafito para ambos medios. En el medio de peptona en un potencial de -497 mV Vs ECS se tiene una corriente de -11 μ A para el electrodo microbiano y de -15 μ A para el electrodo de grafito. Mientras que para el lactosuero es de -7 μ A para el electrodo microbiano y de -13 μ A para el electrodo de grafito. Este comportamiento del desplazamiento de potencial y la disminución de la corriente catódica es atribuido a que la biopelícula modifica las condiciones energéticas del grafito.

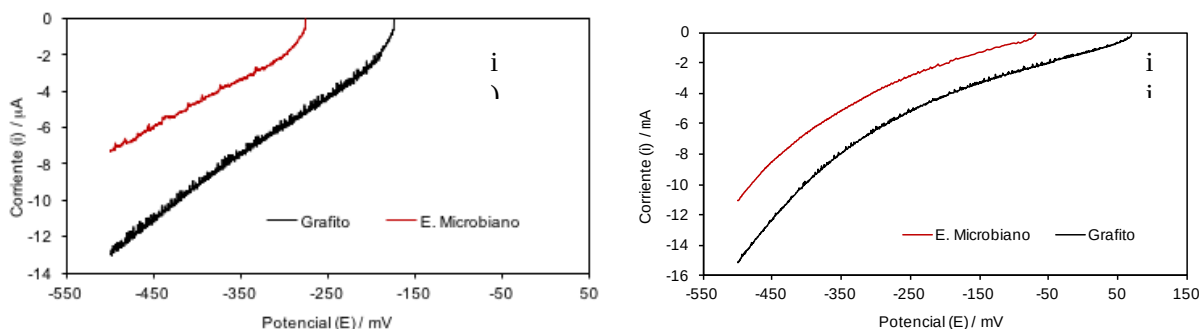


Figura 1. Voltamperograma de electrodo de grafito y electrodo microbiano en i) medio de peptona y ii) lactosuero a una velocidad de barrido de 1 mV/s.

Al comparar los voltamperogramas del electrodo de grafito en ambos medios se apreció una mayor corriente catódica para el medio de peptona respecto al medio de lactosuero. Para un mismo potencial de -497 mV Vs ECS se obtuvo una corriente de -15 μ A y -13 μ A. Presentado el mismo comportamiento en el electrodo microbiano con una corriente de -11 μ A y -7 μ A para el medio peptona y lactosuero respectivamente en el potencial de -497 mV Vs ECS. Este comportamiento de una mayor corriente en el grafito y el electrodo microbiano en el medio de peptona se debió a que este medio es más electrolítico (por la cantidad de sales que contiene) con respecto al lactosuero. Debido a que el

electrodo microbiano se utilizará para proceso de degradación de proteínas solo se realiza el estudio cronopotenciométrico en el lactosuero.

En la Figura 2 se muestran los transitorios cronopotenciométricos cuando se mantiene la corriente constante en $-1 \mu\text{A}$ durante 120 s en lactosuero. En la Figura 2 se aprecia solo una pendiente en los transitorios cronopotenciométricos para el grafito. También se observa un incremento del potencial catódico al tener la biopelícula en el electrodo de grafito y 3 pendientes, en los intervalos de 0 a 60 s, 60 a 100 s y 100 a 450 s. Este comportamiento indica que se están llevando a cabo 3 procesos de reducción, los cuales pueden ser atribuidos a la polarización de la biopelícula, a la reducción del lactosuero y a que la biopelícula se encuentra mediando el proceso de transferencia de carga. Es importante destacar que el electrodo microbiano después de 100 s se mostró estable en el lactosuero debido a que ya no se tuvieron variaciones importantes en la pendiente su transitorio cronopotenciométrico.

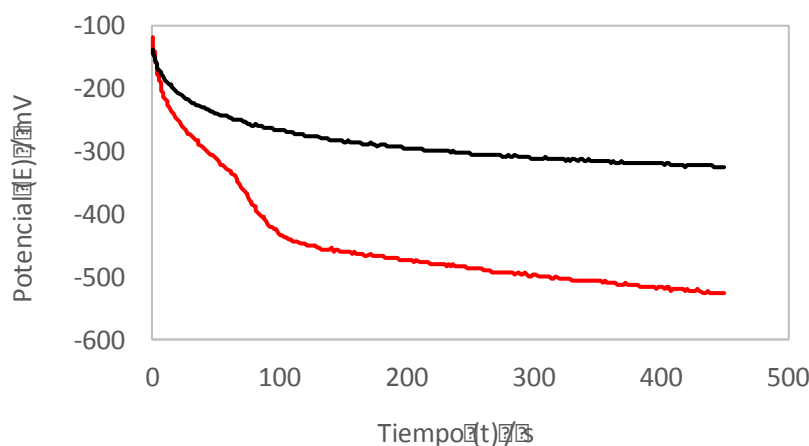


Figura 2. Cronopotenciograma de electrodo de grafito (línea negra) y electrodo microbiano (línea roja) en lactosuero cuando se impone una corriente de $-1 \mu\text{A}$ durante 450 s.

4. CONCLUSIONES

Los resultados indican que las bacterias son cultivables en condiciones aerobias, a pesar de ser de naturaleza anaerobia, por lo que se consideran anaerobias facultativas; lo que facilita su manipulación en presencia de oxígeno sin afectar su viabilidad. Así mismo; se determinó que la presencia de nutrientes es de suma importancia para su preservación, ya que a los volúmenes de caldo y lactosuero trabajados a las 72 horas se mostró una fase de declive; ante este resultado es importante considerar que la muerte bacteriana es justificable por haber sido un estudio a bajos volúmenes de nutrientes. Por otro lado, la identificación metabólica de seis cepas en la muestra de lavado ruminal, indicó que se trata de un consorcio bacteriano y no de una sola cepa.

En cuanto a los estudios electroquímicos realizados al electrodo microbiano, los resultados indicaron que los cambios en la respuesta de corriente y potencial al generar la biopelícula sobre el grafito se debieron a un incremento en la resistencia de transferencia de carga por la presencia de las bacterias, ya

que la transferencia se llevó a cabo hacia las bacterias y no a los compuestos orgánicos electroactivos presentes en el lactosuero. Por lo que se puede aseverar que se trata de bacterias electrótrofas oceptoras de electrones. También mostraron que es posible evidenciar la modificación del electrodo de grafito con enterobacterias del ganado bovino utilizando técnicas electroquímicas. Finalmente indicaron que el electrodo microbiano elaborado puede ser utilizado en procesos electroquímicos que contengan proteínas debido a la estabilidad presentada en el lactosuero.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACyT por el apoyo financiero otorgado en la beca 710030 así como al Programa de Cátedras CONACyT. Al Instituto de Ciencias de la Salud de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el apoyo brindado para la realización de las pruebas biológicas y a la Universidad Politécnica de Francisco I. Madero por su apoyo en la toma de muestra.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. R. A. Parra: Revista Facultad Nacional de Agronomía, 2009, vol. 62, pp. 4967-4982.
- [2]. J. Callejas *et al*: Acta universitaria, 2012, vol. 22, pp. 11-18.
- [3]. D. Valencia and M. Ramírez: Elementos, 2009, vol. 73, pp. 27-31.
- [4]. H. Riveros: La agroindustria rural en América latina y el caribe, Prodar, Venezuela, 2001, pp. 132.
- [5]. D. M. Revelo *et al*: Información tecnológica, 2013, vol. 24, pp. 17-28.
- [6]. S. Téllez: Tecnoalimen, 2010, vol 20, pp. 24-28.
- [7]. J. Moreno, R. Moral, J. García, J. Pascual & M. Bernal: De residuo a recurso, el camino hacia la sustentabilidad, Mundi prensa, España, 2015, pp 72.
- [8]. D. M. Revelo *et al*: Información tecnológica, 2015, vol. 26, pp. 77-88.
- [9]. E.J. Gardel: Harvard University's DASH repository, 2013. Doctoral dissertation.
- [10] C.E. Reimers *et al*: Environmental Science and Technology, 2000, vol. 35, pp. 192–195.
- [11] L. Bin *et al*: Environmental Science & Technology, 2013, vol. 47, pp. 5353.
- [12] V. Sharma, and P. Kundu: Enzyme and Microbial Technology, 2010, vol. 47, pp. 179-188.

I.4-CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE E-WASTE

J.C. Ramírez-Castellanos^a, J.A. Cobos-Murcia^{a,b*}, V.E. Reyes-Cruz^a, M.A. Veloz-Rodríguez^a, G. Urbano-Reyes^a, J. Hernández-Ávila^a.

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México.

* Autor de correspondencia: catseven78@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó la caracterización de desechos electrónicos (e-waste) provenientes del sector industrial mediante distribución granulométrica, microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS) y espectroscopía de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP). El análisis granulométrico se realizó utilizando tamices de la serie Tyler, cuyos resultados permitieron clasificar la muestra de e-waste en seis lotes de diferentes tamaños (M16: +1180 μm , M20: -1180 +850 μm , M35: -850 +500 μm , M45: -500 +335 μm , M60: -335 +250 μm , Pan: -250 μm) obteniéndose la mayor proporción en peso (33.8 %) en la malla # 35 (-850 +500 μm). Los resultados determinados por ICP para la malla #35 mostraron 0.055, 0.025 y 0.003 % en peso de Ag, Au y Pt respectivamente. Los resultados obtenidos por microanálisis semicuantitativo (MEB-EDS) indicaron la mayor concentración de Ag, Au y Pt para las mallas # 60, # 35 y # 20. Se ha determinado que es factible la recuperación de estos metales por medios electroquímicos.

Palabras Clave: Au, Ag, Pt, e-waste, tamaño de partícula.

ABSTRACT

In this work is show the characterization of electronic waste (e-waste) was carried out from the industrial sector through; particle size distribution, scanning electron microscopy (SEM-EDS) and optical emission spectrometry with induced plasma coupling (ICP). Granulometric analysis it was performed using Tyler sieves series, the results allow to classify the sample of e-waste in six batches of different sizes (M16: +1180 μm , M20: -1180 +850 μm , M35: -850 +500 μm , M45: -500 +335 μm , M60: -335 +250 μm , Pan: -250 μm) showing the highest proportion by weight (33.8 %) in the mesh # 35 (-850 +500 μm). The results determined by ICP for mesh # 35 showed 0.055, 0.025 y 0.003 % wt Ag, Au and Pt respectively. The results obtained by quantitative microanalysis (SEM-EDS) indicated the highest concentration of Ag, Au and Pt for meshes # 60, # 35 and # 20. It has been determined that the recovery of these metals by electrochemical means is feasible.

Keywords: Au, Ag, Pt, e-waste, particle size.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad vivimos una época que se ha caracterizado por el alto y acelerado consumo de dispositivos electrónicos, debido a que presentan un menor tiempo de vida útil, lo cual da como resultado una gran cantidad de desechos electrónicos conocidos como e-waste (electronic waste, denominación en inglés) [1-2]. De acuerdo a un estudio realizado por la Universidad de las Naciones Unidas (UNU) y la asociación de empresas de la industria móvil GSMA determinaron que América Latina produjo el 9 % de e-waste a nivel mundial y que se espera un crecimiento de entre el 5 y 7 % de estos residuos electrónicos al menos hasta el año 2018 [3-4]. Esta producción descontrolada de basura electrónica ha desatado una problemática socio-ambiental en la mayoría de los países [5-6]. Es por esta situación que hoy en día, se han implementado programas en varios estados de México que fomentan el reciclaje de todo tipo de residuos electrónicos, así como el incremento de empresas dedicadas a la recolección, separación y reciclaje de los e-waste y su tratamiento completo [7].

El reciclaje de desechos electrónicos, ha permitido desarrollar ampliamente procesos enfocados a la recuperación de metales tales como Cu, Ni, Sn, Zn, Pd, Au, Ag, Pt, entre otros [8]. Los contenidos de metales en los e-waste representan alrededor del 40 % y el 60 % de materiales no metálicos. El Cu en los e-waste se encuentra presente entre el 10% y 30%, siendo el restante los metales preciosos (MP) y tierras raras.

Para realizar la recuperación de los MP provenientes de los e-waste se han utilizado principalmente métodos metalúrgicos [9]. Sin embargo, los procesos electroquímicos representan una alternativa viable en la recuperación selectiva de metales preciosos (MP), provenientes de los desechos electrónicos ya que estos procesos son versátiles, presentan mayor selectividad, un menor consumo energético y residuos contaminantes. Sin embargo, antes de utilizar los procesos electroquímicos para la recuperación de MP de los e-waste, se deberá considerar el contenido de los MP en las muestras que serán electrolixiviadas para contrastar los resultados obtenidos [10]. Por lo que, en el presente trabajo se muestran los resultados de la caracterización de partículas metálicas provenientes de una empresa recuperadora de e-waste. A las cuales se caracterizó por su distribución granulométrica y se les analiza mediante espectroscopía de emisión de plasma acoplado por inducción (ICP) y microscopía electrónica de barrido (MEB) asistido con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos-X (EDS).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Muestra y muestreo

La muestra fue donada por una empresa dedicada a la separación y reciclaje de desechos electrónicos, dicha muestra bajo condiciones iniciales se encuentra en forma de partículas metálicas de diferentes tamaños que constituyen una mezcla heterogénea de los metales. La cantidad total considerada para este estudio fue de 0.961 Kg de la cual se obtuvieron lotes de muestras que fueron homogenizadas por el método de cuarteo para tener las condiciones adecuadas para caracterizarlas.

2.2 Caracterización por distribución granulométrica

La muestra inicial fue caracterizada por distribución granulométrica para conocer el intervalo de tamaño de las partículas metálicas y permitir controlar las condiciones de trabajo. Este análisis granulométrico se realizó en el equipo RO-TAP modelo RX-29 durante una hora; empleando una serie

de tamices normalizados de diferentes aberturas: #16 de 1180 μm , #20 de 850 μm , #35 de 500 μm , #45 de 335 μm y #60 de 250 μm , de la serie TYLER. El material contenido en cada tamiz fue pesado y clasificado de acuerdo al intervalo de tamaño de partícula.

2.3 Preparación de la muestra para ICP

Para el análisis químico, la preparación de la muestra consistió en la digestión del material metálico de cada muestra hasta disolver todos los sólidos; empleando 0.5 gr de material en 20 ml de agua regia (1 HNO_3 :3 HCl) a una temperatura 100 - 150 $^\circ\text{C}$ evitando la pérdida por evaporación. Una vez disueltas las muestras, se tomó una alícuota de 5 ml para cada una de las muestras y se llevó a 25 ml con agua desionizada. Estas disoluciones fueron inyectadas al ICP y en caso de ser necesario realizar diluciones con agua de 1/25 y 1/1000 con el fin de obtener respuestas adecuadas de los metales mayoritarios.

2.4 Caracterización por ICP

El análisis cuantitativo de las muestras se realizó empleando el espectrómetro de emisión óptica con plasma de acoplamiento inducido ICP marca Perkin-Elmer modelo Óptima 8300. El análisis de cada muestra tanto concentrada como diluida se realizó por triplicado. Se preparó un estándar multielemental para realizar una curva de calibración por triplicados de 0, 2, 4, 6, 8 y 10 ppm.

2.5 Caracterización por MEB-EDS

El microanálisis semicuantitativo y de caracterización de las muestras de los e-waste se realizó empleando un equipo de microscopia electrónica de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6300 con un espectrómetro de energía dispersiva de Rayos-X (EDS) utilizando una energía de 30 KeV y una resolución de 3 a 4 nm. Las siete muestras fueron analizadas usando una pequeña cantidad sobre el porta muestras cubierto con una cinta conductora adhesiva de grafito. Se analizaron tres regiones para el microanálisis por dispersión de energía para determinar la presencia de Au, Ag, Pt, Cu, Zn, Sn, Ti, Fe, Ni, Pb, Al y Co.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

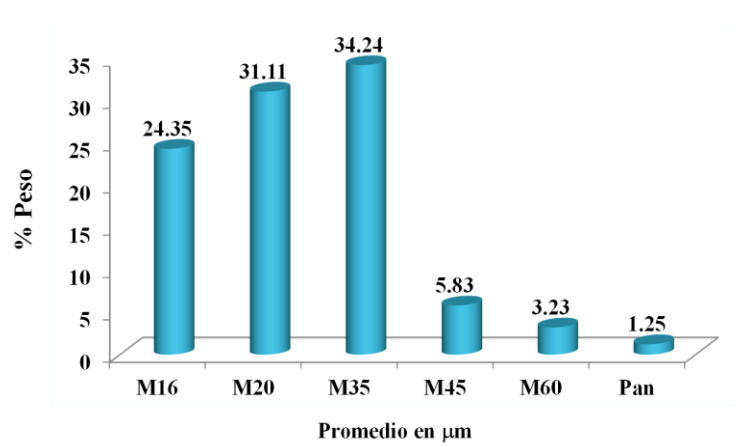
3.1 Análisis granulométrico

El análisis granulométrico se realizó para determinar los diferentes de tamaños de las partículas metálicas y la distribución de estas. Como el resultado del tamizado se obtuvieron seis fracciones de la muestra original y estas fueron clasificadas con base a la malla correspondiente como M16, M20, M35, M45, M60 y Pan (residuo del tamizado). En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos de dicha distribución granulométrica.

Tabla 1. Análisis de tamaño de partícula de las partículas metálicas de e-waste.

Malla	Tamaño de partícula (μm)	Peso (Kg)	%Peso
16	+1180	0.234	24.35
20	-1180 +850	0.299	31.11
35	-850 +500	0.329	34.24
45	-500 +335	0.056	5.83
60	-335 +250	0.031	3.23
Pan	-250	0.012	1.25

En la Tabla 1 se aprecia que la malla 35 o M35 contiene la mayor proporción del material con un tamaño de partícula en el intervalo de $-850 +500 \mu\text{m}$, y un 34.24 % en peso. La distribución del % en peso de las muestras se aprecia en la Figura 1, donde se observa que no existe una distribución de tamaño homogénea y que efectivamente el tamaño mayoritario corresponde a la malla 35. Por otra parte, se aprecia que la suma de las fracciones M16, M20 y M35 contiene el 89.7 % de peso total de la muestra original. Así mismo, estas muestras fueron cuarteadas y se obtuvieron partes representativas las cuales fueron utilizadas para los diferentes análisis, cuantitativo y semicuantitativo de caracterización.

**Figura 1.** Distribución granulométrica de las partículas metálicas de e-waste.

3.2 Análisis por MEB-EDS

El análisis semicuantitativo de las muestras tamizadas y la muestra original, se realizó para obtener un resultado preliminar del contenido de metales y asegurar la presencia de MP (Au, Ag y Pt). En la Tabla 2 se muestran los valores promedios de % peso y su intervalo de confianza de las siete muestras en estudio. En la tabla se observa que el Cu es el metal mayoritario en las muestras, seguido por Fe, Zn y Sn. Además, se aprecia la presencia de los MP en la mayoría de las muestras en estudio como se ve en la Figura 2. En donde se observa que el mayor contenido de Au se tiene en M35, el mayor contenido de la Ag en M20 y mayor contenido de Pt en M60. También se aprecia que la Ag está presente en todas las muestras analizadas, mientras que el Au no está presente en M45 y el Pt no se encuentra en M35 y M45. Así mismo, en la Figura 2 se observa que la muestra original presenta en mayor cantidad el Au,

así como cantidades significativas de Ag y Pt. Por otra parte, la alta variabilidad observada en todas las muestras en estudio indica su alta heterogeneidad.

Tabla 2. Porcentaje en peso de los diferentes metales en los diferentes tamaños de partícula de las muestras Original, M16, M20, M35, M45, M60 y Pan, analizados por EDS.

Metal	%Peso Original	%Peso M16	%Peso M20	%Peso M35	%Peso M45	%Peso M60	%Peso Pan
Au	2.67±0.53	1±0.80	0.17±0.23	1.42±0.01	0±0	0.25±0.35	0.96±0.04
Pt	1.7±0.43	1.47±0.66	0.83±0.18	0±0	0±0	1.76±0.90	0.54±0.06
Ag	0.7±0.4	0.43±0.24	1.5±0.70	0.17±0.11	0.49±0.43	0.06±0.09	0.1±0.02
Ti	8.2±3.70	0.72±0.24	0.3±0.10	0.3±0.04	0.47±0.25	0.37±0.15	7.28±2.45
Sn	6.17±1.29	3.6±0.0	3.84±1.48	3.2±1.01	4±0.08	5.91±1.07	2.77±0.46
Cu	34.77±1.00	57.54±0.56	27.84±3.08	61.11±1.71	33.48±0.24	47.04±4.11	44.56±3.09
Fe	9.92±6.16	10.03±0.59	23.5±3.40	12.78±0.4	16.27±1.65	10.7±1.51	9.57±2.69
Ni	27.25±0.11	5.48±0.24	1.62±0.29	3.28±0.6	7.42±0.66	8.38±0.89	14.51±0.02
Pb	0.54±0.18	0.42±0.59	0.28±0.06	1.31±0.08	1.09±0.50	1.25±0.05	0.47±0.33
Zn	6.8±0.80	10.1±1.50	2.92±1.97	7.13±3.46	4.5±0.07	3.02±0.97	9.92±0.42
Al	3.34±1.33	5.42±0.339	7.91±0.24	4.1±0.3	13.9±0.03	7.18±2.02	2.62±0.62
Co	0.4±0.40	0.02±0.03	0.14±0.11	0.2±0.18	0±0	0.11±0.11	0.07±0.08

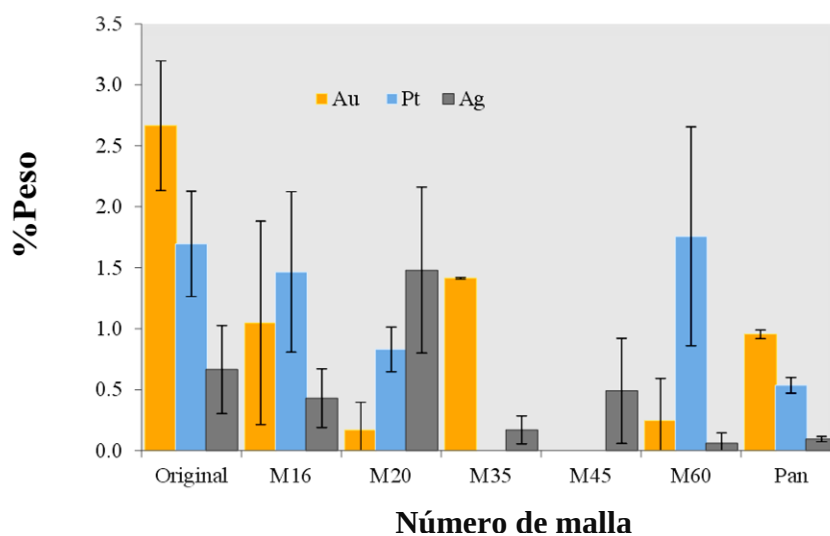


Figura 2. Gráfico comparativo del contenido de MP en las muestras Original, M16, M20, M35, M45, M60 y Pan.

3.3 Análisis por ICP

El análisis químico por ICP se realizó para caracterizar de manera cuantitativa el contenido de metales de Au, Pt, Ag, Ti, Sn, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, Al, y Co, en la muestra representativa de e-waste clasificadas por tamaño de partícula. En la Tabla 3, se muestra el contenido (porcentaje en peso) de cada metal presente en las muestras analizadas.

Tabla 3. Porcentaje en peso de los diferentes metales en los diferentes tamaños de partícula de las muestras Original, M16, M20, M35, M45, M60 y Pan, analizados por ICP.

Metal	%Peso Original	%Peso M16	%Peso M20	%Peso M35	%Peso M45	%Peso M60	%Peso Pan
Au	0.019 ±0.006	0.004 ±0.005	0.015 ±0.006	0.025 ±0.001	0.006 ±0.002	0.015 ±0.0033	0.022 ±0.0035
Pt	0.002 ±0.0.002	0.002 ±0.001	0.002 ±0.001	0.003 ±0.002	0.002 ±0.0011	0.002 ±0.0061	0.002 ±0.0083
Ag	0.038 ±0.002	0.040 ±0.003	0.024 ±0.001	0.055 ±0.0009	0.005 ±0.003	0.041 ±0.001	0.013 ±0.0012
Ti	0.481 ±0.002	0.006 ±0.0004	0.872 ±0.04	0.028 ±0.0002	0.009 ±0.0004	0.052 ±0.0003	0.032 ±0.0005
Sn	0.929 ±0.03	0.615 ±0.02	1.160 ±0.011	0.980 ±0.009	1.524 ±0.016	2.456 ±0.0321	1.667 ±0.0193
Cu	17.795 ±0.07	25.510 ±0.02	27.294±0.04 5	34.046 ±0.089	38.517 ±0.032	47.937 ±0.05	45.228 ±0.0818
Fe	1.965 ±0.01	3.146 ±0.004	1.440 ±0.009	2.159 ±0.09	3.029 ±0.008	2.343 ±0.007	2.167 ±0.0063
Ni	0.681 ±0.004	1.120 ±0.008	1.436 ±0.009	0.968 ±0.01	0.950±0.006	1.357±0.01	1.433 ±0.007
Pb	0.334 ±0.019	0.181 ±0.03	0.323±0.03	0.460 ±0.04	0.438 ±0.004	0.373 ±0.017	0.589 ±0.009
Zn	1.526 ±0.0236	1.553 ±0.0051	2.358 ±0.0118	3.100 ±0.0585	2.885 ±0.0089	3.517 ±0.0195	1.674 ±0.0258
Al	0.549 ±0.0009	0.363 ±0.0004	0.003 ±0.0011	0.092 ±0.0016	0.045 ±0.0089	0.055 ±0.0003	0.017 ±0.0008
Co	0.017 ±0.0052	0.019 ±0.0029	0.018 ±0.0026	0.018 ±0.0024	0.010±0.001 5	0.009±0.0.0 046	0.016 ±0.0018

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Tabla 3 se observa claramente que la muestra está conformada en mayor proporción por partículas metálicas de Cu, Fe y Zn; y de manera general en la muestra M60, se obtuvo una mayor cantidad de metales digestados. Los metales preciosos (Au, Ag y Pt) se encuentran en mayor proporción en M35 con un contenido (en peso) de 0.025 % de Au, 0.003 % de Pt y 0.055 % de Ag.

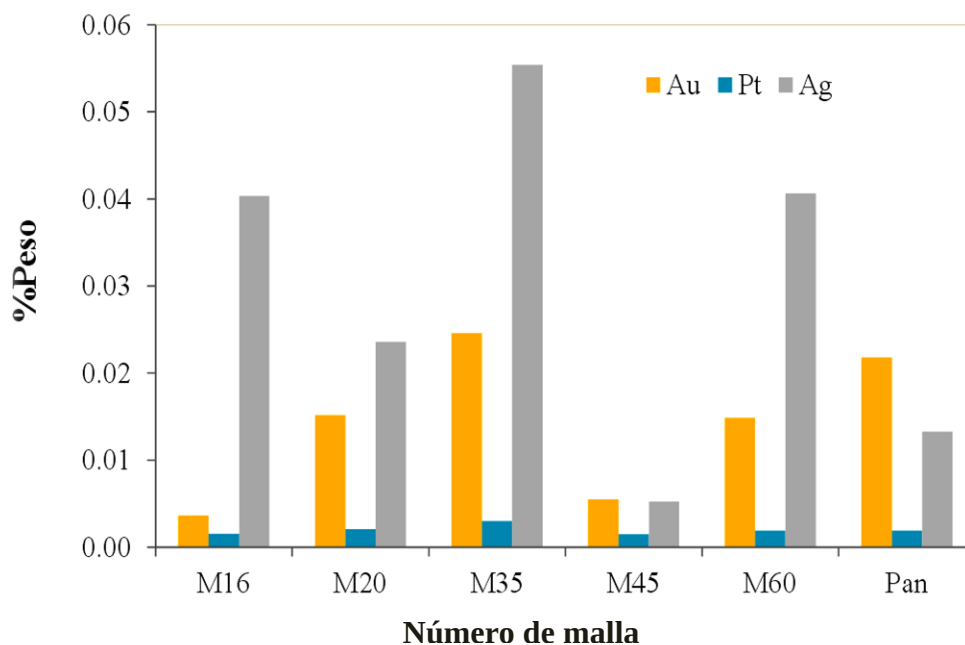


Figura 3. Comparación del porcentaje de Au, Ag y Pt en los diferentes tamaños de partícula de las muestras M16, M20, M35, M45, M60 y Pan.

La Figura 3 muestra únicamente la comparación del contenido de los MP clasificados de acuerdo al tamaño de partícula. En la cual se aprecia la presencia mayoritaria de Ag seguida del Au y el Pt en todas las muestras en estudio. Por otro lado, se observa que es conveniente considerar el tamaño de partícula mayores a 500 μm para trabajar en la recuperación de MP por métodos electroquímicos, debido a en este tamaño de partícula se encuentra la mayo fracción y contenido de los MP.

4. CONCLUSIONES

El análisis granulométrico de los e-waste permitió clasificar la muestra de acuerdo al tamaño de partícula indicando que la mayor proporción de la muestra original (89.7% en peso) se presenta para tamaños mayores a 500 μm lo que facilitaría la recuperación electroquímica de los MP. El microanálisis por EDS permitió establecer semicuantitativamente la presencia de los metales preciosos Ag, Au y Pt. El análisis químico por ICP indicó que la muestra M35 presenta la mayor cantidad de Ag, Au y Pt con 0.055, 0.025 y 0.003 % en peso respectivamente. Estos resultados sugieren realizar una disminución de tamaño de partícula de la muestra original hasta 500 μm para minimizar la heterogeneidad de la muestra.

AGRADECIMIENTOS

Los autores JCRC y JACM agradecen al Conacyt, por la beca de posgrado otorgada y por el programa de Cátedras Conacyt, respectivamente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] B. H. Robinson: Science of The Total Enviroment, 2009, vol. 408, pp. 183-191.
- [2] A. C. Kasper, G. B. T. Beselli, B. D. Freitas, J. A. S. Tenorio, A. M. Bernardes and H. M. Veit: Waste Management, 2011, vol. 31 pp. 2536-45.
- [3] F. Magallini, R. Kuehr and C. P. Baldé: Universidad de las Naciones Unidas, IAS and GSMA, 2015, Tokio, América Latina.
- [4] D. N. Perkins, M. N. Brune Drisse, and T. Nixele, P. D, Sly: E-waste: A Global Hazard, 2014, vol. 80, pp. 286-95.
- [5] X. Zeng, Q. Song, J. Li, W. Yuan, H. Duan and L. Liu: Journal of Cleaner Production, 2015, vol. 90, pp. 55-9.
- [6] Álvaro Nuñez: Recicla Electrónicos México S. A. de C. V., 2016, México.
- [7] E.-y. Kim, M.-s. Kim, J.-C. Lee and B. D. Pandey: Journal at Hazardous Materials, 2011, vol. 198, pp. 206-15.
- [8] R. B. Balakrishnan: Waste Management and Research, 2007, vol. 25, pp. 307-10.
- [9] A. C. Kasper, A. J. Carrillo, M. G. García, H. M. Veit and V. P. Herranz: Waste Management and Research, 2016, vol. 34, pp. 47-57.
- [10] F. Szabolcs, I. L. Florica, I. L. Árpád and I. Petru: Journal at Hazardous Materials, 2014, vol. 27, pp. 215-21.

I.5-EFECTO DEL TRATAMIENTO TERMOQUÍMICO DE BORURIZACIÓN EN LA ADHERENCIA Y RUGOSIDAD SUPERFICIAL DEL ACERO DIN UC1

J. Merced Martínez-Vázquez^{a*}, Marissa Vargas-Ramírez^a, M. Ángeles Fernández-Pérez^b, E. Angélica Sánchez-Ramírez^b

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

^bEscuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México

* Autor de correspondencia: jmerced.martinez@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluó el efecto del tratamiento termoquímico de borurización sobre la adherencia y rugosidad superficial de la capa de boruro formada en el acero DIN UC1. El proceso se llevó a cabo por empaquetamiento a las temperaturas de 1073, 1173, 1223 y 1273 K, a los tiempos de 2, 3, 3.5 y 4 horas. Las fases presentes fueron identificadas por difracción de Rayos X, corroborando la presencia de una capa monofásica compuesta de Fe₂B. En la prueba de adherencia, simulada en COMSOL 5.0®; se observó que la longitud de la huella y la tensión de von Mises aumentan al crecer el espesor de la capa de 26.48 a 75 µm independientemente del acero seleccionado. La longitud de la huella, calculada, se encontró entre 1139.75 y 1314.60 µm, lo anterior indica que la borurización incrementa la resistencia del esfuerzo cortante a la fluencia del acero y por lo tanto la adherencia de la capa al sustrato. Con respecto a la rugosidad, al aumentar el tiempo de tratamiento la rugosidad disminuyó, a excepción del tratamiento a 1223 K y 3.5 horas donde la rugosidad aumentó, esto debido a que el proceso se realizó en la zona de transición de fases de ferrita a austenita.

Palabras Clave: Acero, adherencia, borurización, rugosidad, termoquímico.

ABSTRACT

In this paper the effect of thermochemical treatment of borurización on the adhesion and surface roughness of the boride layer formed on steel DIN UC1 was evaluated. The process was carried out by packing at temperatures of 1073, 1173, 1223 and 1273 K, to the times of 2, 3, 3.5 and 4 hours. The phases present were identified by X-ray diffraction, confirming the presence of a single phase composed of Fe₂B layer. In the adhesion test, simulated in COMSOL 5.0®; was observed increasing of the length of the tread and the von Mises stress, with the growth of 26.48 to 75 of layer thickness microns, independently of selected steel. The length of the footprint, calculated, found between 1139.75 and 1314.60 µm, this indicates that the resistance increases borurización cutting steel creep

effort and therefore adhesion to the substrate layer. Regarding the roughness increasing treatment time roughness decreased, except for the treatment to 1223 K and 3.5 hours where the roughness increased, this because the process was performed in the transition phase ferrite austenite.

Keywords: Adherence, boronizing, roughness, steel, thermochemical.

1. INTRODUCCIÓN

Las fallas por desgaste son el resultado de la remoción o desplazamiento de material de la superficie de una pieza o componente a través del contacto y el movimiento relativo con un sólido, líquido o gas [1]; existe una influencia significativa de la fricción y la lubricación en la severidad de los daños por desgaste [2]. En la resistencia al desgaste, se ha observado que la rugosidad y por consecuencia los coeficientes de fricción por deslizamiento eran menores a 0.75. La óptima resistencia al desgaste [3], depende de la morfología de la superficie [4], la estructura física, composición química y rugosidad [5], por lo que se emplean materiales lubricantes [6] o se modifica la superficie realizando tratamientos termoquímicos [7] como la carburación y borurización. Éstos últimos mejoran las propiedades tribológicas [8], logrando extender la vida útil en las piezas de acero utilizadas en los sistemas mecánicos; lo que ha llevado a reconocer el valor del análisis en las superficies donde se aplicó [9]. Los tratamientos termoquímicos, además aportan propiedades para aplicaciones específicas como: disminuir el coeficiente de fricción, aumentar la resistencia a la corrosión y mejorar las propiedades tribológicas [3] logrando extender la vida útil en las piezas de acero utilizadas en los sistemas mecánicos [4].

La borurización es un tratamiento termoquímico de endurecimiento superficial que consiste en calentar el material entre 973 a 1273 K durante 1 a 12 h [5] en contacto con un polvo, una pasta, un líquido o un gas rico en boro. El tratamiento con boro de materiales ferrosos da como resultado la formación de una sola o doble fase en la capa de boruros [10] con una alta dureza superficial que puede llegar a valores de 1800 HV. En general, es deseable la formación de una sola fase ya que a menudo se observa la formación de grietas en la interfase FeB/Fe₂B [6] provocando la descamación y el desprendimiento de la capa cuando se aplica una tensión mecánica o incluso la separación cuando la parte tratada es sometida a un choque térmico y/o mecánico. Por lo tanto, sobre la base de los datos limitados disponibles, existe información para suponer que la fricción por deslizamiento se relaciona con velocidades de desgaste más bajas, alrededor de 4.7×10^{-7} mm/N, debido al empleo de recubrimientos [11] en los que la adherencia juega un papel relevante.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El tratamiento de borurización por empaquetamiento se realizó sobre sustratos de acero DIN UC1 con dimensiones de 10×5×5 mm, la composición se muestra en la Tabla 1. Los sustratos se desbastaron con lijas de carburo de silicio con tamaño de partícula de 60, 100, 120, 220, 320, 400, 600, 1000 y 2000; luego se pulieron con paño de microfibras y alúmina de 0.05µm

Dichos sustratos de acero se colocaron en contacto con una fuente rica en boro (30% en peso de ácido bórico, 30% en peso de bórax y el resto de carburo de silicio), dentro de una caja cerrada de

100×150×70 mm de placa de acero de ¼ de pulgada. La caja se colocó dentro de un horno Nabertherm® precalentado a la temperatura de los tratamientos, 1073, 1173, 1223 y 1273 K.

Al terminar el tiempo de tratamiento de 2, 3, 3.5 y 4 horas, las muestras fueron retiradas de la caja, enfriadas a temperatura ambiente, preparadas metalográficamente y atacadas con Nital al 3% [12].

Después fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX). El difractómetro que se empleó es de la marca Inel modelo Equinox 2000 de óptica simple, con un tamaño de paso de 0.0315° en el rango de 2θ de 10° a 110°, equipado con una fuente de radiación de CoK_{α1} con λ=0.178901nm y un monocromador de germanio. Las condiciones de trabajo de la tensión y corriente de trabajo se establecieron en 30kV y 20mA respectivamente, el portamuestras fue de plástico, tiempo de barrido 10 minutos; la identificación de los picos se efectuó con las fichas estándar del Crystallography Open Database (COD) del software Match versión 1.9.

La rugosidad de los sustratos se caracterizó por Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), esta técnica es utilizada en la caracterización de materiales para determinar propiedades físicas como: rugosidad, viscoelasticidad, fuerza eléctrica y fuerza magnética, su funcionamiento, basado en la interacción entre la punta y la superficie de una muestra, proporcionó imágenes tridimensionales con alta resolución espacial en tiempo real. La medición de la rugosidad se realizó utilizando un AFM Nanosurf® easyScan 2 en modo contacto. Las pruebas se realizaron en áreas de 50×50 μm, 25×25 μm y 5×5 μm. En este trabajo se muestran, en la sección 3, los resultados obtenidos en las muestras de 50×50 μm, donde se reportan los valores en nanómetros de la rugosidad promedio (R_a) y raíz cuadrada de la rugosidad (R_{ms}).

Tabla 1. Composición química del acero DIN UC1 (% peso).

C	Mn	Si	Cr	Cu	Ni	Al	Mo	S	Fe
0.53	0.74	0.30	0.20	0.21	0.082	0.024	0.018	0.008	Balance

Una propiedad importante de un sistema capa-sustrato funcional es una suficiente adherencia de la capa sobre el sustrato. La simulación del método de ensayo de indentación Daimler-Benz Rockwell C con un indentador cónico de diamante con una punta de 200 μm de radio y una carga de 150 kg de la prueba de adherencia se realizó con el software COMSOL 5.0 ® empleando la interface de mecánica de sólidos del módulo de Mecánica Estructural. Los diferentes tipos de daño observados sirvieron de comparación con los estados convencionales de calidad de adherencia de acuerdo a la escala HF (de HF1 a HF6) que representa la fuerza de adherencia entre el sustrato y el recubrimiento. Entre HF1 y HF4 la adherencia es suficiente, mientras que HF5 y HF6 representan una adherencia insuficiente. La simulación se realizó sobre los sustratos de acero DIN UC1, hierro y acero SAE1045; en los dos últimos se comparó el resultado de la simulación con los obtenidos experimentalmente por Kulka [13] y Kartal [14] respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de DRX de la Figura 1 corresponden a las muestras boruradas a 1073, 1173, 1223 y 1273 K durante 3 horas. Los resultados indicaron que después de 3 horas de tratamiento la superficie del acero está totalmente cubierta por una capa que se compone mayoritariamente de Fe_2B , y tiene una estructura cristalográfica tetragonal, en donde la dirección $[0\ 0\ 1]$ corresponde a la de la difusión del boro.

En el difractograma de la Figura 1, en el tratamiento de borurización a 1073 K se observaron los picos característicos del Fe_2B a valores de 2θ de 52.87° , el pico de FeB a los 76.87° y el de Fe en los 98.98° . En el proceso de borurización a 1173 K se observó la aparición de los picos característicos del Fe_2B en 49.89° , 52.9° , 58.65° , 66.61° , 88.48° y 96.34° , el pico en 52.9° disminuyó en intensidad. Se conservó el pico de Fe en 97.87° . Sin embargo, en el difractograma a 1223 K disminuyó la intensidad de los picos ubicados a valores de 2θ de 52.53° y a partir del pico de 58.67° se observa un leve desplazamiento hacia la izquierda con respecto a los valores característicos de 2θ para cada ángulo. El desplazamiento ocurre por el efecto de los esfuerzos residuales en el material debido a la temperatura empleada en el tratamiento. En el tratamiento a 1273 K se observó el mismo comportamiento que a 1223 K. El cambio en la intensidad de los picos se puede deber al agotamiento de boro en la interfaz B/FeB o B/ Fe_2B , de ahí que durante el proceso el contenido de boro juega un papel esencial en la determinación de la composición y el espesor de la capa de boruro.

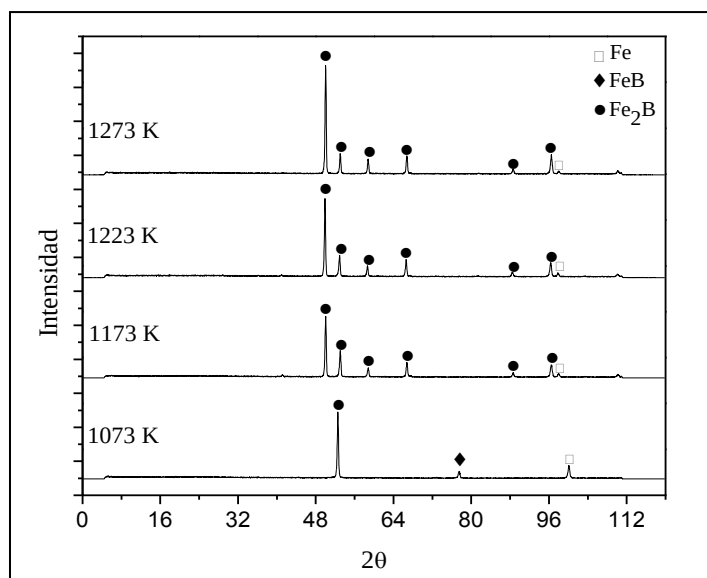


Figura 1. Patrones de difracción del estudio de Rayos X para las muestras boruradas durante 3h.

En el inicio del proceso de borurización se llegó a formar primero la fase de FeB en la superficie del acero. Cuando se produce una película continua y delgada de FeB, cualquier formación adicional de FeB depende de la difusión de boro a través de esta capa para llegar a la interfase FeB/Fe, resultando en la formación y el crecimiento de la fase Fe_2B en la interfase FeB/Acero. Por lo tanto, mientras la concentración de boro es mayor a la concentración de boro en la fase FeB, la fase Fe_2B va a crecer. A medida que el proceso continúa, la concentración de boro se agota con el tiempo y cuando se alcanza el límite inferior de la fase de FeB se llega al término de crecimiento de esta fase. Así que desde este

punto si no hay suficiente B o la presencia de la fase FeB, la fase Fe_2B dejará de producirse, de acuerdo a lo mencionado por Anthymidis et al. [15]. Por lo tanto, cuando los tiempos de tratamiento y las temperaturas aumentan, el espesor de las capas de Fe_2B crece proporcionalmente, provocando un aumento en el volumen de la capa del 5 al 25%, como lo reportó Domnich [16], y es probable que fue lo que provocó el desplazamiento con respecto a los picos característicos.

3.2 Prueba de adherencia

Las imágenes de la simulación de la tensión de Von Mises al aplicar una carga de 150 kg sobre la capa de boruro del acero DIN UC1, hierro y acero SAE1045, se muestran en las Figuras 2, 3, 4 y 5.

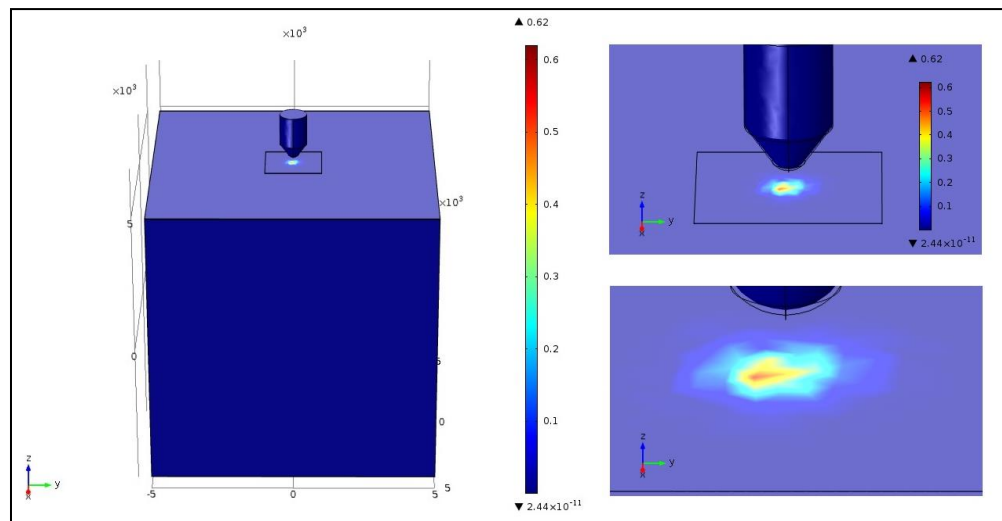


Figura 2. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el acero DIN UC1 con un espesor de capa de 26.48 μm .

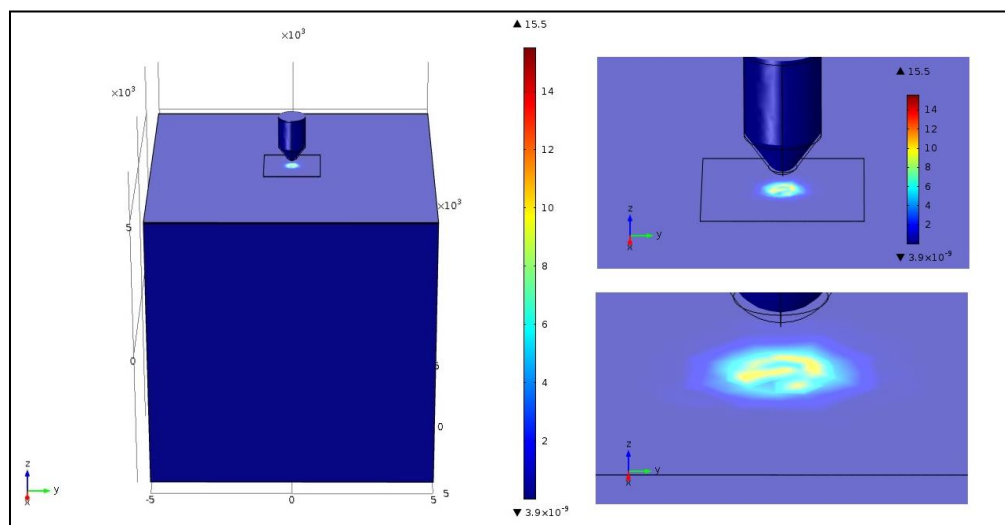


Figura 3. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el hierro con un espesor de capa de 45.71 μm .

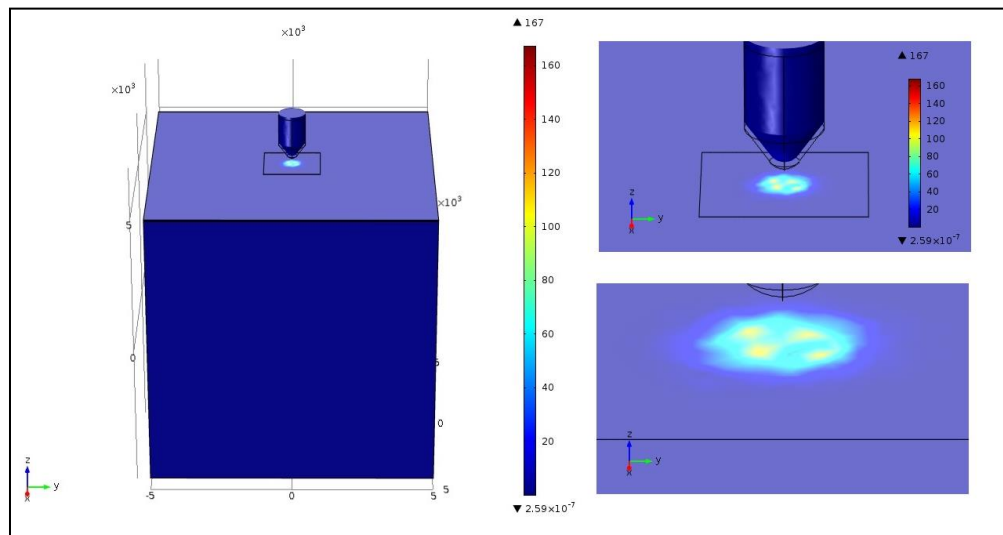


Figura 4. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el hierro con un espesor de capa de 60.04 μm .

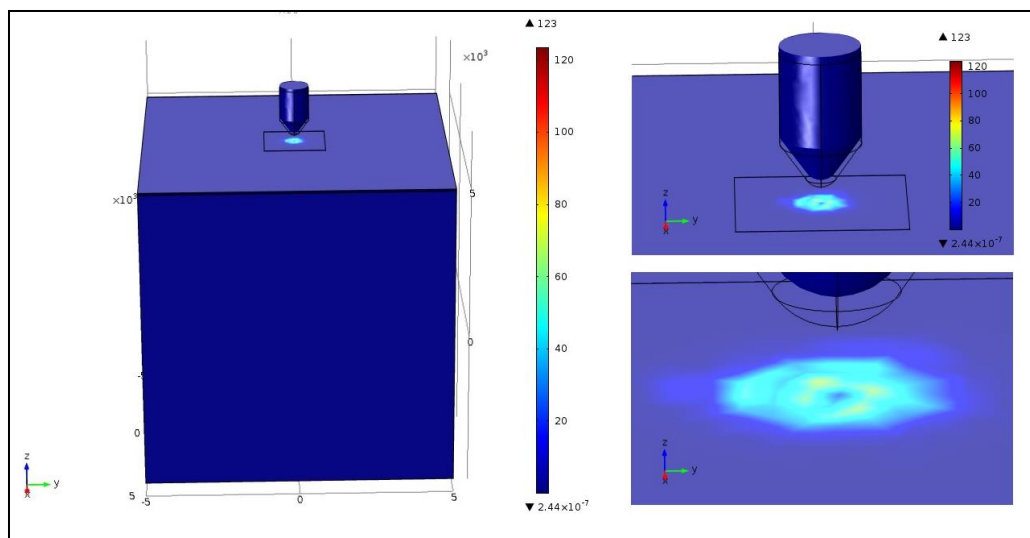


Figura 5. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el acero SAE1045 con un espesor de capa de 75 μm .

La forma de la huella, considerando el indentador y las microgrietas, es similar en cada uno de los casos simulados. Los resultados corresponden a una falla aceptable HF2 en analogía con la norma VDI 3198 (Figura 6), no se observó desprendimiento de material en ninguna de las simulaciones. A diferencia de los resultados solamente visuales del test, con la simulación podemos obtener además de la longitud de la huella de indentación, la tensión de Von Mises y la profundidad (Tabla 2). En la Tabla 3 se muestran las condiciones del tratamiento termoquímico de borurización de los sustratos simulados de i) acero DIN UC1, correspondiente a esta investigación, ii) hierro [13] y iii) acero SAE1045 [14].

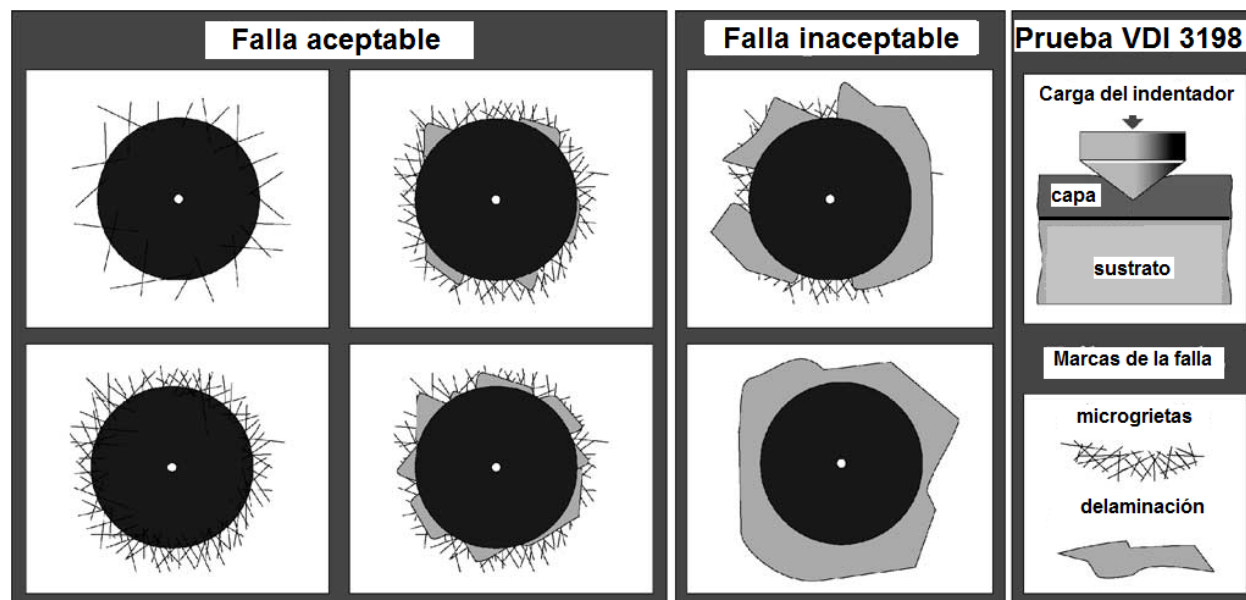


Figura 6. El principio de la prueba de indentación VDI 3198.

Tabla 2. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia en COMSOL®.

Material	Espesor de capa (μm)	Tensión de von Mises (MPa)	Propiedades de la huella			
			Longitud (μm)	Tensión máxima (N/m ²)	Profundidad (μm)	Tensión máxima (N/m ²)
Acero DIN UC1	26.48	0.62	1285.00	6.4×10^5	22	8.81×10^5
Hierro [13]	45.71	15.5	1139.75	1.125×10^7	76	1.66×10^7
	60.04	167.0	1306.00	1.0×10^8	60	1.29×10^8
Acero SAE1045 [14]	75.00	123.0	1314.60	8.3×10^7	75	1.2×10^8

Realizando una comparación de los resultados de este estudio con los reportados para el hierro por Kartal et al. [13], la huella de la indentación tuvo una longitud (considerando la zona de las grietas) entre 1000-1400 μm, en la simulación la huella midió 1314.6 μm. Kulka et al. [14], reportaron longitudes de huella de hasta 1500 μm; los resultados de la simulación fueron de 1139.75 a 1314.60 μm. La influencia del espesor de la capa se observó en la longitud de la huella, a mayor espesor la longitud de la huella aumenta, y la tensión de Von Mises en la capa de boruro fue mayor, lo que indicó, al menos en las muestras simuladas, que el tratamiento termoquímico de borurización al aumentar la dureza del sustrato también aumentó la resistencia al esfuerzo cortante a la fluencia y por lo tanto la adherencia de la capa al sustrato.

Tabla 3. Parámetros del tratamiento termoquímico de borurización de las muestras simuladas en la prueba de adherencia en COMSOL®.

Material	Temperatura de tratamiento (K)	Tiempo de tratamiento (h)	Tipo de tratamiento
Acero DIN UC1 (este trabajo)	1273	4	Empaquetamiento
Hierro [13]	1223	4	
	1273	4	
Acero SAE1045 [14]	1223	1	Electroquímico

3.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Las imágenes de AFM de las muestras de este estudio son las boruradas a 1073 K (Figura 7), 1173 K (Figura 8), 1223 K (Figura 9) y 1273 K (Figura 10) durante 2 y 3, 3.5 y 4 horas. La morfología superficial concuerda a la reportada [17].

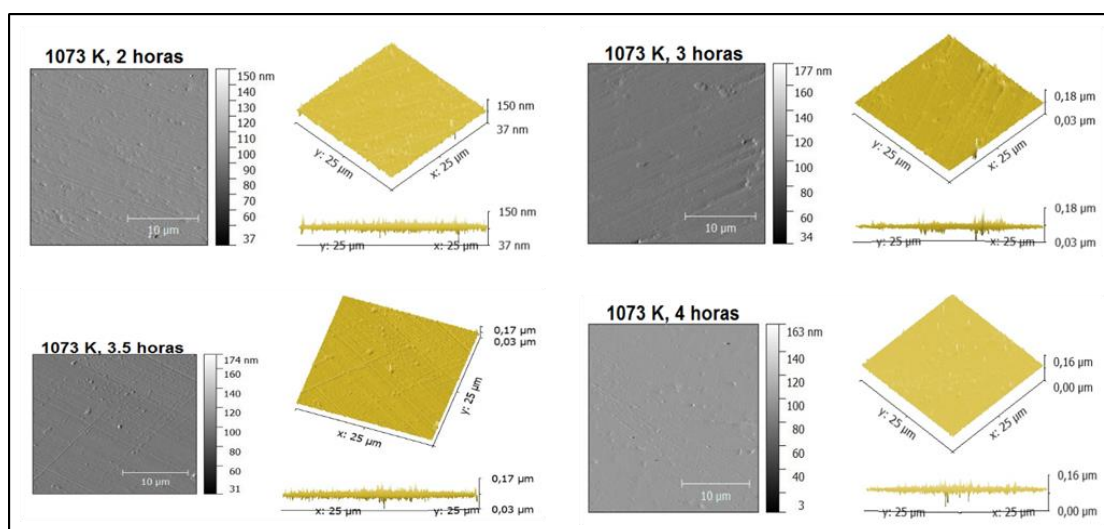


Figura 7. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1073 K.

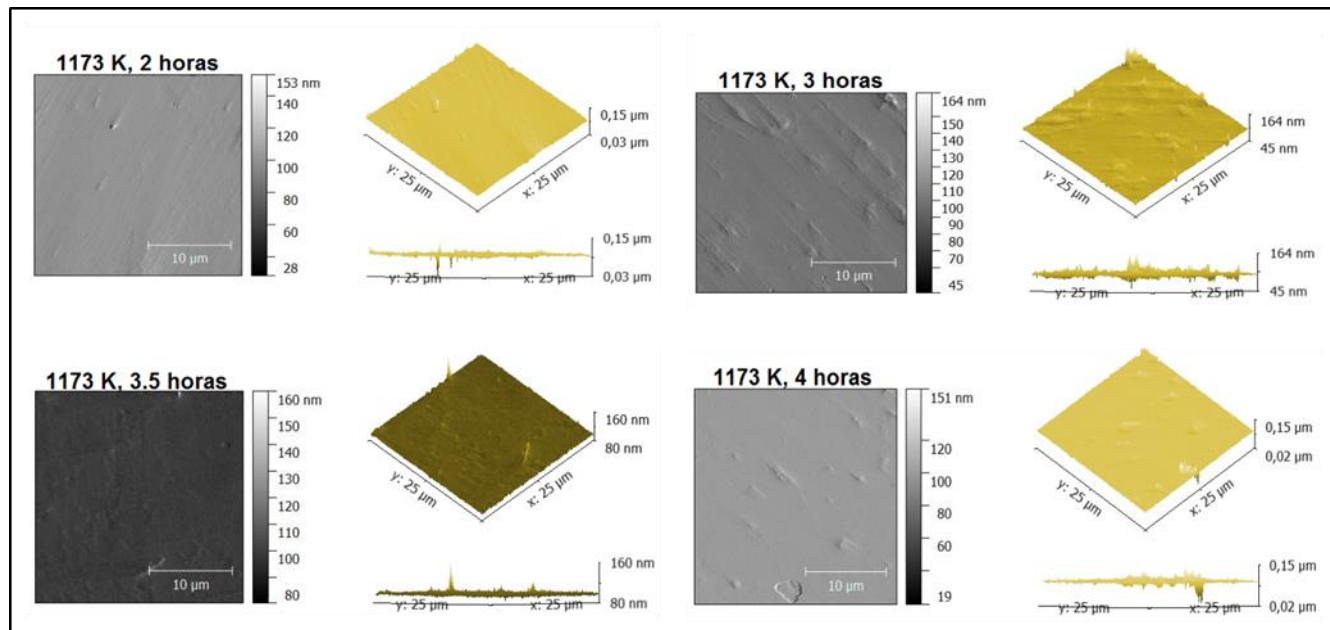


Figura 8. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1173 K.

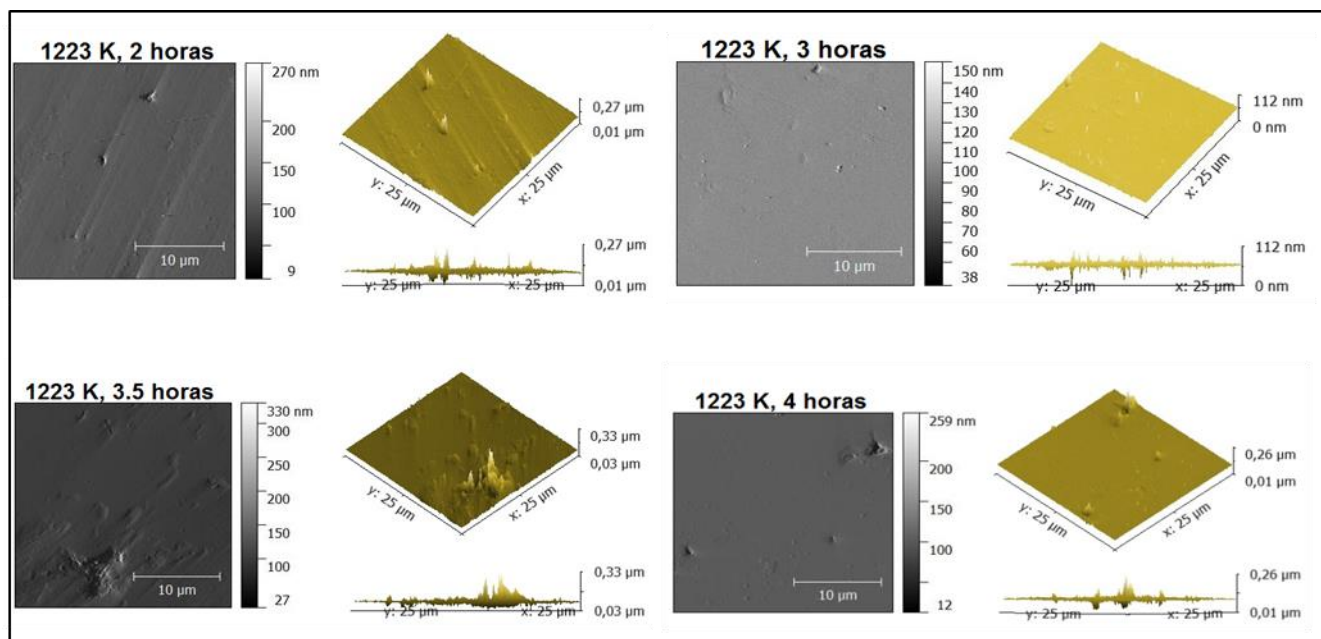


Figura 9. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1223 K.

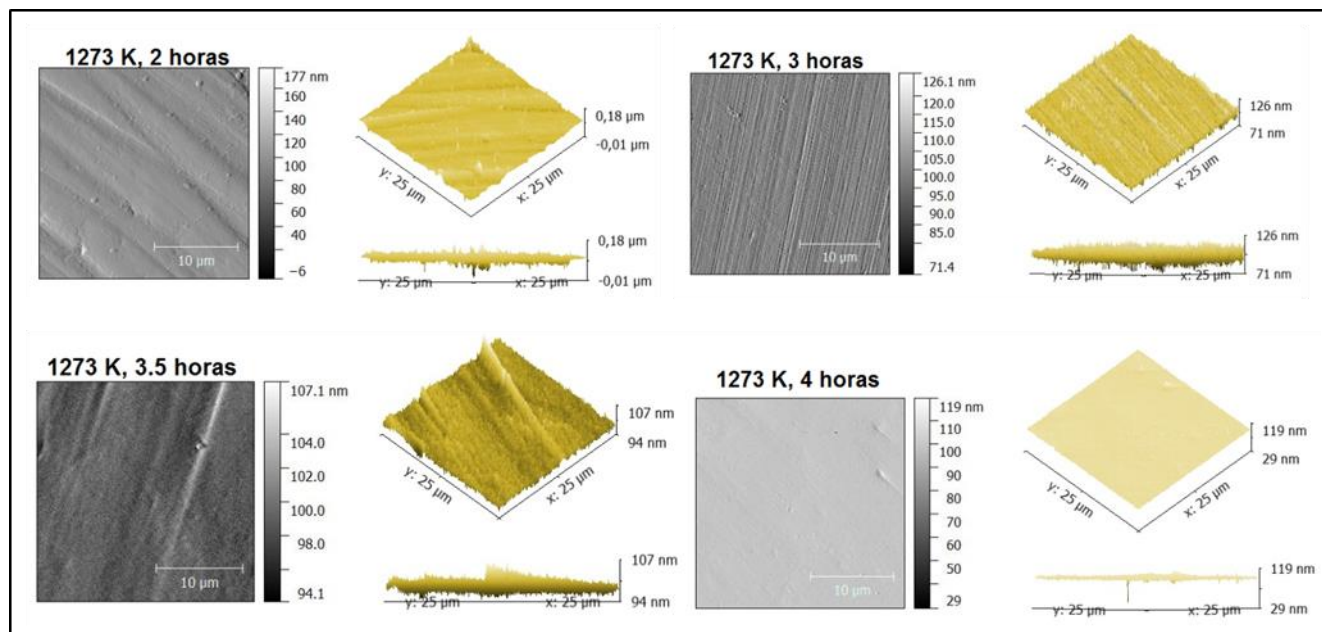


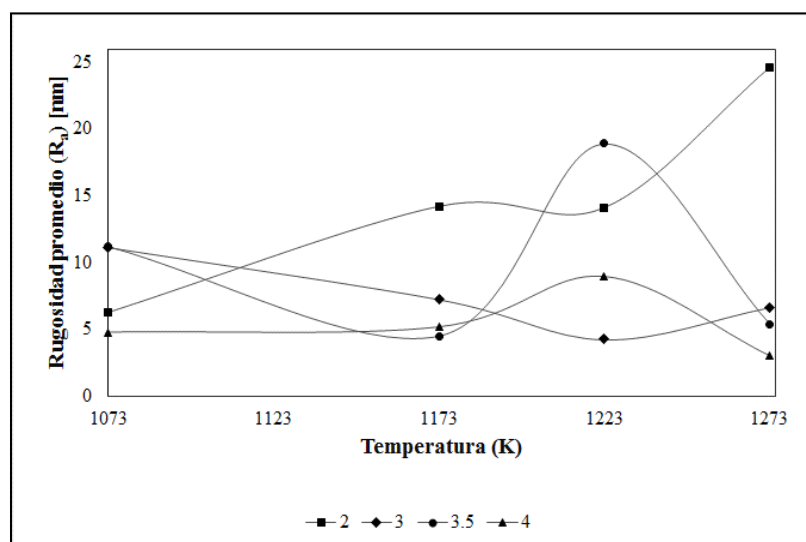
Figura 10. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1273 K.

Marqués-Herrera et al. [17], reportaron la raíz cuadrada de la rugosidad promedio (R_{ms}) para las muestras borurizadas a 1173 K durante 2, 4 y 6 h valores de 47, 45.6 y 52.8 nm para espesores de la capa de boruro de 191, 232 y 170 µm respectivamente. En las muestras de este trabajo para espesores de capa menores (3.51 a 26.58 µm) la R_{ms} se muestra en la Tabla 4. A diferencia de los resultados reportados por Marqués-Herrera et al. [17], donde la rugosidad crece al incrementar el tiempo del tratamiento, probablemente debido a la degradación que sufre la muestra; en los resultados de la Tabla 4 no se observó un patrón de comportamiento para todos los tiempos y temperaturas.

Los cambios en la rugosidad superficial fueron resultado de la formación de la capa de boruro; sin embargo, la disminución en la rugosidad superficial de los sustratos tratados termoquímicamente puede ser consecuencia de que los cristales de boruro saturaron las zonas ásperas de las muestras convirtiendo la superficie irregular en una más lisa. Los resultados demuestran que el valor de la rugosidad depende de la composición del acero y las condiciones de la borurización. La capa de boruro obtenido sobre la superficie del metal tiene una densidad menor que el sustrato; es decir, las fases obtenidas son de mayor volumen. El aumento de volumen en la superficie genera una tensión superficial a la tracción, debido a la tensión creada por la capa de boruro formada, las estructuras se mueven en los límites del cristal hacia la superficie a altas temperaturas. Un factor importante, que no se ha considerado es la temperatura de transformación de fases del acero de ferrita a austenita, así como de formación de FeB y Fe₂B, en el tratamiento realizado a 1273 K, la zona de transición, los cambios en la rugosidad rompieron el patrón de comportamiento como se observa en la Figura 11.

Tabla 4. Resultados de la rugosidad de las muestras de este estudio.

Parámetros de la muestra	Borurización a 1073 K			
	2h	3h	3.5h	4h
Rugosidad Promedio (R_a) [nm]	3.274	2.714	3.864	1.916
Raíz cuadrada de la rugosidad (R_{ms}) [nm]	4.509	4.024	5.561	3.3
Espesor de la capa (μm)	3.51	5.53	6.4	7.33
	Borurización a 1173 K			
	2h	3h	3.5h	4h
Rugosidad Promedio (R_a) [nm]	1.67	2.201	1.65	1.475
Raíz cuadrada de la rugosidad (R_{ms}) [nm]	2.415	3.528	1.905	2.717
Espesor de la capa (μm)	6.9	11.5	13.07	15.12
	Borurización a 1223 K			
	2h	3h	3.5h	4h
Rugosidad Promedio (R_a) [nm]	4.083	1.72	10.16	1.886
Raíz cuadrada de la rugosidad (R_{ms}) [nm]	6.596	2.598	10.16	4.706
Espesor de la capa (μm)	10.31	14.53	16.12	17.7
	Borurización a 1273 K			
	2h	3h	3.5h	4h
Rugosidad Promedio (R_a) [nm]	6.065	3.945	0.836	1.106
Raíz cuadrada de la rugosidad (R_{ms}) [nm]	8.521	5.103	1.098	1.553
Espesor de la capa (μm)	12.35	20.47	23.6	26.48

**Figura 11.** Efecto de la temperatura en la R_{ms} para cada tiempo del tratamiento.

4. CONCLUSIONES

Se realizó la simulación de la prueba de adherencia HRC basada en la norma VDI 1398, los resultados de la longitud de la huella son congruentes a los reportados por otros autores; analizando el efecto del espesor de la capa de boruro. Con respecto a la tensión de Von Mises se observó que al aumentar el espesor de la capa la tensión se incrementó, al igual que la adherencia de la capa en el sustrato. Los resultados de AFM mostraron, a diferencia de los reportados, una disminución en la R_{ms} conforme aumentó el tiempo del tratamiento. Sin embargo, en la muestra tratada termoquímicamente a 1223 K, el principal efecto en la rugosidad superficial fue debido a la temperatura en la que ocurre la transición de fases de perlita a austenita y de Fe_2B a FeB , en la que el patrón de comportamiento de la R_{ms} se rompió, es decir, bajo estas condiciones la R_{ms} aumentó, para disminuir posteriormente a la temperatura de 1273 K.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a PRODEP, ESIQIE-IPN Zacatenco y la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Holmberg: Tribology International, 1998, vol. 31, pp. 107-120.
- [2] F. Findik: Materials and Design, 2014, vol. 57, pp. 218-244.
- [3] I. A. Bataev, A. A. Golkovskii, A. A. Batev, R. A. Dostovalov, A. I. Popelyukh and E. A. Drobyaz: Surface and Coatings, 2014, vol. 242, pp. 164-169.
- [4] M. Reza Bateni, J. A. Szpunar, X. Wang and D. Y. Li: Wear, 2006, vol. 260, pp. 116-122.
- [5] E. Garcia-Bustos, M. A. Figueroa, G. Rodríguez-Castro, O. A. Gómez-Vargas, E. A. Gallardo-Hernández and I. C. Campos-Silva: Surface & Coatings Technology, 2013, vol. 215, pp. 241-246.
- [6] E. P. Becker: Tribology International, 2004, vol. 37, pp. 569-575.
- [7] G. Li, J. Chen and D. Guan: Tribology International, 2010, vol. 43, pp. 2216-2221.
- [8] M. Tabur, M. Izciler, F. Gul and I. Karacan: Wear, 2009, vol. 266, pp. 1106-1112.
- [9] S. V. Dorozkhin: Biomaterials, 2010, vol. 31, nº 7, pp. 1465-1485.
- [10] M. Keddah, M. Kulka, N. Makuch, A. Pertek and L. Maldzinski: Applied Surface Science, 2014, vol. 298, pp. 155-163.
- [11] ASM: Handbook Volume 4 Surface Engineering, ASM International, USA, 1994, pp. 560-570.
- [12] M. Kul, K. O. Oskay, A. Temizkan, B. Karaca, L. C. Kumruoglu and B. Topçu: Vacuum, 2016, vol. 126, pp. 80-85.
- [13] M. Kulka, A. Pertek and N. Makuch: Materials Science and Engineering, 2011, vol. 528, pp. 8641-8650.
- [14] G. Kartal, S. Timur, V. Sista, O. L. Eryilmaz and A. Erdemir: Surface & Coatings Technology, 2011, vol. 206, pp. 2005-2011.

- [15] K. G. Anthymidis, N. Maragoudakis, G. Stergioudis, O. Haidar and D. N. Tsipas: Materials Letters, 2003, vol. 57, pp. 2399-2403.
- [16] V. Domnich: J. Am. Ceram. Soc., 2011, vol. 94, n° 11, pp. 3605-3628.
- [17] A. Márquez-Herrera, J. L. Fernández-Muñoz, M. Zapata-Torres, M. Melendez-Lira and P. Cruz-Alcantar: Surface & Coatings Technology, 2014, vol. 254, pp. 433-439.

I.6-SÍNTESIS DE CUMARINAS FLUORESCENTES

L. Juárez-Guerra.^{a*}, S. Rojas-Lima^{a*}, H. López-Ruiz^a, K. Aleman-Ayala^b, R.A. Vázquez-García^c

^aÁrea Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
lizbeth_3194@hotmail.com; lima@uaeh.edu.mx; heraclio@uaeh.edu.mx

^bÁrea Académica de Computación y Electrónica, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
karina_aleman@uaeh.edu.mx;

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

* Autor de correspondencia: lima@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Una familia de cuatro cumarinas conjugadas con diferentes sustituyentes nombradas como LIC1, LIC2, LIC3 y LIC4, fueron sintetizadas y caracterizadas mediante RMN de ¹H y ¹³C. El estudio de sus propiedades ópticas en solución usando THF como disolvente, muestra que los compuestos presentan bandas anchas de absorción con picos máximos a 350, 365, 330 y 340 nm y bandas anchas de emisión en la región azul-verde del espectro electromagnético, con picos máximos a 412, 416, 414, 408 nm respectivamente. El valor del $E_{g_{opt}}$ calculado a partir de los espectros de absorción, para cada compuesto fue de 2.9, 2.8, 3.0 y 3.16 eV, lo que indica que los compuestos se encuentran en el rango de los materiales semiconductores. Los cálculos del rendimiento cuántico de fluorescencia, tomando como estándar el sulfato de quinina, indican que los compuestos LIC4($\phi=0.49$) y LIC1($\phi=0.42$) son candidatos para ser empleados en la construcción de diodos emisores de luz.

Palabras Clave: cumarinas, benzoxazol, iminas, fluorescencia, rendimiento cuántico, OLEDs.

ABSTRACT

A family of four conjugated coumarins with different substituents (LIC1, LIC2, LIC3 and LIC4), were synthesized and characterized by ¹H and ¹³C NMR. The study of their optical properties in solution using THF as solvent, shows that compounds have broad absorption bands with peaks at 350, 365, 330 and 340 nm and broad emission bands in the blue-green region of the electromagnetic spectrum, with peaks at 412, 416, 414, 408 nm respectively. The $E_{g_{opt}}$ value calculated from the absorption spectra for each compound was 2.9, 2.8, 3.0 and 3.16 eV, indicating that the compounds are in the range of semiconducting materials. Calculations of fluorescence quantum yield, taking as standard quinine sulfate, indicate that the compounds LIC4($\phi=0.49$) and LIC1($\phi=0.42$) are candidates for use in the construction of light-emitting diodes devices.

Keywords: coumarins, benzoxazole, imine derivatives, fluorescence, quantum yield, OLEDs.

1. INTRODUCCIÓN

Las cumarinas y sus derivados son una clase importante de compuestos heterocíclicos que constituyen el núcleo de varios productos naturales [1]. Además, presentan un rango amplio de actividad biológica tal como anticancer [2], anti-influenza [3], anti-VIH [4], y propiedades antioxidantes. Adicional a sus propiedades biológicas, ellas han mostrados propiedades fotoquímicas y fotofísicas únicas que les han proporcionado una gran variedad de aplicaciones como agentes colorantes de láseres [5], sensores de iones metálicos fluorescentes [6] y como estructuras moleculares fluorescentes [7].

Se ha descrito que algunas cumarinas se han utilizado como agentes dopantes altamente eficientes en la construcción de OLEDs y sus propiedades optoelectrónicas pueden ser modificadas mediante la introducción de diferentes sustituyentes al anillo de la cumarina [8]. Adicionalmente, se ha observado que las cumarinas no sustituidas presentan bajos desplazamientos de stock; sin embargo, la introducción de grupos electrodonadores y electroaceptores estratégicamente colocados, modifican la estructura electrónica del sistema π conjugado. Particularmente cuando se colocan grupos aril o heteroaril en la posición 3 y grupos electrodonadores y electroaceptores en las posiciones 3 y 7 del anillo de la cumarina, se observan absorciones desplazadas hacia el rojo, se acentúan las propiedades de transferencia de carga, así como las propiedades en óptica no lineal [9].

Por otra parte, debido a la importancia que presentan las cumarinas y sus derivados, se hace necesario desarrollar métodos de síntesis más simples y eficientes, que involucren menor tiempo de reacción, mejores rendimientos, así como condiciones libres de disolventes, por lo que el reordenamiento de Claisen, las reacciones de Perkin y de Pechmann, así como la condensación de Knoevengel han sido optimizadas utilizando radiación de microondas [10].

Recientemente, en nuestro grupo de trabajo hemos desarrollado una metodología multicomponente aplicable a una gran variedad de sustratos, que permite la preparación de 3-(4-aril-1,2,3-triazolil)cumarinas en un solo paso con propiedades de semiconductores en estado sólido. Estos compuestos pueden ser empleados como capa activa en dispositivos optoelectrónicos, por lo que son excelentes candidatos para el desarrollo de materiales orgánicos [11]. Continuando con estos estudios, en este trabajo se presenta la síntesis y la caracterización de derivados de cumarinas que incorporan un anillo de benzoxazol a fin de tener nuevos sistemas que presenten un incremento en la conjugación π en la estructura del fluoroforo [8], logrando valores del band gap óptico pequeños que indican la posibilidad de que estos compuestos puedan tener propiedades de semiconductores. Adicionalmente se obtuvieron los rendimientos cuánticos en solución, valorando su posible aplicación en la fabricación de OLEDs.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentación y reactivos

Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich, la 8-formil-7-hidroxycumarina y 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina fueron preparadas siguiendo la metodología descrita por Sen y colaboradores [12] y los de 2-(2'-aminofenil)benzoxazoles se sintetizaron siguiendo la metodología descrita por Pérez-Pérez I [13]. Los disolventes empleados en las reacciones se utilizaron sin tratamiento previo. El avance de reacción se determinó por medio de cromatografía en capa fina con cromatoplasmas comerciales de gel de sílice 60 F254, espesor 0.2 mm, utilizando una lámpara de UV. Los experimentos en microondas se

llevaron a cabo utilizando un equipo CEM-Discover mono modal que opera a una frecuencia de 2.45 GHz.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C , experimentos de dos dimensiones COSY, HSQC y HMBC fueron obtenidos en un equipo Bruker de 400 MHz. Los espectros de UV-vis fueron adquiridos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer lambda XLS y los espectros de fluorescencia en un equipo Perkin-Elmer LS55. Los espectros de IR fueron medidos utilizando un equipo Perkin Elmer GX FT-IR. Los análisis elementales se determinaron en un equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

2.2 Metodología general para la preparación de las iminocumarinas LIC1-LIC4

En un tubo para microondas provisto de un agitador magnético se colocó 1 equivalente del 2-(2-aminofenil)benzoxazol correspondiente, 1 equivalente de la 8-formil-7-hidroxycumarina o de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina disueltos en 2 mL de metanol. La reacción se llevó a cabo bajo irradiación con microondas a 100 °C, por 20 minutos. Una vez transcurrido ese tiempo se introdujo una aguja a través del tapón del tubo y se colocó el tubo en un baño de hielo. Se procedió a filtrar el sólido formado y se lavó abundantemente con metanol frío.

Compuesto LIC1

Siguiendo el procedimiento general a partir de 0.10 g (0.48 mmol) de 2-(2-aminofenil)benzoxazol y 0.09 g (0.48 mmol) de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina. Se obtuvieron 0.05 g (25% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 253-254 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 3273 (O-H), 3065 (C-H_{arom}), 2850 (C-H), 1722 (C-O_{lactona}), 1633 (C=N), 1615 (COO), 1565 (O-C=N), 1427 (C=C), 1422 (COO), 1274 (C-O-C), 1156 (C-O) cm^{-1} . RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 14.50 (s, 1H, OH), 9.47 (s, 1H, H-9), 8.34 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-6''), 7.85-7.83 (m, 1H, H-7''), 7.64-7.59 (m, 2H, H-4', H-4''), 7.50 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-5), 7.49-7.45 (m, 2H, H-3'', H-5''), 7.38-7.36 (m, 2H, H-6' - H-5'), 6.98 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-6), 6.15 (d, $J = 0.8$ Hz, 1H, H-3), 2.42 (s, 3H, H-10) ppm. RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 167.5 (C-7), 161.7 (C-2), 160.8 (C-2'), 156.7 (C-9), 155.8 (C-4), 155.5 (C-2''), 148.6 (C-7a'), 146.8 (C-8a), 141.3 (C-3a'), 132.8 (C-5), 132.5 (C-4''), 131.9 (C-6''), 128.1 (C-5''), 124.2 (C-5'), 123.9 (C-6'), 122.7 (C-8), 120.4 (C-4'), 118.8 (C-3''), 115.8 (C-6), 113.9 (C-3), 111.5 (C-4a), 109.8 (C-7'), 107.6 (C-1''), 18.50 (C-10) ppm. Anal. calc. para $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ C, 72.72; H, 4.07; N, 7.07 %. Encontrado C, 72.68; H, 4.09; N, 7.13%.

Compuesto LIC2

Siguiendo el procedimiento general a partir de 0.10 g (0.45 mmol) de 2-(2-aminofenil)-5-metilbenzoxazol y 0.09 g (0.45 mmol) de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina se obtuvieron 0.04 g (22% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 253-254 °C. IR (KBr) $\nu_{\text{máx}}$ 3313 (O-H), 3035 (C-H_{arom}), 2785 (C-H), 1740 (C-O_{lactona}), 1624 (C=N), 1627 (COO), 1595 (O-C=N), 1468 (C=C), 1405 (COO), 1312 (C-O-C), 1142 (C-O) cm^{-1} . RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 14.48 (s, 1H, OH), 9.43 (s, 1H, H-9), 8.05 (dd, $J = 8.0$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-6''), 7.59 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-5), 7.55 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1H, H-7''), 7.48 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-4''), 7.32 (dd, $J = 6.0$ Hz, $J = 3.2$ Hz, 1H, H-6'), 6.97 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-6), 6.80-6.76 (m, 2H, H-5'' - H-3''), 6.14 (s, 1H, H-3), 2.59 (s, 3H, H-8'), 2.41 (s, 3H, H-10) ppm. RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 165.8 (C-7), 163.2 (C-2'), 160.6 (C-2), 157.1 (C-9), 150.6 (C-7a'), 149.3 (C-2''), 148.0 (C-8a), 146.9 (C-4), 142.0 (C-3a'), 133.0 (C-5'), 132.6 (C-5), 132.5 (C-5), 128.8 (C-6''), 124.8 (C-6'), 121.4 (C-8), 119.4 (C-4'), 116.9 (C-5''), 116.4

(C-3''), 115.2 (C-6), 112.2 (C-3), 110.4 (C-4a), 108.7 (C-1''), 107.7 (C-7'), 19.1 (C-10), 16.6 (C-8') ppm. Anal. calc. para $C_{25}H_{18}N_2O_4$ C, 73.16; H, 4.42; N, 6.83. Encontrado C, 73.13; H, 4.44; N, 6.87 %.

Compuesto LIC3

Siguiendo con el procedimiento general a partir de 0.10 g (0.45 mmol) de 2-(2-aminofenil)-4-metilbenzoxazol y 0.09 g (0.45 mmol) de 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina se obtuvieron 0.02 g (12% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 258-259 °C. IR (KBr) $\nu_{\max}$ 3295 (O-H), 3050 (C-H_{arom}), 2810 (C-H), 1736 (C-O_{lactona}), 1625 (C=N), 1608 (COO), 1586 (O-C=N), 1458 (C=C), 1415 (COO), 1255 (C-O-C), 1123 (C-O) cm^{-1} . RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 14.51 (s, 1H, OH), 9.40 (s, 1H, H-9), 8.03 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.2$ Hz, 1H, H-6''), 7.55 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-5), 7.41 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-7'), 7.23 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-4''), 7.19 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-6'), 7.10 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H, H-5'), 6.93 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-6), 6.79-6.74 (m, 2H, H-3'', H-5''), 6.11 (s, 1H, H-3), 2.61 (s, 3H, H-8'), 2.38 (s, 3H, H-10). RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 165.8 (C-7), 162.4 (C-2'), 160.5 (C-2), 156.9 (C-9), 150.2 (C-7a'), 149.0 (C-2''), 147.8 (C-8a), 146.7 (C-4), 141.5 (C-3a'), 132.3 (C-5), 132.2 (C-4''), 129.9 (C-4'), 128.7 (C-6''), 125.2 (C-5'), 124.9 (C-6'), 121.6 (C-8), 116.8 (C-5''), 116.3 (C-3''), 115.2 (C-6), 112.1 (C-3), 110.9 (C-4a), 108.9 (C-1''), 107.6 (C-7'), 19.0 (C-10), 16.6 (C-8'). Anal. calc. para $C_{25}H_{18}N_2O_4$: C, 73.16; H, 4.42; N, 6.83. Encontrado C, 73.18; H, 4.43; N, 6.78 %.

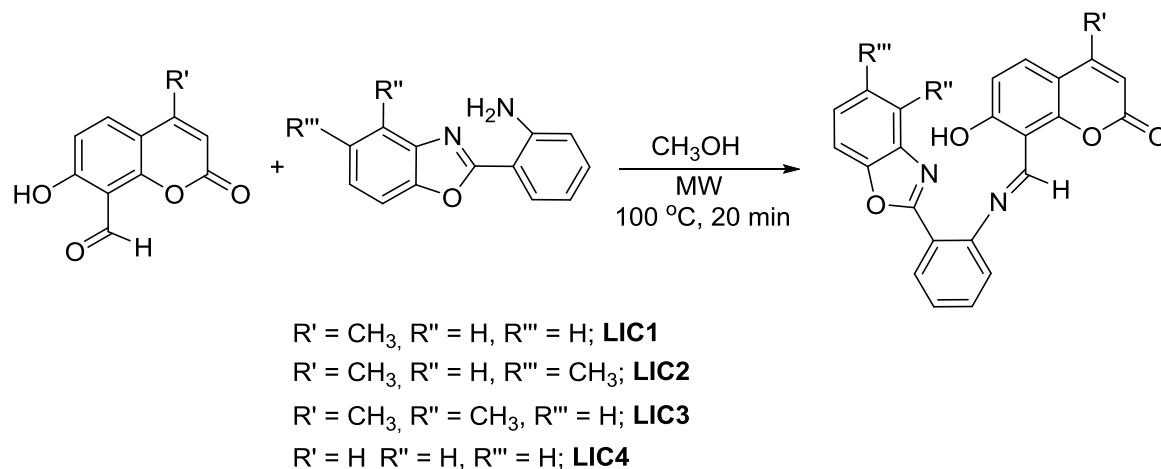
Compuesto LIC4

Siguiendo el procedimiento general, a partir de 0.080 g (0.39 mmol) de 2-(2-aminofenil)benzoxazol y 0.04 g (0.39 mmol) de 8-formil-7-hidroxycumarina se obtuvieron 0.04 g (28% de rendimiento) de un sólido naranja-rojizo con un p. f. = 226-227 °C. IR (KBr) $\nu_{\max}$ 3255 (O-H), 3050 (C-H_{arom}), 2836 (C-H), 1743 (C-O_{lactona}), 1625 (C=N), 1605 (COO), 1554 (O-C=N), 1432 (C=C), 1408 (COO), 1260 (C-O-C), 1172 (C-O) cm^{-1} . RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 14.51 (s, 1H, OH), 9.41 (s, 1H, H-9), 8.32 (dd, $J = 7.8$ Hz, $J = 1.7$ Hz, 1H, H-6''), 7.85-7.82 (m, 1H, H-7'), 7.65 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, H-4), 7.65-7.60 (m, 2H, H-4', H-4''), 7.46 (d, $J = 8.8$ Hz, 1H, H-5), 7.50-7.46 (m, 2H, H-3'', H-5''), 7.38-7.36 (m, 2H, H-6'-H-5'), 6.96 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H, H-6), 6.26 (d, $J = 9.6$ Hz, 1H, H-3) ppm. RMN de ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 166.1 (C-7), 161.4 (C-2), 160.5 (C-2'), 156.5 (C-9), 155.5 (C-2''), 150.5 (C-7a'), 146.8 (C-8a), 144.2 (C-4), 142.0 (C-3a'), 132.7 (C-5), 132.6 (C-4''), 130.6 (C-6''), 127.7 (C-5''), 125.6 (C-5'), 124.8 (C-6'), 121.4 (C-8), 120.5 (C-4'), 119.5 (C-3''), 115.7 (C-6), 112.1 (C-3), 110.8 (C-4a), 110.3 (C-7'), 107.7 (C-1'') ppm. Anal. calc. para $C_{23}H_{14}N_2O_4$ C, 72.25; H, 3.69; N, 7.33. Encontrado C, 72.29; H, 3.66; N, 7.28 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis de iminocumarinas

La preparación de las iminocumarinas **LIC1-LIC4** se llevó a cabo a partir de la reacción de condensación de los derivados de 8-formil-7-hidroxycumarina o 8-formil-7-hidroxi-4-metilcumarina y derivados de 2'-aminofenilbenzoxazol mediante la irradiación de los compuestos en un reactor de microondas monomodal en un tubo sellado a 100 °C por 20 minutos; después de enfriar la mezcla de reacción los compuestos fueron lavados con metanol frío para obtener **LIC1-LIC4** como polvos de color naranja-rojo.



Esquema 1. Esquema general de síntesis de los compuestos **LIC1-LIC4**.

La caracterización estructural de los compuestos se llevó a cabo a partir de sus propiedades físicas, así como mediante Resonancia Magnética Nuclear de ^1H y ^{13}C , a través de la cual se hace evidente la presencia de grupo imino, cuyas señales en el espectro de RMN de ^1H se observaron entre 9.40 y 9.47 ppm para los compuestos **LIC1-LIC4**. Así mismo, entre 14.48-14.51 ppm se observó una señal asignada al grupo OH, cuyo desplazamiento químico es característico de la formación de un enlace por puente de hidrógeno con el grupo imino del benzoxazol y que fue corroborado mediante el espectro de IR al observar una banda ancha entre $3313\text{-}3255\text{ cm}^{-1}$ [14].

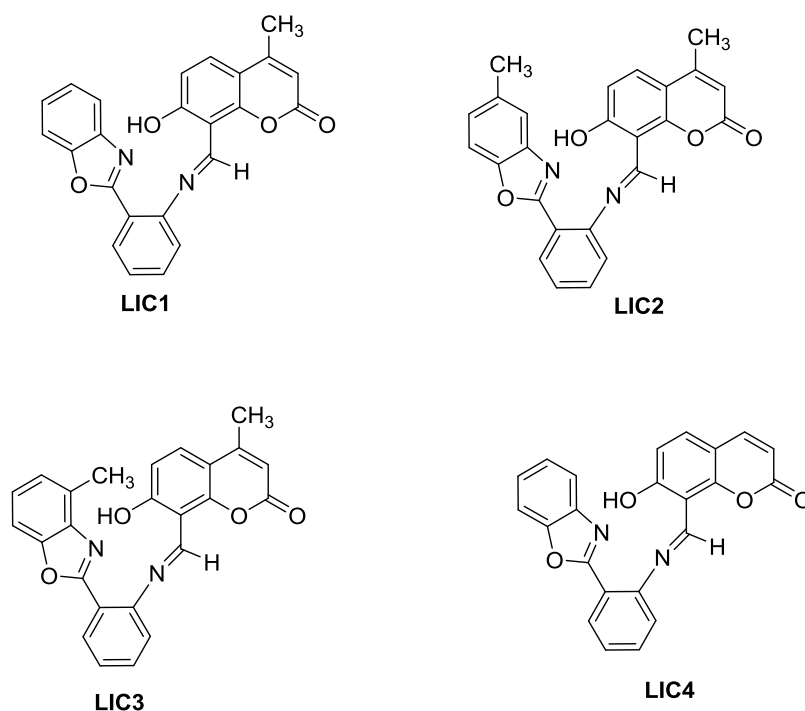


Figura 1. Iminocumarinas sintetizadas.

3.2 Caracterización óptica en solución

El estudio de las propiedades ópticas en solución (THF grado espectroscópico) de las cumarinas, se realizó mediante técnicas espectroscópicas de absorción (UV-vis) y emisión (Flourescencia), los resultados se encuentran compilados en la tabla 1. Los espectros de absorción fueron realizados a 0.5 de absorbancia a partir de disoluciones de 1mg/25 mL.

Tabla 1. Propiedades ópticas en solución (THF grado espectroscópico) de **LIC1-LIC4**.^a

Compuesto	UV $\lambda_{\max}$ (nm)	Em $\lambda_{\max}$ (nm)	Desplazamientos de Stokes (nm)	Φ_F (%)	E_g (eV) ^b
LIC1	347	411	64	42	2.9
LIC2	367	413	46	20	2.9
LIC3	330	412	82	22	3.0
LIC4	341	408	67	49	3.1

^a El disolvente utilizado fue THF grado espectroscópico. ^b $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$

En la figura 2a se muestran los espectros de absorción para las cumarinas **LIC1-LIC4**. Los espectros de absorción muestran un pico máximo a 347, 367, 330 y 341 nm para **LIC1**, **LIC2**, **LIC3** y **LIC4** respectivamente, que es atribuido a las transiciones electrónicas $\pi-\pi^*$ de todo el sistema conjugado, en todos los casos se observan bandas anchas situadas en la región violeta-azul del espectro electromagnético. En los espectros se puede observar un efecto significativo de los sustituyentes metilo presentes en la estructura de las cumarinas, que influyen en el desplazamiento de los picos máximos hacia el rojo. Es notable este efecto para **LIC2** que tiene grupos metilo en la posición 4 del anillo de la cumarina, así como en la posición 5 del anillo del benzoxazol, este compuesto presenta el mayor desplazamiento (367 nm), seguido de **LIC1** (347 nm) con solo un metilo en la posición 4 del anillo de la cumarina, **LIC4** sin sustituyentes metilo muestra un máximo en 341 nm, mientras que **LIC3** con 2 grupos metilo, muestra el menor desplazamiento del pico máximo. Se observa que la posición del grupo metilo en la posición 4 del segmento benzoxazol, afecta la transferencia de carga interna del esqueleto conjugado. Sin embargo, a pesar de que la presencia de los grupos metilo afecta el desplazamiento de los picos excitónicos, estos sustituyentes mejoran el ancho de las bandas, que se extienden de los 300 nm a los 425 nm para **LIC1**, **LIC2** y **LIC3**. El band gap óptico ($E_{g_{\text{opt}}}$) obtenido a partir de los espectros de absorción, muestran valores de 2.9 eV para aquellos compuestos con dos sustituyentes metilo en la estructura **LIC2** y **LIC3**, mientras que para **LIC1** que tiene solo un sustituyente metilo, el valor se incrementa a 3.0 y finalmente para **LIC4** en donde no hay sustituyentes metilo, el valor es de 3.1 eV [15]. En todos los casos el valor encontrado se encuentra dentro del rango que corresponde a los compuestos semiconductores orgánicos [16].

A partir de los máximos de los espectros de absorción se obtuvieron los espectros de emisión (fig.2b) de los compuestos **LIC1-LIC4**. Estos espectos muestran bandas anchas en la región del violeta-amarillo del espectro electromagnético, con picos máximos de emisión en 411, 413, 412, y 408 nm respectivamente. El efecto de los sustituyentes metilo en la estructura de las cumarinas es congruente

con el observado en los espectros de absorción, siendo el compuesto **LIC4** que no tiene sustituyentes metilo, quién muestra el menor desplazamiento. Sin embargo el cálculo del rendimiento cuántico de fluorescencia, tomando como referencia el sulfato de quinina[17], indica que este compuesto es quién presenta la eficiencia de fluorescencia más alta $\Phi F(49\%)$, seguido de **LIC1** $\Phi F(42\%)$ que tiene un solo sustituyente metilo.

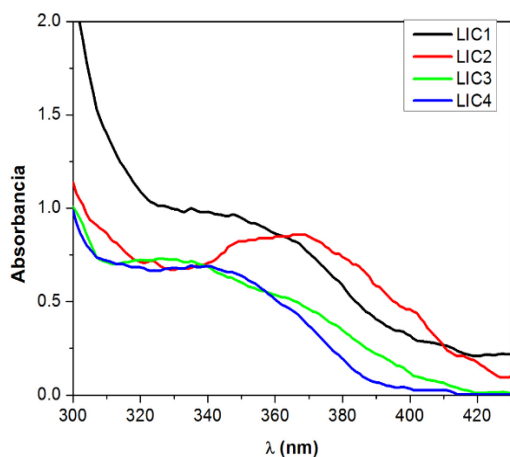


Figura 2a. Espectros de Absorción de las Cumarinas **LIC1-LIC4** en THF.

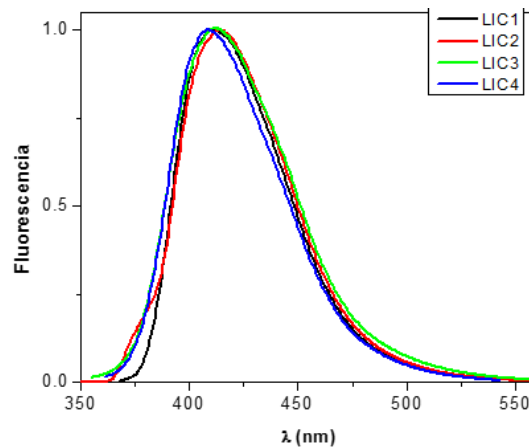


Figura 2b. Espectros de Emisión de las Cumarinas **LIC1-LIC4** en THF.

Los valores calculados de rendimiento cuántico ΦF para **LIC2** y **LIC3** son de 20 y 22% respectivamente, observando que la presencia de un grupo metilo en el segmento benzoxazol abate la fluorescencia, ya que perturba la simetría del sistema provocando otros procesos de relajación cuando el sistema se excita. No obstante, de acuerdo con los valores encontrados de rendimiento cuántico de fluorescencia los compuestos **LIC1** y **LIC4** son candidatos para ser aplicados en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos de tipo OLEDs.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló una metodología para la síntesis de una familia de cuatro nuevas cumarinas conjugadas con un anillo de benzoxazol en la posición 8 mediante irradiación con microondas. El estudio de sus propiedades ópticas muestra que los compuestos presentan bandas anchas de absorción con picos máximos a 350, 365, 330 y 340 nm atribuidos a transiciones de tipo $\pi-\pi^*$ y bandas anchas de emisión en la región azul-verde del espectro electromagnético, con picos máximos a 412, 416, 414, 408 nm respectivamente. Los valores del $E_{g_{opt}}$ indican que los compuestos se encuentran en el rango de los materiales semiconductores. Los valores del rendimiento cuántico de fluorescencia de los compuestos **LIC4** ($\phi=0.49$) y **LIC1** ($\phi=0.42$) los hace candidatos para ser empleados en la construcción de OLEDs.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el proyecto CB-2012-01-182415 y al PRODEP

BIBLIOGRAFÍA

- [1](a) R. D. H. Murray, *Nat. Prod. Rep.* 1995, 12, 477; (b) A. Estévez-Braun and A. G. González, *Nat. Prod. Rep.* 1997, 14, 465; (c) A. Lacy, R. O'Kennedy, *Curr. Pharm. Des.* 2004, 10, 3797. (d) K. R. Romines, J. K. Morris, W. J. Howe, P. K. Tomih, M. M. Horng, K. T. Chong, R. R. Hinshaw, D. J. Anderson, J. W. Strohbach, S. R. Turne and S. A. Mizak, *J. Med. Chem.*, 1996, 39, 4125; (e) I. Raad, R. Terreux, P. Richomme, E. L. Matera, C. Dumontet, J. Raynaud and D. Guilet, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, 14, 6979.
- [2] (a) T. Devji, C. Reddy, C. Woo, S. Awale, S. Kadota and D. Corrio-Moniz, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2011, 21, 5770; (b) N. S. Reddy, M. R. Mallireddigari, S. Cosenza, K. Gumireddy, S. C. Bell, E. P. Reddy and M. V. R. Reddy, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 2004, 14, 4093.
- [3] J. Y. Yeh, M. S. Coumar, J. T. Horng, H. Y. Shiao and H. L. Lee: *J. Med. Chem.*, 2010, 53, 1519.
- [4] H. Xue, X. Lu, P. Zheng, L. Liu, C. Han, J. Hu, Z. Liu, T. Ma, Y. Li, L. Wang, Z. Chen and G. Liu: *J. Med. Chem.*, 2010, 53, 1397.
- [5] R. S. Koeford and K. R. Mann: *Inorg. Chem.*, 1989, 28, 2285
- [6] Z. Xu, X. Liu, J. Pan and D.R. Spring: *Chem. Commun.*, 2012, 48, 4764
- [7] (a) T. Shiraishi, T. Saito and H. Kagechika, *Tetrahedron Lett.*, 2014, 55, 6784; (b) H. Komatsu, T. Miki, D. Citterio, T. Kubota, Y. Chindo, Y. Kitamura, K. Oka and K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 10798; (c) K. Setsukinai, Y. Urano, T. Kikuchi and T. Nagano, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, 2453.
- [8] (a) X. Liu, Z. Xu and J.M. Cole, *J Phys. Chem. C.*, 2013, 117, 16584; (b) X. Liu, J.M. Cole, P.G. Waddell, T.C. Lin and S. McKechnie, *J Phys. Chem. C.*, 2013, 117, 14130; (c) Y. F. Sun, S. H. Xu, R. T. Wu, Z. Y. Wang, Z. B. Zheng, J. K. Li and Y. P. Cui, *Dyes and Pigments*, 2010, 87, 109 (d) M. Maldonado-Dominguez, R. Arcos-Ramos, M. Romero, B. Flores-Pérez, N. Farfán, R. Santillán, P.G. Lacroix and I. Malfant; *New J. Chem.* 2014, 38, 260
- [9] J. Gordo, J. Avo, A. J. Parola, J. C. Lima, A. Pereira and P. S. Branco: *Org. Lett.*, 2011, 13, 5112.
- [10] D. Bogdal: *J. Chem. Research (S)*, 1998, 468.
- [11] J.E. de la Cerda-Pedro, R. Arcos-Ramos, M. Maldonado-Domínguez, S. Rojas-Lima, M. Romero Ávila, M.P. Carreón-Castro, R. Santillán, N. Farfán and H. López-Ruiz: *CrystEngComm* 2016, 18, 5562
- [12] I. Sen, S. Sasmal, S. K. Ghorai and S. Pal: *Tetrahedron Lett.* 2015, 56, 4590
- [13] I. Pérez-Pérez, D. Martínez-Otero, S. Rojas-Lima and H. López-Ruiz: *Acta Cryst.*, 2015, E71, 188.
- [14] H. López Ruiz, H. Briseño Ortega, S. Rojas-Lima, R. Santillán and N. Farfán: *Tetrahedron Lett.* 2010, 51, 2633
- [15] (a) K. Colladet, M. Nicolas, L. Goris, L. Lutsen and D. Vanderzande: *Thin Solid Films*, 2004, 451, 7.; (b) I. Kaya; M.Yildirim, A. Aydin and D. Senol: *Reactive and Funtional Polymers*, 2010, 70, 815.
- [16] J. Shinar: *Organic light-emitting devices: a survey*; Springer-Verlag. Nueva York, 2004.
- [17] A. T. R. Willians, S. A. Winfield and J. N. Miller:, *Analyst*, 1983, 108, 1067.

I.7-SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS DE TIPO IMINA OBTENIDOS POR LA RUTA DE MECANOSÍNTESIS PARA APLICACIONES EN OPTOELECTRÓNICA

F. G. Mejía-Hernández^{a*}, K. Alemán-Ayala^b, R. A. Vázquez García, V. Rodríguez Lugo^a, E. E. Vera-Cárdenas^c, E. Rueda Soriano^b, A. I. Martínez-Pérez^c

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fco.german.mejia@gmail.com, ventura.rl65@gmail.com, rosaangelesv@hotmail.com

^bÁrea Académica de Computación y Electrónica, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
karina_aleman@uaeh.edu.mx

^cÁrea de Ingeniería Mecánica Automotriz, UPP, Zempoala, Hidalgo
aimp@uup.edu.mx, evera@uup.edu.mx

Autor de correspondencia: fco.german.mejia@gmail.com

RESUMEN

Actualmente existe interés en el desarrollo de semiconductores orgánicos por sus propiedades ópticas, eléctricas y mecánicas para ser aplicados en el área de la optoelectrónica, principalmente para la fabricación de celdas solares, diodos emisores de luz orgánicos, transistores de película delgada (TTFs), ventanas inteligentes, etc. En este trabajo se presenta la obtención de un compuesto semiconductor orgánico de tipo imina a través de la ruta de mecanosíntesis empleando un molino SPEX de alta energía. La elucidación estructural del compuesto se llevó a cabo mediante RMN de ¹H. El estudio de las propiedades ópticas aplicando un tratamiento térmico, se realizó mediante espectroscopia de UV-Vis, se prepararon cuatro soluciones utilizando el compuesto sintetizado en diferentes solventes (cloroformo (CHCl₃), diclorometano (CH₂Cl₂), tetrahidrofurano (THF) y metanol (CH₃OH)) a una concentración de 1mg/25mL. Posteriormente se depositaron películas sobre sustratos de vidrio utilizando la técnica de centrifugado o spin coating, el espesor de las películas fue aproximadamente 120nm. A continuación, se obtuvieron las propiedades ópticas en película mediante la adquisición de las curvas de absorbancia en función de la longitud de onda y se calculó la longitud máxima de absorción, así como la banda en la que el material presenta actividad óptica. Finalmente se realizaron tratamientos térmicos a las películas depositadas sobre los sustratos y nuevamente se midió el espectro de absorción óptica tratando de elucidar si la temperatura inducía cambios significativos en la estructura molecular del material. Se observó que en el rango de temperatura de estudio en las películas no se observan cambios significativos al realizar los tratamientos térmicos reportando de esta manera la alta estabilidad térmica de los materiales. Los resultados sugieren que las películas obtenidas empleando CDCl₃ y CH₂Cl₂ son las que muestran mayor estabilidad térmica llegando a soportar temperaturas de 150 °C, sin mostrar cambios en el espectro absorción, lo que indica que es posible realizar tratamientos térmicos como los que se requieren para fabricación dispositivos optoelectrónicos.

Palabras Clave: Semiconductores, optoelectrónica, iminas, mecanosíntesis, caracterización.

ABSTRACT

There is currently interest in developing organic semiconductors for their optical, electrical and mechanical properties to be applied in the area of optoelectronics, mainly for the manufacture of solar cells, emitting diodes organic light, thin film transistors (TTFs), smart windows, etc. In this work the production of organic semiconductor compounds imine is presented through mechanosynthesis path by using a high energy mill. The structural elucidation of the compound was performed by ^1H NMR. The study of the optical properties by applying a heat treatment was performed by UV-Vis spectroscopy, four solutions were prepared using the compound synthesized in different solvents (chloroform (CHCl_3), dichloromethane (CH_2Cl_2), tetrahydrofuran (THF) and methanol (CH_3OH)) at a concentration of 1mg/25mL. Subsequently films were deposited on glass substrates using the spin coating technique; the thickness of the films was about 120nm. Then the optical properties in film were obtained by acquiring absorbance curves depending on the wavelength and the maximum absorption length and the band in which the material exhibits optical activity was calculated. Finally heat treatment to the deposited films on the substrates was made and again the optical absorption spectrum was measured, attempted to determine if the temperature induced significant changes in the molecular structure of the material. It was observed that in the temperature range study films no significant change is observed when performing heat treatment, thereby reporting high thermal stability of the materials. The results suggest that the films obtained using CDCl_3 and CH_2Cl_2 are showing greater thermal stability reaching withstand temperatures of 150 °C, showing no changes in the spectrum absorption, indicating that it is possible to heat treatment as required to manufacture optoelectronic devices.

Keywords: Semiconductors, optoelectronics, imines, mechanosynthesis, characterization.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de semiconductores orgánicos constituye una opción como fuente de energía alterna, que, a nivel mundial representan una oportunidad para enfrentar la problemática de la reducción en la utilización de las reservas fósiles y obtener energía limpia y renovable, así como también, aprovechar las bondades como son, poder depositarlas en superficies flexibles, bajo costo de fabricación, y ser ligeras. En este sentido la ruta de mecanosíntesis constituye una alternativa para la obtención de compuestos con características ópticas [1] y eléctricas adecuadas para ser aplicadas en la optoelectrónica. La mecanosíntesis o mecanoquímica es un método que involucra la reacción entre sólidos orgánicos mediante energía mecánica, esta técnica favorece la disminución de manera considerable de la cantidad de contaminantes generados durante su proceso de obtención lo que la coloca como un método de química verde.

El tratamiento térmico o annealing es un proceso empleado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos, mediante este procedimiento se pueden mejorar las propiedades ópticas y eléctricas de una mezcla de materiales orgánicos semiconductores. Este proceso generalmente es aplicado a celdas solares fabricadas a base de polímeros y puede aplicarse ya sea al dispositivo final (post-recocido) o a la película del polímero solamente (pre-recocido). Durante este proceso la temperatura y el tiempo del tratamiento son los parámetros más importantes y dependerán en gran parte de las características propias del dispositivo [2].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Mecanosíntesis

En un contenedor de acero inoxidable se adicionaron un equivalente de 2,5-bis(octiloxi)tereftaldehído y 2.5 equivalentes de 1,4-fenilendiamina para obtener el compuesto OIC (oligoimina conjugada). La mezcla de reacción se hace reaccionar mediante molienda mecánica en un molino SPEX 8000D. Después de 90 minutos de molienda se disuelve el material sintetizado en diclorometano (CH_2Cl_2) y posteriormente se precipita con hexano (C_6H_{14}) para obtener el compuesto sólido.

OIC: Rendimiento 87%; sólido naranja; RMN de ^1H (CDCl_3) ppm: 8.9 (b, 4H, $\text{HC}=\text{N}$), 7.82–6.52 (m, 16H, Ar), 6.51 (b, 4H, $-\text{NH}_2$), 4.20 (t, 8H, $J = 6.7$ Hz, $\text{CH}_2\alpha\text{-O}$), 1.92–1.20 (b, 48H, $-\text{CH}_2$), 0.89 (b, 12H, CH_3).

2.2 Caracterización química

Se realizó mediante resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H) empleando cloroformo deuterado (CDCl_3) en un equipo VARIAN 400 MHz.

2.3 Caracterización óptica en película y tratamientos térmicos

Para la caracterización óptica en película fue necesario preparar soluciones del compuesto nombrado OIC disuelto en CHCl_3 , THF, CH_2Cl_2 y CH_3OH a una concentración de 1 mg/25 mL. En la figura 1 se muestran las películas depositadas con un espesor aproximado de 120 nm en sustratos de vidrio por la técnica de spin-coating.

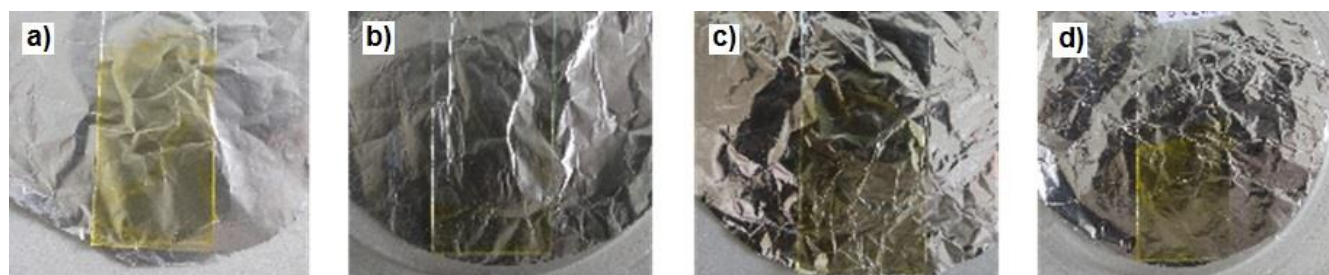


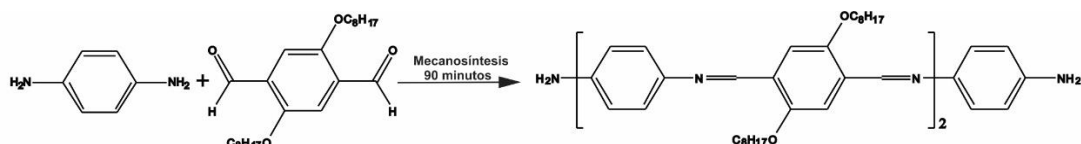
Figura 1. Películas fabricadas del compuesto OIC en distintos solventes a) cloroformo, b) diclorometano, c) metanol y d) THF.

Una vez depositadas las películas se midió la absorbancia utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo XL sin tratamiento térmico. Los tratamientos térmicos de las películas delgadas de material OIC con los solventes, cloroformo, diclorometano, metanol y THF se realizaron utilizando una plancha caliente sin atmósfera inerte. El rango de temperatura estudiado fue de 80 °C a 150 °C durante un minuto incrementando pasos de 10 °C [3].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis

La obtención del compuesto conjugado de tipo imina nombrado OIC, se llevó a cabo empleando la ruta de mecanosíntesis en un tiempo de 90 minutos y en ausencia de catalizadores y disolvente (Esquema 1).



Esquema 1. Ecuación para la síntesis del compuesto conjugado de tipo imina OIC.

En el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN de ^1H) (Figura 2) del compuesto OIC se observa una señal ancha que aparece a 8.9 ppm y que integra para cuatro protones, está es asignada a los protones de los grupos imina ($\text{CH}=\text{N}$); la señal alrededor de 7.8-6.6 ppm, que integra para 16 protones corresponde a los protones de los grupos aromáticos ($\text{Ar}-\text{CH}$). La señal que se observa a 6.51 ppm que integra para cuatro protones, ha sido asignada a los protones del grupo amina terminal ($-\text{NH}_2$). La señal triple que se observa a 4.20 ppm que integra para ocho protones, corresponde a los grupos metileno enlazados al átomo de oxígeno ($\text{CH}_2\alpha\text{-O}$). La señal ancha que se observa en la región de 1.90–1.20 ppm integra para 48 protones y se asigna al resto de los protones de los grupos metileno restantes (CH_2). Finalmente, la señal que se observa a 0.89 ppm integra para 12 protones que corresponden a los grupos (CH_3) de la molécula.

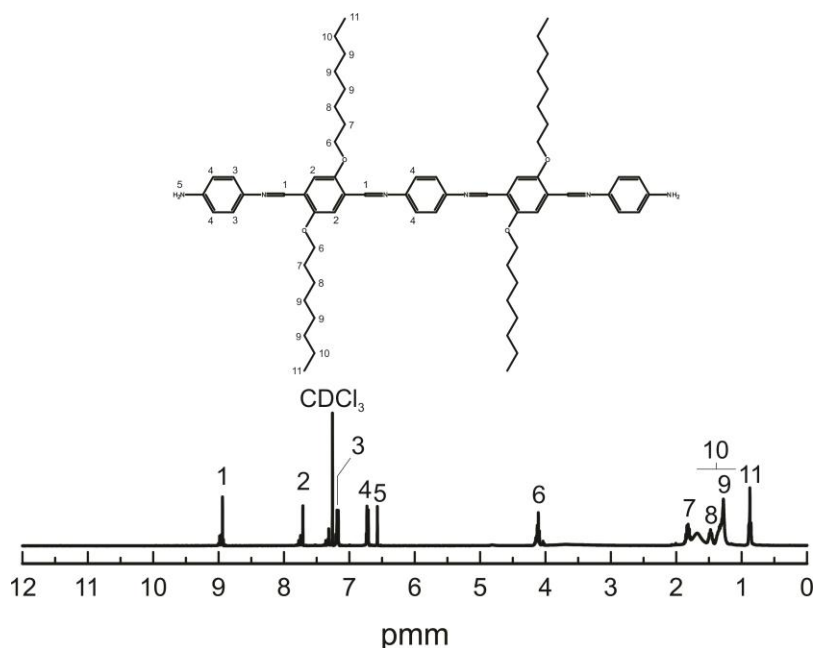


Figura 2. RMN de ^1H del compuesto conjugado imina OIC empleando CDCl_3 como disolvente y un equipo Varian de 400 MHz.

3.2 Caracterización óptica en película

A continuación, se muestra en la figura 3 los espectros de absorbancia para el compuesto OIC en diferentes disolventes y cada una de las soluciones depositadas en película con los tratamientos térmicos de 80 °C a 150 °C. En la figura 3-a se muestra la curva de absorbancia utilizando cloroformo como solvente. Lo que podemos resaltar es que en el rango estudiado de temperaturas la longitud de absorción principal correspondiente a la transición HOMO $\rightarrow$ LUMO ($\pi \rightarrow \pi^*$) no cambia, este valor fue de aproximadamente 466 nm. Lo único que cambia es el porcentaje de absorción, esto se puede atribuir a que el solvente se sigue evaporando y la concentración cambia. Sin embargo, se observa también que el porcentaje de absorción máxima ocurre a los 150 °C.

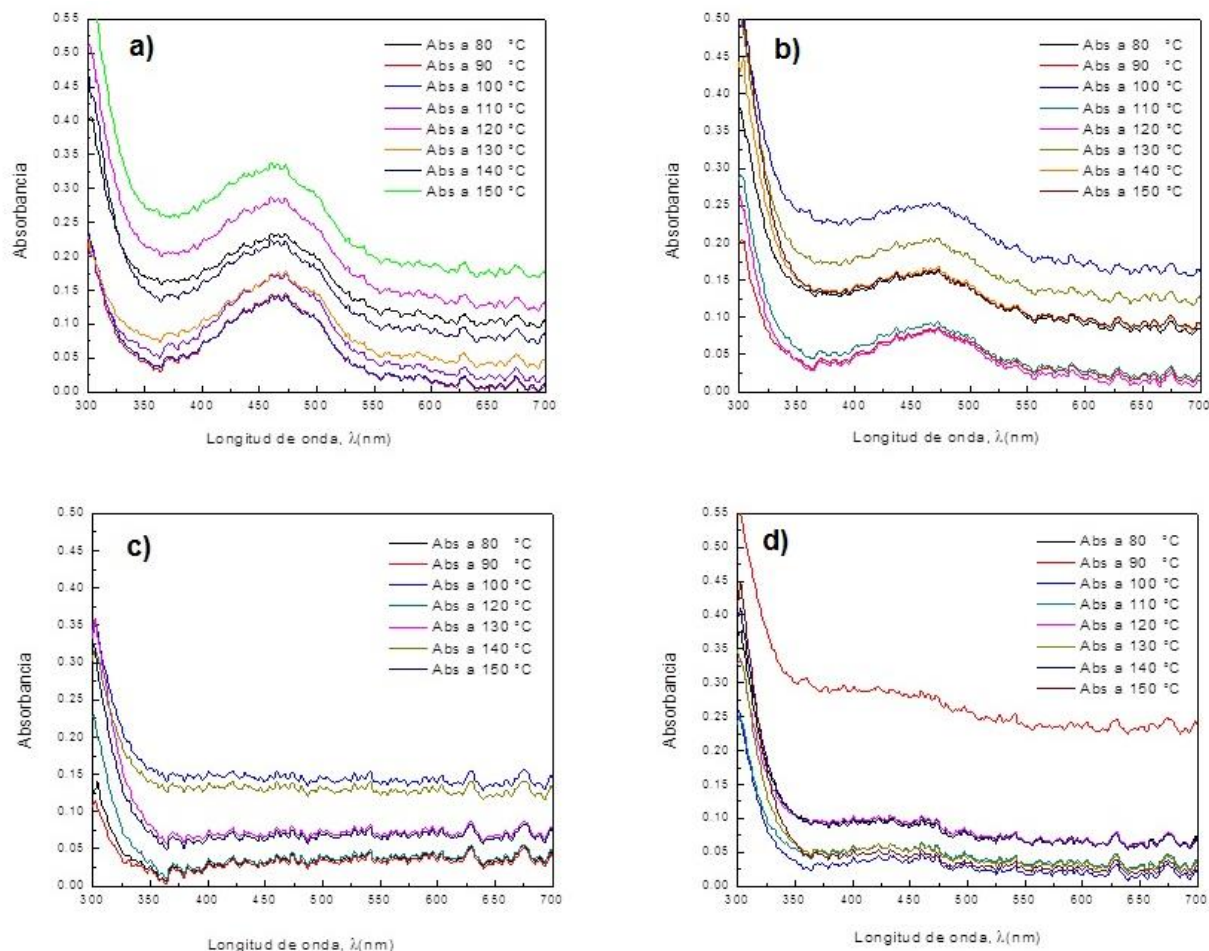


Figura 3. Absorbancia del compuesto OIC con diferentes solventes a un tratamiento térmico: a) Cloroformo, b) Diclorometano, c) Metanol, d) THF.

Para la gráfica que se muestra en la figura 3-b del compuesto OIC utilizando diclorometano como solvente nuevamente observamos que la longitud de absorción máxima correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ no se desplaza a longitudes de ondas cortas o largas, este valor permanece constante ubicado en 471 nm. En este caso el valor máximo de absorción se alcanza cuando se realiza un tratamiento térmico de 100 °C. Está reportado en la literatura que las propiedades ópticas o eléctricas de los compuestos pueden mejorar al realizar el tratamiento térmico a cierta temperatura, pero si se busca seguir mejorando dichos parámetros y se decide incrementar la temperatura del tratamiento esto puede tener el

efecto contrario. En este caso se observó tal comportamiento. Lo observado en la figura 3-c para los espectros del compuesto disuelto en metanol es que no se distingue claramente un pico máximo. Sin embargo, el efecto del tratamiento térmico sí es posible verificar. El porcentaje máximo en este caso se observa para la temperatura de 100 °C. Este es un ejemplo clave del porque realizar estudios con diferentes disolventes, pues la conformación final del compuesto será diferente y por lo tanto sus propiedades ópticas ya que para este caso no se observa claramente una absorción máxima. Finalmente se muestran los tratamientos térmicos para las películas formadas con el solvente THF (figura 3-d). En este caso se observa una influencia clara de la temperatura en el porcentaje máximo de absorción correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$. Las condiciones mejoran al calentar a 90 °C y para las subsecuentes hay un decremento en el valor de absorción y prácticamente el espectro no sufre grandes cambios.

4. CONCLUSIONES

La síntesis y caracterización del compuesto OIC servirá como referencia de los compuestos OIC-B (con terminales del tipo Biphenyl-4-carboxaldehyde) y OIC-I (con terminales del tipo Indole-3-carboxaldehyde) para ver el efecto de los grupos terminales propuestos, esperando que mejoren sus propiedades ópticas, eléctricas y térmicas.

Los tratamientos térmicos pueden mejorar la cristalinidad de las películas delgadas y con esto se observó que el porcentaje de absorción incrementa a diferentes temperaturas para cada película delgada con diferentes solventes, sin embargo, no se observa que el máximo de absorbancia se desplace a longitudes de onda largas o cortas, tampoco se observa que la banda de absorción incremente. La temperatura en la que mejoró la absorción es de 150 °C para el cloroformo, 100 °C para el diclorometano, 100 °C para el metanol y por último 90 °C para el THF. Se puede atribuir la mejora de la absorción de las películas únicamente al cambio de concentración debido a la evaporación del solvente y a una posible nueva conformación molecular ya que no se tiene evidencia de un cambio estructural en la película delgada por técnicas como AFM para comprobar tal cambio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky: *Electrocromism: Fundamentals and applications*, VCH, Weinheim, 1995.
- [2]. M. Berggren, G. Gustafsson, O. Inganäs, M. R. Andersson, O. Wennerström y T. Hjertberg: Thermal control of near-infrared and visible electroluminescence in alkyl-phenyl substituted polythiophenes, *Appl. Phys. Lett.*, 1994, vol. 65, 1489.
- [3]. A. I. Martínez Pérez: *Mecanosíntesis y síntesis convencional de nuevos sistemas conjugados de tipo oligofenileniminas y estudios de sus propiedades para su potencial aplicación en la optoelectrónica*, Tesis doctoral, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México 2012.
- [4]. P. Javier y T. F. Otero: *An. Quím.*, 2007, vol. 103(4), pp. 28-34.
- [5]. G. Mircea y N. C. Antonoia: *European Polymer Journal*, 2005, vol. 41, pp. 1079-1089.

I.8-CARACTERIZACIÓN DE UN MINERAL PROVENIENTE DE LA MINA CONCORDIA, ZIMAPÁN, HIDALGO

A. M. Teja-Ruiz^{a*}, J.C. Juárez-Tapia^a, L. Hernández-Cruz^a, M. Reyes-Pérez^a, M. Perez-Labra^a, E. G. Palacios^b.

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, Adolfo López Mateos. Ciudad de México. jcuarez@uaeh.edu.mx

* Autor de correspondencia: ice9791@gmail.com

RESUMEN

El presente estudio muestra la caracterización química y mineralógica de un mineral tipo sulfuro proveniente de la mina de Concordia localizada en el estado de Hidalgo, México. El análisis químico realizado mediante Espectrofotometría de Emisión de Plasma por Inducción Acoplada (ICP) a las muestras acotadas a diferentes tamaños de partícula reportó al Zn (1.81%) y Fe (2.36%) como los elementos metálicos mayoritarios en el mineral, así como la presencia de Mo (0.01%), Sb (0.05%), Cu (0.15%), Pb (0.78%), Ag (0.01%) y W (0.04%). Los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X (DRX) determinaron que la matriz mineralógica de las partículas corresponde a las especies Wollastonita (CaSiO_3) y Ortoclase (AlKSi_3O_8). Se identificó la presencia de abundantes sulfuros de hierro como Mackinawita (FeS) y Magnetita (Fe_3O_4), cuya composición fue corroborada mediante análisis puntuales y mapeos realizados por Microscopía Electrónica de Barrido - Microanálisis por Dispersión de Energías (MEB-EDS).

Palabras Clave: Caracterización, mineral, sulfuro, wollastonita, hierro.

ABSTRACT

This study shows the chemical and mineralogical characterization of a sulphide ore collected at La Concordia mine located in the state of Hidalgo, Mexico. The chemical analysis by Inductively Coupled Plasma Spectroscopy (ICP), for particules of different mesh sizes, reported to Zn (1.81%) and Fe (2.36%) as the metallic elements in higher quantity, and the presence of Mo (0.01%), Sb (0.05%), Cu (0.15%), Pb (0.78%), Ag (0.01%) and W (0.04%). The results obtained by X-ray diffraction (XRD) determined that the mineralogical matrix of the particles corresponds to species Wollastonite (CaSiO_3) and Orthoclase (AlKSi_3O_8). The presence of abundant iron sulphides as Mackinawite (FeS) and Magnetite (Fe_3O_4) was identified, whose composition was corroborated by punctual analysis and mapping performed by Scanning Electron Microscopy - Energy Dispersive Microanalysis (SEM-EDS).

Keywords: Characterization, ore, sulfur, wollastonite, iron.

1. INTRODUCCIÓN

En el distrito minero de Zimapán, se han extraído ampliamente minerales de Pb, Zn y Ag desde hace aproximadamente 400 años. La producción y uso de estos metales de interés tienen un impacto económico y social que ha sostenido el progreso de esta región. En México los yacimientos económicos se encuentran distribuidos bajo un patrón de franjas metálicas conocidas como provincias metalogénicas que se caracterizan por asociaciones mineralógicas caracterizadas, en gran parte del país, como Cu- Mo y Zn-Pb- Ag(Cu) [1].

Los depósitos de mineral de tipo skarn se desarrollan exclusivamente en el contacto entre una secuencia de cuerpos de carbonato y cuarzo-monzonita. Los cuerpos de mineral incluyen sulfuros masivos de metal base, arsenopirita y otros de menor importancia portadores de fases minerales de As [2]. Este tipo de depósitos suelen ser abundantes en especies no metálicas como la epidota, clorita, cuarzo, feldespato potásico, fluorita y calcita [3,4].

Los yacimientos que se encuentran en territorio hidalguense muestran en su mayoría una zonificación vertical definida por la siguiente distribución de minerales: en la parte inferior de la estructura se presentan sulfuros de Fe-Cu los cuales son las especies metálicas dominantes; la zona intermedia se caracteriza por la presencia de abundantes sulfuros de Zn-Pb y la zona media-alta es abundante en sulfoantimoniuros de Ag y minerales de fluorita; mientras que la zona superior es principalmente carente de sulfuros y compuesta por fluorita y calcita. El cuarzo se encuentra extendido en todas las zonas y es el mineral de ganga dominante en la zona [5,2]. En lo que refiere para este estudio se seleccionó minerales provenientes del distrito minero de Zimapán donde los minerales metálicos son abundantes y complejos, presentando elementos como el As, Sb, Se, Zn, Cu, Pb, Cd, Bi y Mn, los cuales destacan por sus concentraciones. La mineralización es muy variada y está constituida por: Pirita (FeS_2), esfalerita (ZnS), galena (PbS), calcopirita (CuFeS_2), calcocita y covelita (Cu_2S , CuS), argentita y acantita (Ag_2S) y sulfosales: polibasita ($9\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$), estefanita ($5\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$), miargirita ($\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$), pirargirita ($3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$), proustita ($3\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Sb}_2\text{S}_3$) y stenbergita ($\text{Ag}_2\text{S}\cdot\text{Fe}_4\text{S}_5$) [6].

Las características químicas y geológicas de una mena, así como las diferencias microestructurales de las especies que las conforman, condicionan el fundamento de los procesos de extracción a utilizar para su aprovechamiento. Por esta razón, la eficiencia y control en los procesos metalúrgicos exige el uso de técnicas de caracterización complementarias que permita el análisis químico y mineralógico de las muestras representativas [7]. En este trabajo se realizó la caracterización química y mineralógica de un mineral procedente de la Mina Concordia en el distrito minero de Zimapán, Hidalgo, México, con el fin de conocer los aspectos de su composición que podrían afectar la propuesta de recuperación de metales de interés.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El mineral recolectado en campo fue pulverizado en el rango de <25 a 149 micras y homogenizado hasta obtener una muestra representativa de 500 g. El análisis químico se realizó por triplicado usando 1 g de mineral digestado con 25 mL agua regia (3 partes de HCl por 1 parte HNO_3) y se calentó hasta lograr la mayor disolución de los sólidos, posteriormente se añadieron 10 mL más de agua regia, el insoluble se filtró y la solución restante se aforó a 0,1 L. La identificación y cuantificación de los elementos presentes en las muestras minerales acotadas a diferentes diámetros de partícula se realizó por Espectroscopía de Emisión de Plasma por Inducción Acoplada (ICP) usando un espectrómetro Perkin Elmer 8300.

Los polvos minerales se montaron en probetas de resina epóxica con la finalidad de reconocer la morfología de las partículas y la distribución elemental en el mineral. Así como también, identificar las especies minerales presentes mediante el uso de las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido - Microanálisis por dispersión de energía (MEB-EDS) y Difracción de Rayos X (XRD). El equipo utilizado para el estudio mineralógico fue el siguiente: difractómetro de rayos X marca INEL EQUINOX 2000, con una radiación Cu-K α 1 de 1,540598, operando a 30 mA y 20 KV, 220 V y una resolución de 0.095 Full Width at Half Maximum (FWHM); y un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6701F a 25 KV y una profundidad de campo de 16,5 mm a diferentes aumentos con electrones secundarios.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la muestra mineral mediante los cuales se logró la identificación cualitativa y cuantitativa de la distribución elemental y las especies existentes en los polvos.

3.1 Espectroscopía de emisión de plasma por inducción acoplada (ICP)

El análisis por ICP se realizó para las muestras minerales correspondientes a diferentes tamaños de partícula acotadas en el rango de <25 a 149 micras. Se observó una concentración homogénea de los elementos Zn, S, Fe, Pb, Cu, Mn, Mo, Sb, Ag y W, siendo los primeros tres elementos los más abundantes en el mineral como lo muestra la figura 1. Dichas concentraciones corresponden a estratificaciones verticales típicas de la zona donde se encuentran depósitos ricos en calcopirita y galena-esfalerita [8].

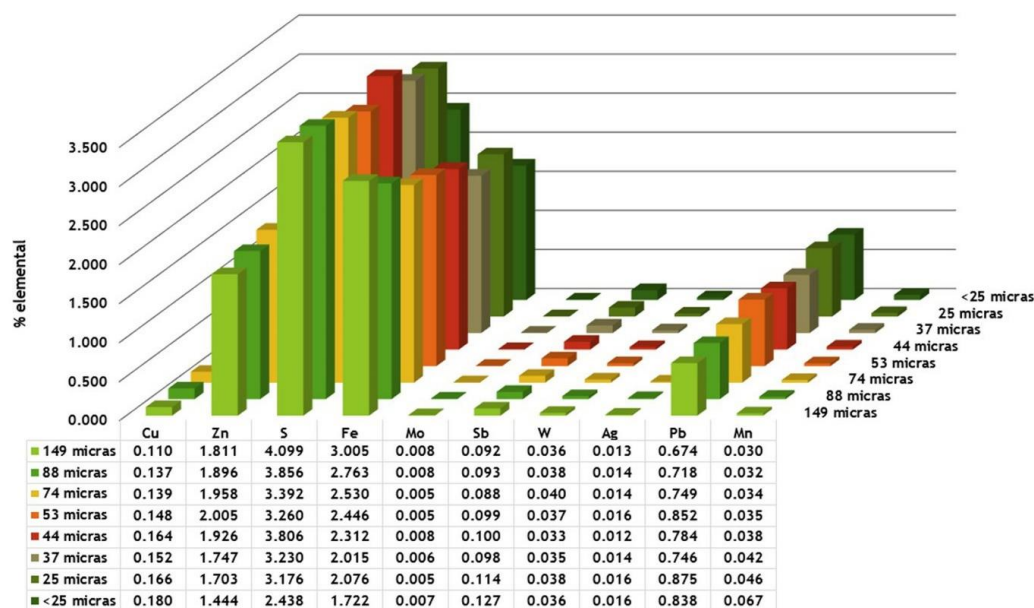


Figura 1. Composición química en porcentaje de la muestra mineral de la mina Concordia a diferentes tamaños de partícula.

El porcentaje elemental promedio que se muestra en la tabla 1 reporta un contenido 0.01 % de plata y 0.04 % de W lo que corresponde a 100 g ton^{-1} y 380 g ton^{-1} , respectivamente, por lo que este mineral representa una fuente viable para la recuperación de metales de importante interés económico.

Tabla 1. Porcentaje elemental promedio contenido en las muestras minerales de la mina Concordia.

Elemento	Cu	Zn	S	Fe	Mo	Sb	W	Ag	Pb	Mn
Porcentaje promedio (%)	0.15	1.81	3.41	2.36	0.01	0.05	0.04	0.01	0.78	0.04

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido - Microanálisis por dispersión de energía (MEB-EDS)

En la figura 2 se observa el mapeo realizado a partículas finas de la muestra mineral donde se identificaron los elementos Si, K, Mg, Ca, Al, S, O y Fe. La presencia de grandes cantidades de Si, Ca, K y Al distribuidas de manera uniforme en el mineral indican la presencia de silicatos y feldespatos dentro de las partículas no metálicas características de un yacimiento cálcico [9].

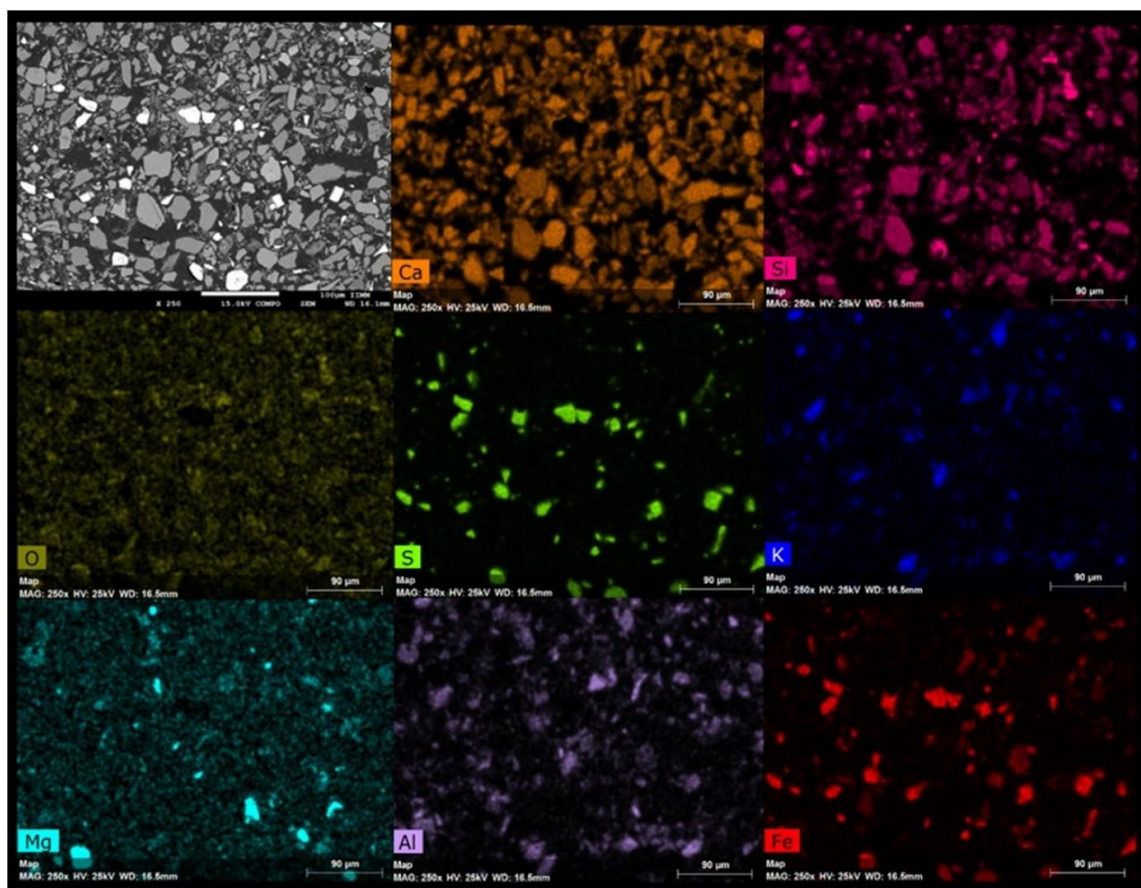


Figura 2. Mapeo realizado a las partículas del mineral, obtenido a 250X.

La figura 3 obtenida mediante electrones secundarios muestra una morfología irregular que corresponde a formas semiesféricas y poligonales con ángulos rectos. En base a los mapeos realizados

se identificó una fuerte relación entre S y Fe, lo que confirma la presencia de sulfuros de hierro, identificadas por tonalidades amarillas en la figura 3.d. Dichos sulfuros metálicos también se identificaron mediante el contraste de grises, que revela a las partículas claras como partículas metálicas.

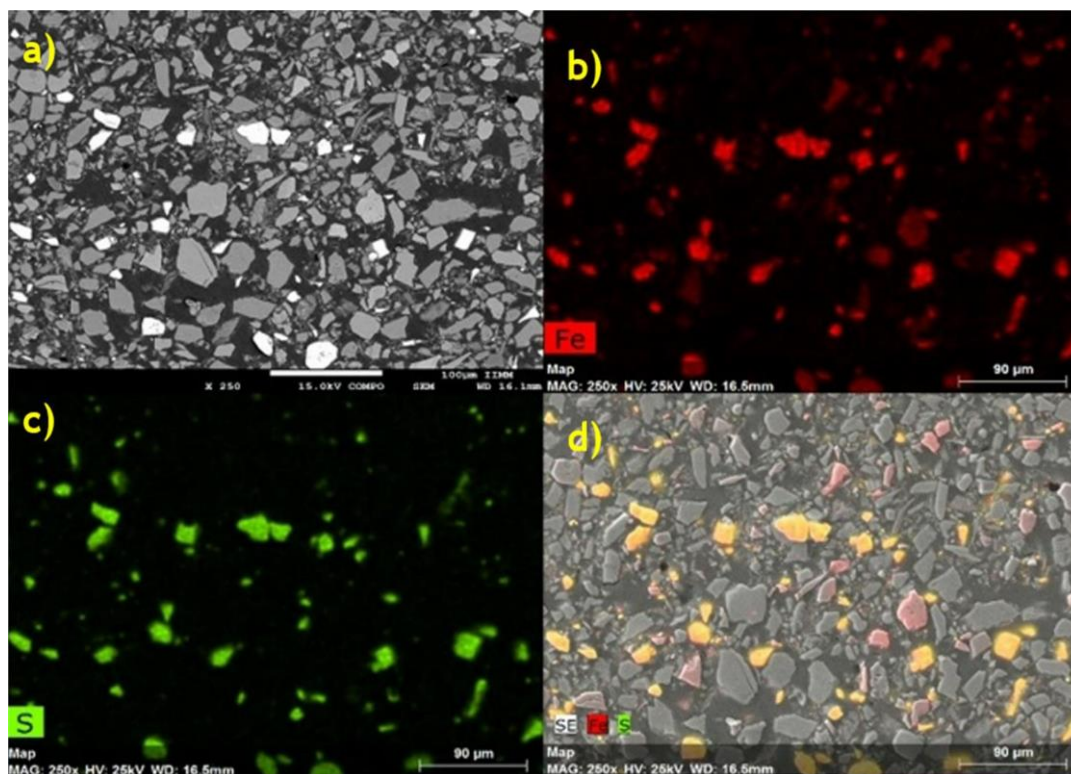


Figura 3. a) Micrografía obtenida por electrones secundarios de la muestra mineral. b) Distribución de hierro en las partículas minerales. c) Distribución de azufre en las partículas del mineral. d) Correlación del mapeo realizado a partículas metálicas.

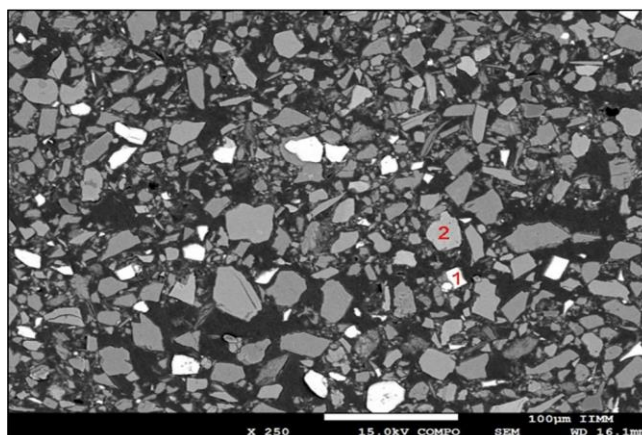


Figura 4. Análisis puntual realizado a partículas finas del mineral de la mina Concordia.

Mediante el contraste de grises se identificaron partículas metálicas y no metálicas como se observa en figura 4. El análisis puntual realizado a las partículas finas de tonalidad clara reportó una composición

metálica asociada a sulfuros de hierro (figura 5.a), además de presentar el hábito cristalino típico de la pirita. El análisis de dispersión de energía realizado sobre la partícula de tonalidad oscura indica la presencia de Ca, Al, Si, Fe y O (figura 5.b), lo que sugiere la existencia de andradita y wollastonita en el mineral [10].

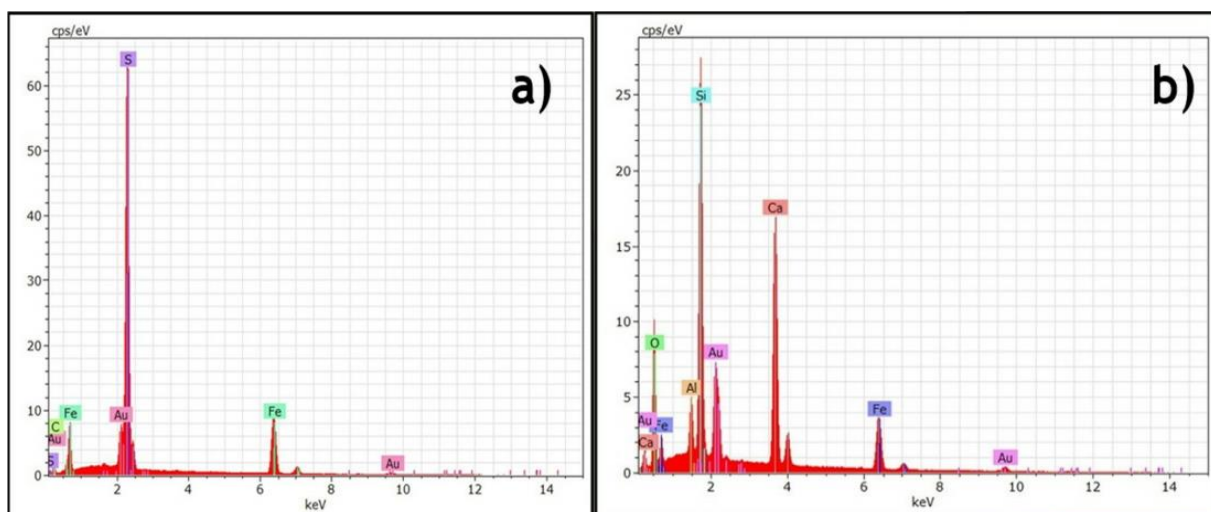


Figura 5. a) Análisis de dispersión de energía realizado a partículas metálicas. b) Análisis de dispersión de energía realizado a partículas no metálicas.

3.3 Difracción de rayos X (DRX)

Se realizó una separación manual de las partículas del mineral por tonalidades. El análisis mineralógico realizado a través de esta técnica nos permitió determinar a la wollastonita (CaSiO_3) [PDF: 96-901-1453] como la matriz del mineral en todas las partículas de tonalidad blanca (figura 6), además de la presencia de tungstenita (WS_2) [PDF: 96-900-9146] y mackinawita (FeS) [PDF: 96-901-1801].

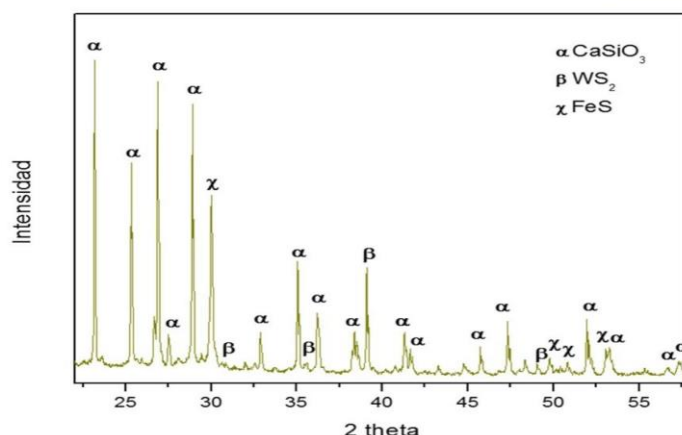


Figura 6. Difractograma de rayos X de las partículas blanca de la muestra mineral.

En el análisis realizado a partículas de tonalidad grisácea (figura 7) se identificó como matriz mineralógica a la especie ortoclasa (AlKSi_3O_8) [PDF: 96-900-0163] y la presencia de algunas fases

minerales menores como magnetita (Fe_3O_4) [PDF: 96-900-5814], cuarzo (SiO_2) [PDF: 96-901-3322] y covelita (CuS) [PDF: 96-900-8370].

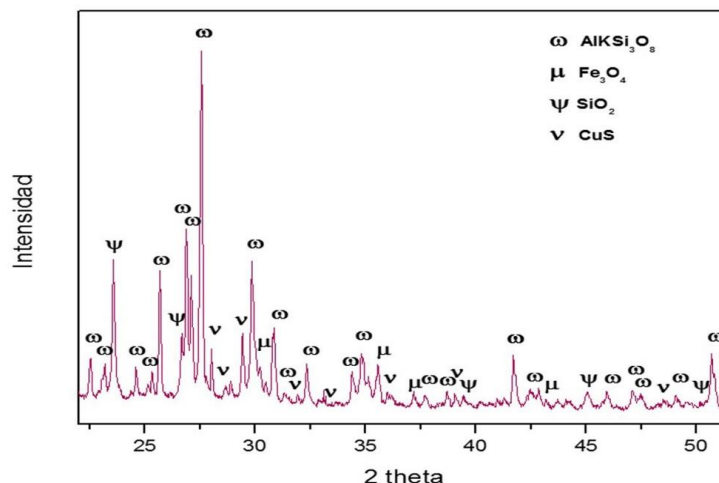


Figura 7. Difractograma de rayos X de las partículas grisáceas de la muestra mineral.

4. CONCLUSIONES

La relación entre los elementos que se presentan en el mapeo realizado por MEB, así como los análisis puntuales realizados a las partículas metálicas y el análisis químico elemental, permitieron confirmar la presencia de abundantes sulfuros de hierro identificados a través de la técnica de DRX como mackinawita (FeS) y magnetita (Fe_3O_4). La composición elemental de las especies wollastonita (CaSiO_3) y ortoclasa (AlKSi_3O_8) que fueron determinadas como fases ganga mayoritarias, también corroboradas por MEB.

La distribución de los elementos se presenta de manera homogénea en los tamaños de partícula acotados entre <25 a 149 micras. La considerable concentración de Sb sugiere la formación de sulfosales relacionadas con la presencia de Ag, sulfosales típicas de los yacimientos de Zimapán. La abundante cantidad de wollastonita (CaSiO_3) en el mineral, así como la concentración de elementos como Mo y W, permiten considerar la explotación y recuperación del mineral como un proceso viable.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. P.E. Damon, M. Shafiqullah and K.F. Clark: Rev. Inst. de Geol., 1981, vol. 5, pp. 233-238.
- [2]. C.G. Villaseñor, E. Peterson, S. Avedaño, A. Gómez-Caballero, J. Sousa and M. Reyes-Salas: Actas INAGEQ, 1996, vol. 12, pp. 124– 129.
- [3]. F.S. Simmons and V.E. Mapes: Geological Survey, Professional Paper, 1956, vol. 284, pp. 128.
- [4]. C.V. Gonzalez and M.L. Jaimes: Univ. Nal. Auto. de Mexico, 1986, vol. 3, pp. 82.
- [5]. C.G. Villaseñor, C. Gomez, S. Avedaño, M. Reyes-Salas and V. Islas- Cortéz: Actas INAGEQ, 1995, vol. 9, pp. 123– 127.
- [6]. R.T. Moreno, M.G. Monroy and E.P. Castañeda: Revista de Geología de America Central, 2009, vol. 41, pp.79-98.
- [7]. A. Ballester, L. Verdeja and J. Sancho: Metalurgia Extractiva Vol. II Procesos de Obtención, 2nd ed., Síntesis, España, 2013, pp. 60-74.

- [8]. E. González-Partida, A. Carrillo-Chavez, G. Levresse, J. Tritlla and A. Camprubí; Ore Geology Reviews, 2003, vol. 23, pp. 91–96.
- [9]. L.D. Meinert, D. Groves, R. Keays and R. Ramsay: Economic Geology, 1989, Vol. 6, p. 537-552.
- [10]. M.A. Armienta, G. Villaseñor, R. Rodriguez, L.K. Ongley and H. Mango: Environ. Geology, 2001, vol. 40, pp. 571-581.

TÓPICO II: METALURGIA EXTRACTIVA

II.1-OXIDACIÓN SUPERFICIAL DEL ZnS DURANTE LA MOLIENDA

Geovany Hernández M.^a, Martín Reyes P.^{a*}, Elia Palacios B.^b, Ramiro Escudero G.^c, Miguel Pérez L.^a, Francisco Raúl Barrientos H.^a, & Laura Angeles Palazuelos^a

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Abasolo 600, Col. Centro, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad profesional, Adolfo López Mateos. C.P. 07738, México, D.F.

^c Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

* Autor de correspondencia: mreyes@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Se estudió, mediante mediciones de potencial zeta y análisis por FTIR la oxidación y modificación superficial de mineral de esfalerita conteniendo hierro, durante la molienda autógena en molino inerte (fabricado de nylamid), esto en función del pH de reacción y de las condiciones químicas del medio acuoso. Los resultados experimentales muestran que las partículas de esfalerita son modificadas superficialmente durante la molienda en húmedo, debido a la oxidación del zinc y el azufre superficial del mineral formando: oxi-hidróxido de hierro, oxi-hidróxido sulfato de hierro y complejos sulfato coordinados con hierro de manera mono o bidentado respectivamente, especies determinadas mediante FTIR. No obstante, la ausencia del contacto con superficies de hierro (medios de acero de molienda) la esfalerita tiende fuertemente a oxidarse. Las partículas de esfalerita obtenidas a diferentes tiempos de molienda y pH, generalmente presentan valores de potencial zeta positivo, sin embargo, para algunos tiempos de molienda y valores de pH, invierten su magnitud y polaridad, mientras que, a un valor de pH ácido el potencial zeta de la esfalerita presenta valores negativos.

Palabras Clave: Oxidación, modificación, esfalerita, molienda autógena, FTIR.

ABSTRACT

Was studied by measurements of zeta potential and analysis by FTIR oxidation and surface modification ore sphalerite containing iron during autogenous grinding in inert mill (manufactured nylamid), this as function on the reaction pH and chemical conditions of the aqueous medium. Experimental results show that particles sphalerite are surface modified during wet grinding, due to the oxidation of zinc and the presence of surface sulfur mineral forming: oxy-hydroxide iron oxy-hydroxide and complex sulfate coordinated with iron in a mono or bidentate manner respectively, determined by infrared spectroscopy, Fourier transform (FTIR) species. Notwithstanding the absence of contact surfaces of iron (steel grinding media) sphalerite strongly tends to oxidize. Particles sphalerite obtained at different milling times and pH, generally have zeta potential values (PTZ)

positive, however for some milling times and pH values, reverse their magnitude and polarity, while at acid pH zeta potential of sphalerite presents negative values.

Keywords. Oxidation, modification, sphalerite, grinding autogen, FTIR.

1. INTRODUCCIÓN

La reactividad superficial de los sulfuros en ambientes acuosos y de molienda con medios de acero ha sido objeto de numerosos estudios [1, 2, 3]. Indicando que la modificación superficial del mineral, se da por efecto de la adsorción indiscriminada de hidróxidos de hierro sólidos generados de la asociación de iones hierro e iones OH^- , provenientes de la propia descomposición superficial del mineral, así como de los medios de acero de molienda presentes durante el procesamiento de minerales [4, 5, 6]. Sin embargo, la oxidación y modificación superficial de esfalerita durante la molienda autógena es un tema escasamente estudiado.

La presencia de especies sólidas y acuosas de hierro férrico y ferroso en las pulpas minerales proviene además, de otros sulfuros portadores de hierro y de la propia corrosión de los medios de acero de molienda. Durante el proceso de oxidación del mineral, se oxida principalmente al azufre y no al Fe^{2+} del mineral; sin embargo, por efecto de las condiciones oxidantes del medio acuoso el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} , este ion férrico se hidroliza y permite la aparición de especies sólidas de hierro férrico (oxi hidróxidos, hidróxidos e hidroxí sulfatos de hierro III) [6].

La energía involucrada durante el proceso de molienda es otro factor relevante y que altera significativamente la superficie de los sulfuros minerales, recientemente se ha demostrado la alteración las propiedades fisicoquímicas de la pulpa de mineral durante la molienda, esto, debido a un proceso de activación mecánica [4, 7, 8], causado por los mecanismos de fractura, impacto, fricción y abrasión entre las partículas minerales, el molino y los medios de molienda de acero.

En lo que respecta a los procesos de molienda autógena (sin medios de acero, los medios de molienda lo conforman minerales y rocas de mayor tamaño) donde la energía aplicada procede principalmente bajo un mecanismo de abrasión [9]. En la molienda autógena, los minerales sulfurosos se rompen a lo largo del límite de grano asegurando una completa liberación y distribución de tamaños de partícula homogénea [10].

Es sabido, que la presencia de especies hierro, sólidas y acuosas durante la molienda en molino y con medios de acero es inevitable debido a la oxidación liberación de átomos de zinc, hierro y azufre del mineral, así como hierro Fe^{2+} de los medios de molienda; sin embargo, no se tiene conocimiento respecto al estado superficial de las partículas de mineral de esfalerita obtenidas de una molienda autógena en molino inerte. Así también se desconoce su comportamiento electrocinético y la naturaleza química estructural de las fases sólidas de hierro meta estables y no estequiométricas, formadas sobre la superficie del mineral de esfalerita.

Por tal razón, en el presente trabajo de investigación se estudia la naturaleza superficial química de mineral de esfalerita mediante análisis por FTIR y por medio de la técnica electrocinética de potencial zeta de las partículas obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte, llevada a cabo en un amplio rango de pH y tiempos de molienda.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con la finalidad de evaluar la oxidación y modificación de la superficie del mineral de esfalerita durante la molienda, en ausencia de medios de molienda de acero, se llevó a cabo la molienda autógena (MA) de esfalerita, usando como medios de molienda secciones de esfalerita relativamente de mayor tamaño, en un molino inerte, fabricado de nylamid de volumen de 1 L, el cual se selló durante la molienda. En general, para estas pruebas se usaron 200 g de mineral de esfalerita con d_{80} 1.27 cm y 200 g de partículas $d_{80} = 0.23$ cm y 0.25 L de agua. Cabe mencionar que no se pretende simular en sí el proceso de molienda si no solo estudiar el efecto del tipo de molienda en la superficie de las partículas minerales.

La tabla 1 muestra la composición química del mineral utilizado. La oxidación y modificación superficial de esfalerita en la molienda se evaluó en un amplio rango de pH inicial: 5, 7, 9, 11, 12, 13, $[H^+]$ se determinó por medio de titulaciones con solución de NaOH 1 molar, y se emplearon cuatro diferentes tiempos de molienda: 5, 15, 30 y 45 minutos, permitiendo variar el pH durante todo el transcurso de la molienda.

Tabla 1. Composición química del mineral de esfalerita.

Mineral	Composición Elemental (% w/w)							
	Zn	S	Fe	Pb	Cu	Ca	Na	Si
Esfalerita	42.24	23.26	34.1	0.010	0.004	0.003	0.001	0.371
Otros elementos 0.011 (% w/w)								

La molienda autógena del mineral de esfalerita en molino inerte, se llevó a cabo bajo el siguiente procedimiento experimental: El molino, conteniendo el mineral de esfalerita y la solución al pH deseado se selló y colocó en una serie de rodillos giratorios, para llevar a cabo el descenso en cascada de las partículas de esfalerita más gruesas sobre el mineral de menor tamaño y así efectuar el proceso de disminución del tamaño de partícula. Al concluir el primer tiempo de molienda, se retiró del molino el volumen total de la pulpa (mineral + agua), para cada tiempo de molienda y pH de reacción se utilizó agua y mineral de esfalerita fresco. Este procedimiento se repitió para cada tiempo y pH de molienda.

La pulpa mineral muestreada en la molienda, se analizó mediante la medición de las variables fisicoquímicas más importantes que participan durante la reacción de oxidación y modificación superficial de esfalerita tales como; pH, conductividad eléctrica κ ($\mu\text{S}/\text{cm}$), potencial óxido reducción ORP (mV) y concentración de oxígeno disuelto OD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Se analizó además la concentración de zinc, hierro y azufre en la solución después de la molienda, vía espectrometría de plasma por inducción acoplada (ICP). Además, el hierro ferroso en la solución se determinó por volumetría mediante el método descrito en la literatura que consiste en la titulación del Fe^{2+} con permanganato de potasio 0.1 N [11].

La dispersión de partículas de esfalerita contenidas en la pulpa mineral obtenidas en cada tiempo de molienda y para cada valor de pH, se analizó respecto a su valor de potencial zeta ζ (mV), mientras los sólidos obtenidos se examinaron mediante DRX, FTIR y MEB en conjunto con EDS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En algunas plantas metalúrgicas la molienda con medios de acero se ha sustituido por la molienda autógena, con el principal objetivo de disminuir la contaminación de las superficies de las partículas minerales con los productos de oxidación de hierro provenientes de los medios de acero de molienda, además, junto a esto, se ha establecido que la molienda autógena permite mejores grados y altas recuperaciones de las especies deseadas más que la molienda convencional ^[10].

3.1 Físicoquímica de la pulpa de molienda

La muestra de pulpa mineral de esfalerita obtenida en cada tiempo de molienda autógena en molino inerte, se caracterizó respecto a sus propiedades fisicoquímicas más significativas, tal como el pH, conductividad eléctrica (κ) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, potencial oxido reducción (ORP) mV, concentración de oxígeno disuelto OD $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y el potencial zeta PTZ (ζ) mV. Los resultados encontrados muestran que independientemente del contacto galvánico entre los sulfuros minerales y el hierro de los medios de molienda, las características fisicoquímicas de la pulpa durante la molienda autógena se modifican continuamente con el incremento del tiempo de molienda.

La presencia y oxidación del sulfuro de zinc en la molienda, influyen decisivamente en el estado químico final de la pulpa, es decir, el sulfuro mineral no sólo se modifica superficialmente así mismo por el efecto de la molienda, sino también altera las propiedades fisicoquímicas de la pulpa, llegando a afectar el éxito de la siguiente etapa del beneficio del mineral.

Se encontró que el pH de la pulpa obtenida durante la molienda autógena de esfalerita en molino inerte, disminuye progresivamente durante la molienda tal como se observa en la figura 1, excepto, para la solución a pH inicial 5. Los iones OH^- presentes en la solución son rápidamente consumidos y adsorbidos en la superficie del mineral de esfalerita, esta adsorción va acompañada con la transferencia de electrones en la interfase sólido – líquido.

Se tiene que a pH inicial 11, el consumo de iones OH^- es más abundante respecto al resto de valores de pH estudiado quedando al final del tiempo de molienda (45 min) una pulpa con un pH de 10.3. Los iones OH^- de la solución son rápidamente consumidos por la superficie de la esfalerita oxidándola y formando complejos superficiales con el hierro (Fe^{3+}).

Se monitoreo la conductividad eléctrica de la pulpa, y se encontró que esta, incrementa con el tiempo de molienda, para el caso de valores de pH inicial 5, 7 y 9, mientras que para el caso de pH mayor a 11, disminuye, en el primer caso es debido al aumento de la concentración de ion azufre y ion ferroso en solución producto de la oxidación de la esfalerita tal como lo muestra la figura 2, mientras que en el segundo caso no obstante aumenta la concentración de ion ferroso y azufre en la solución tal como se observa en la figura 2.

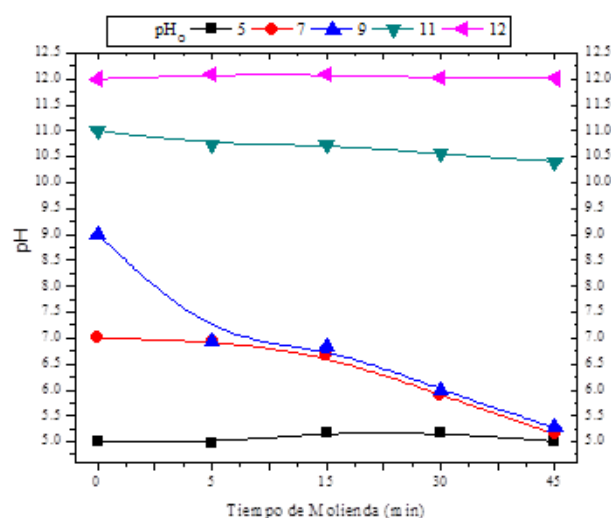


Figura 1. pH Vs. tiempo de molienda de esfalerita en molino inerte.

La disminución de la conductividad eléctrica es causada por el consumo de los iones hidroxilo OH^- los cuales reaccionan con el hierro oxidado formando complejos sólidos y acuosos los cuales pueden llegar a adsorberse a la superficie del mineral de esfalerita, así como permanecer en fase acuosa.

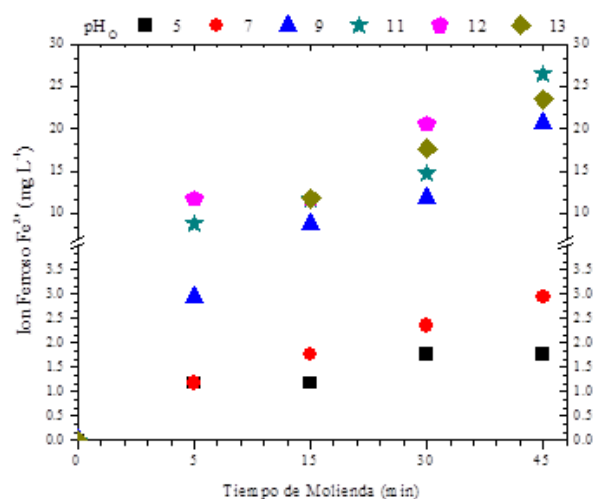


Figura 2. Concentración de ion ferroso Fe^{2+} ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) vs. Tiempo de molienda de esfalerita en molino inerte.

La oxidación de esfalerita, con el avance tiempo de molienda libera zinc, hierro y azufre a la solución, además, la reacción oxidante de la esfalerita produce electrones, mientras la reducción catódica del oxígeno disuelto los capta disminuyendo la concentración de oxígeno disuelto (OD) en solución, tal como se encontró en las mediciones de la concentración del OD en la pulpa mineral (ver figura 3). Junto a esto, la continua transferencia de electrones entre las especies sólidas y acuosas formadas

durante la molienda de esfalerita, conduce a la disminución del valor positivo del potencial de óxido – reducción (ORP).

Se apreció además, que el valor positivo del ORP disminuye durante la titulación del pH inicial, así se tiene un valor de ORP menos positivo con el incremento del pH. Excepto para la pulpa de molienda obtenida a pH inicial de 9, la figura 4 presenta la variación del ORP de la pulpa obtenida en la molienda autógena de esfalerita en molino inerte para los valores de pH inicial de 5 a 12.

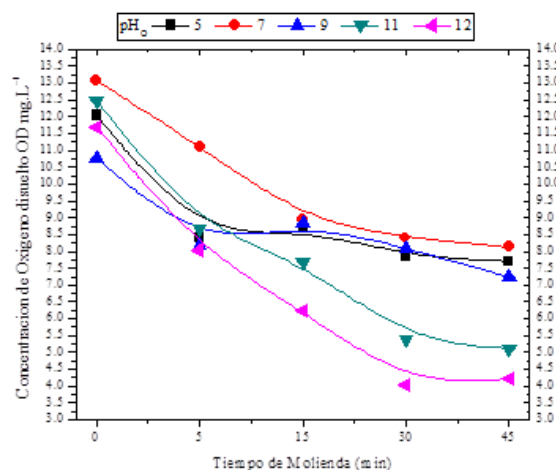


Figura 3. Oxígeno disuelto ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) Vs. Tiempo de molienda, molino inerte.

Las partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte, se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, la figura 5 Muestra las micrografías de las partículas de esfalerita obtenidas a pH 9 y 15 min de molienda.

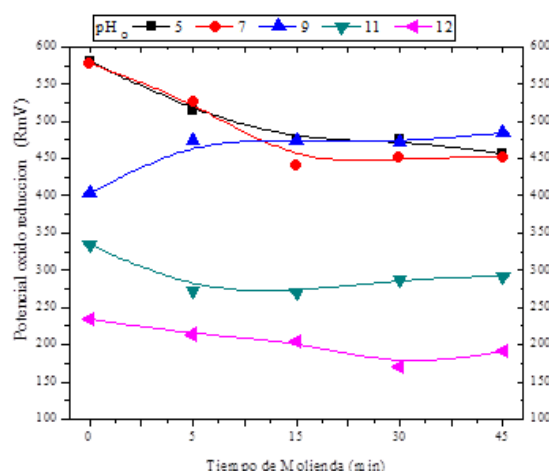
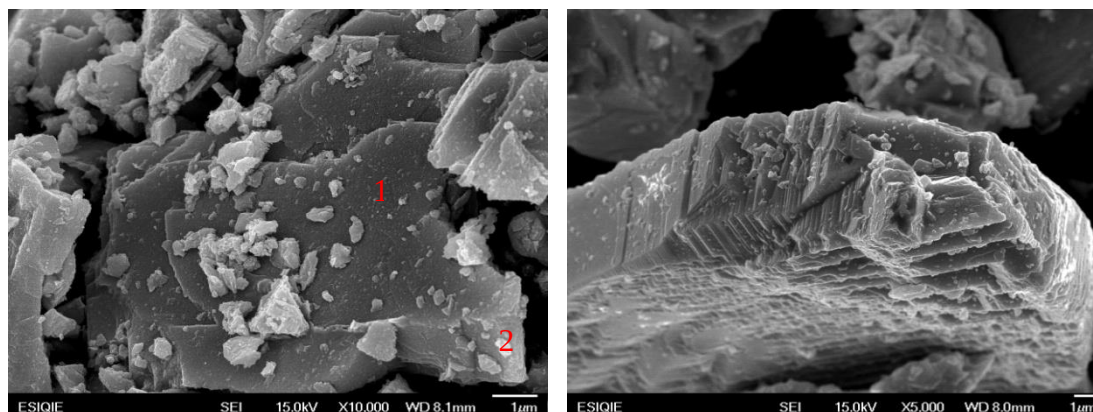


Figura 4. Potencial óxido reducción (RmV) vs. Tiempo de molienda, molino inerte.



PUNTO 1 (%w/w) azufre 26.05; hierro 28.22; zinc 45.73
PUNTO 2 (%w/w) oxígeno 2.31; azufre 25.34; hierro 39.86; zinc 32.49

Figura 5. Micrografías de partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9 y 15 min de molienda.

Estas micrografías muestran no sólo la presencia de los productos de oxidación de hierro, adsorbidos a la superficie, sino además la alteración superficial de la esfalerita (figura derecha) por efecto de la oxidación (liberación de zinc, hierro y azufre a la solución). El cambio en el estado superficial de las partículas de esfalerita a pH inicial 9 y 15 min de molienda, además, repercute directamente en la inversión del valor y la magnitud del potencial zeta de las partículas de esfalerita, tal como lo muestra la figura 6, la cual presenta el comportamiento del potencial zeta (ζ) mV en función del pH a diversos tiempos de molienda autógena en molino inerte. De la figura 6 se aprecia además que generalmente el ζ de la esfalerita exhibe valores de ζ positivos, excepto a pH inicial 5 donde en todos los tiempos de molienda las partículas tienen un ζ negativo.

Los análisis por DRX confirmaron la presencia de esfalerita tal como se aprecia en la figura 7; sin embargo, mediante esta técnica no fue posible detectar alguna otra fase presente, por tal razón todas las partículas de esfalerita obtenidas en cada pH inicial y tiempo de molienda, se caracterizaron, mediante FTIR. La figura 8 muestra los espectros de IR de las partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena en molino inerte a pH 9 y tiempos de molienda 5, 15, 30 y 45 min cabe recordar tal como se observó en la figura 6 que a pH 9 y 15 min de molienda el ζ de la esfalerita invierte su valor y magnitud, esto se debe a la oxidación y alteración superficial de las partículas de esfalerita, tal como se mostró anteriormente en los análisis por microscopía.

La inversión de la potencial zeta de las partículas de esfalerita, está relacionado con la disminución de la intensidad de las múltiples bandas de absorción del espectro de IR a 15 minutos de molienda encontradas en la sección espectral correspondiente a los sulfatos, en alrededor de 1030 cm^{-1} , 1109 cm^{-1} , 1179 cm^{-1} y 1239 cm^{-1} , la presencia de cuatro bandas de absorción se caracteriza por un complejo bidentado con el sulfato el cual se coordina principalmente con el hierro.

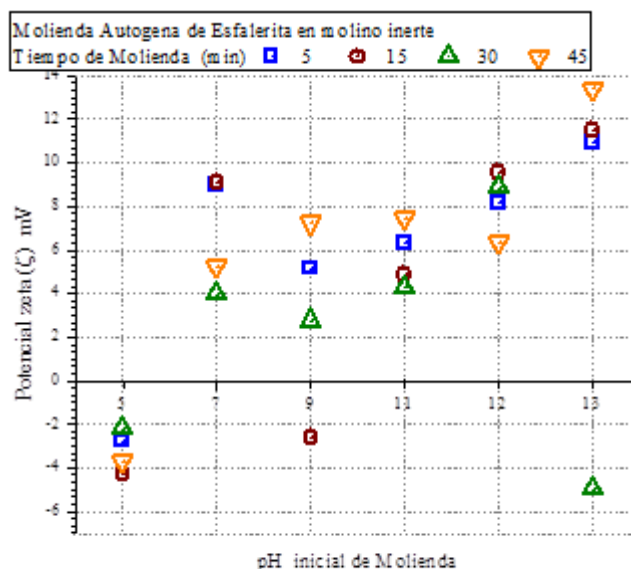


Figura 6. Potencial zeta (ζ) mV vs. pH inicial de molienda para diferentes tiempos de molienda.

La figura 8, además, muestra que sobre la superficie de la esfalerita se encuentra una variedad de fases nucleadas o bien precipitadas. El débil pico de absorción en 477 cm^{-1} se asigna al grupo Fe – O de la especie sólida lepidocrocita $\gamma\text{-FeOOH}$ [12], mientras, la fuerte y ancha banda de absorción en 546 cm^{-1} corresponde al grupo Fe – O, de la akaganeita $\beta\text{-FeOOH}$, además, se observa un fuerte pico de absorción en 696 cm^{-1} del enlace Fe – O, presente en los oxi hidrox sulfatos de hierro [12].

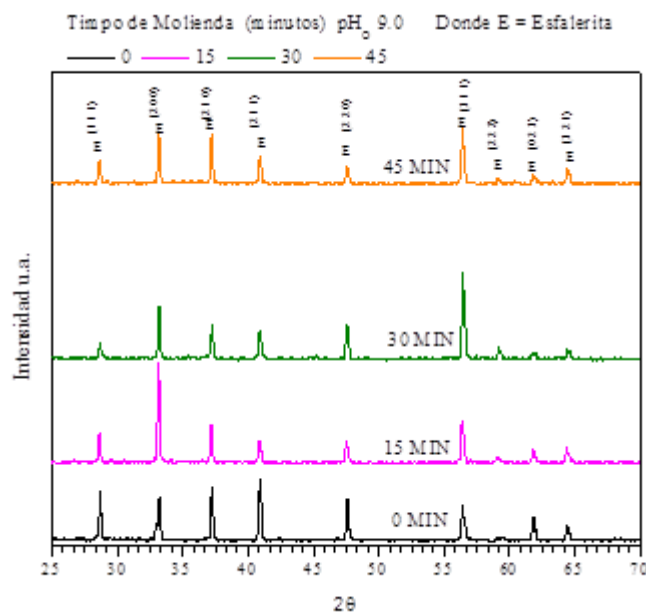


Figura 7. Difracción de rayos x de las partículas de esfalerita obtenidas durante la molienda autógena a pH inicial 9 y durante 5, 15, 30 y 45 minutos.

Por otra parte, la reacción atmosférica del CO_2 con la solución de la pulpa permite la formación de ion bicarbonato, el cual reacciona con la superficie de la esfalerita formando complejos tipo carbonato con bandas de absorción en 1447 cm^{-1} , 1492 cm^{-1} y 1506 cm^{-1} . La escisión de la banda principal de la molécula típica del ion carbonato se caracteriza por un complejo bidentado carboxilato sobre la superficie del mineral de esfalerita. La presencia de especies carbonatadas puede estar influenciada por las paredes del molino inerte fabricado de material polimérico, el cual puede actuar como precursor en la formación de carbonatos provenientes del CO_2 atmosférico.

Este complejo implica la coordinación del carbonato con el hierro en compuestos como la siderita FeCO_3 , identificada con la banda de absorción en 755 cm^{-1} . Por otra parte, la banda de absorción en 834 cm^{-1} , presente sólo en tiempos de 30 y 45 minutos de molienda, se atribuye al modo de vibración del grupo $\text{Fe}-\text{O}$ de la fase goetita $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Inclusive los espectros de IR de la esfalerita obtenidos en la molienda autógena en molino inerte presentan la banda de absorción ν_1 en 914 cm^{-1} del sulfato, anteriormente suprimida, indicando que la simetría del sulfato se ve reducida por su coordinación con cationes^[13, 14].

La banda de absorción en 1380 cm^{-1} muestra la quimisorción del oxígeno al azufre superficial de la esfalerita $\text{S}=\text{O}$, mientras que la banda en 1623 cm^{-1} , indica la presencia de moléculas de agua absorbidas a las partículas de mineral.

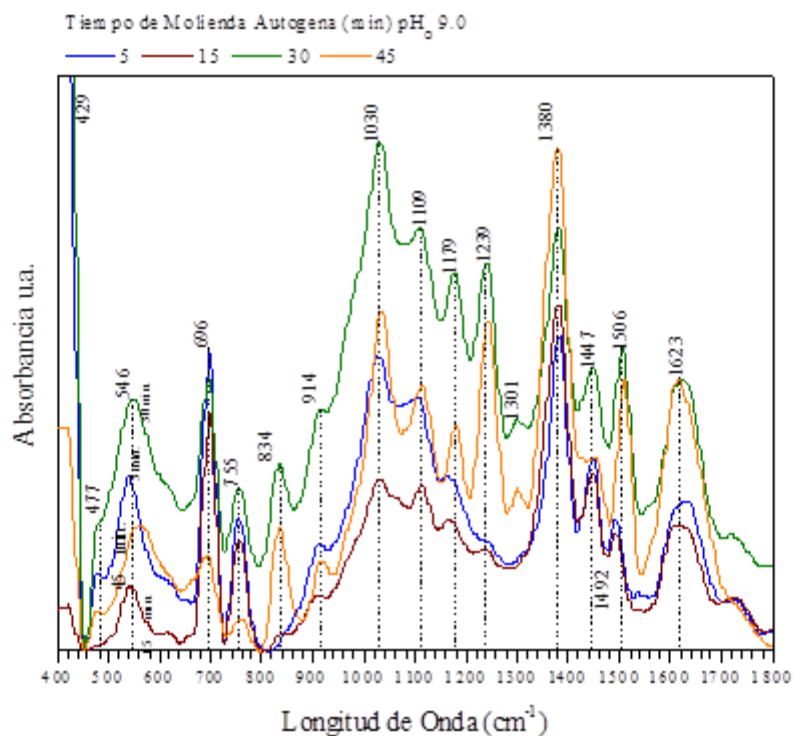


Figura 8. Espectros de infrarrojo (FTIR) de la esfalerita obtenida durante molienda autógena en molino inerte a pH inicial 9.0 con tiempos de 5,15, 30 y 45 minutos.

4. CONCLUSIONES

La reacción oxidante de la esfalerita durante la molienda autógena en molino inerte, altera tanto las propiedades fisicoquímicas de la pulpa como la superficie del mineral, causando incluso en algunos tiempos de molienda la inversión del valor y magnitud del potencial zeta de la esfalerita. La presencia de zinc, hierro y azufre en la solución de la pulpa mineral es consecuencia de la oxidación y liberación de estas especies de la superficie del mineral a la solución de la pulpa. aunque se evita el contacto galvánico durante la molienda, la superficie del mineral de esfalerita se modifica por efecto de la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro del propio mineral, provocando la alteración superficial de las partículas de esfalerita, principalmente por la nucleación y crecimiento de los productos de oxidación de hierro en sitios activos u oxidados, donde se presenta la ruptura de los enlaces superficiales Fe – S y S –S propiciando el crecimiento de oxihidróxidos de hierro como la lepidocrocita γ – FeOOH, oxi hidroxi sulfatos de hierro Fe(OH)SO₄ y complejos de hierro coordinados con el sulfato en forma mono y bidentada, especies identificadas mediante espectroscopía de infrarrojo.

BIBLIOGRAFIA

- [1]. Murphy, R. and D.R. Strongin: Surface Science Reports, 2009, vol. 64(1), pp. 1-45.
- [2]. Schaufuß, A.G., et al.: Surface Science, 1998, vol. 411(3), pp. 321-328.
- [3]. Schaufuß, A.G., et al.: Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1998, vol. 96(1–3) pp. 69-82.
- [4]. Sasaki, K.: Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, vol. 58(21), pp. 4649-4655.
- [5]. Huang, G. and S. Grano: Minerals Engineering, 2005, vol. 18(12), pp. 1152-1163.
- [6]. Peng, Y.G., Stephen: International Journal of Mineral Processing, 2010, vol. 97(1–4) pp. 1-6.
- [7]. Peng, Y. and S. Grano: Electrochimica Acta, 2010. vol. 55(19), pp. 5470-5477.
- [8]. Ye, X., et al: Powder Technology, 2010. vol. 203(2) pp. 133-147.
- [9]. Adam, K., K.A. Natarajan, and I. Iwasaki: International Journal of Mineral Processing, 1984, vol. 12(1–3): p. 39-54.
- [10]. Forssberg, E., S. Sundberg, and Z. Hongxin: Mineral Processing, 1988. vol. 22(1–4) pp. 183-192.
- [11]. Israel, V.A.: Quantitative Chemical Analysis, Longman Scientific and technical, 1989.
- [12]. Michael Descostes, C., Beaucaire, Florence Mercie, Sebastien Savaoy, Joachim Sow and Pierpaolo Zuddas: Bull. Soc. géol. France, 2002 vol. 173(3), pp, 265 - 270.
- [13]. Caldeira, C.L., et al: International Journal of Mineral Processing, 2003, vol. 72(1–4) pp. 373-386.
- [14]. Nakamoto, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd ed. Wiley, New York, 1978.

II.2-LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DEL POLVO GENERADO POR LA MOLIENDA DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS

Mirna Alejandra Mesinas Romero*, Isauro Rivera Landero, María Isabel Reyes Valderrama, Eleazar Salinas Rodríguez, Eduardo Cerecedo Sáenz, Juan Hernández Ávila.

isaurorivera@yahoo.es; isareyv@hotmail.com; salinasr@uaeh.edu.mx; jhdezavila@hotmail.com

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, 42184, Hgo. México

*Autor de correspondencia: me132370@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La lixiviación ácida es el proceso más utilizado para la recuperación de cobre desde minerales oxidados caracterizándose por ser un proceso agresivo con el entorno natural; por lo que en este trabajo se propone el uso del tiosulfato como agente lixivante para el cobre ya que este tiene la característica fundamental de impactar en menor grado sobre el medio ambiente. A fin de determinar el efecto de las variables de concentración de tiosulfato y de temperatura sobre la velocidad de reacción en la lixiviación de cobre proveniente de la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras, se llevó a cabo un estudio preliminar cinético utilizando como medio lixivante el sistema O_2 - $S_2O_3^{2-}$, encontrando que bajo las siguientes condiciones experimentales; $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1 atm$, 5g de muestra, $pH = 10$, 338 K y un tiempo de reacción de 10800 segundos, se obtiene un orden de reacción, $n = 0.18$ y una energía de activación del sistema de $E_a = 24.106 kJ \cdot mol^{-1}$, cuyos resultados nos indican un posible control mixto. También se encontró que bajo las condiciones previamente mencionadas se lixivía hasta un 97.35% de cobre en solución.

Palabras Clave: tiosulfatos, circuitos impresos de computadoras, lixiviación, cobre, energía de activación.

ABSTRACT

The acid leaching is the most used process for recovering copper from oxidized ores, and this is characterized by being an aggressive process with environment; so in this paper the use of thiosulfate as a leaching agent for copper is proposed, because it has the fundamental characteristic of a lesser impact on environment. To determine the effect of concentration of thiosulfate and temperature on the reaction rate in the leaching of copper from milling printed circuit boards of computers, it was conducted a preliminary kinetic study using as leaching medium O_2 - $S_2O_3^{2-}$, determining so that under that the following experimental conditions: $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1atm$, 5g sample, $pH = 10$, 338 K and a reaction time 10800 seconds, we obtained an order of reaction, $n=0.18$ and an energy of activation of $E_a = 24,106 kJ \cdot mol^{-1}$, which indicate a mixed control of reaction. We

also found that under these conditions previously mentioned it was possible is leached up to 97.35% copper in solution.

Keywords: thiosulfates, computer printed circuit boards, leaching, copper, activation energy

1. INTRODUCCIÓN

La recuperación de cobre a partir de placas de circuitos impresos de computadoras es un tema de gran interés económico al ser uno de los metales de mayor abundancia presente en este tipo de desechos [1], [2]; otro factor que hace que la recuperación de cobre a partir de estos residuos sea interesante es su grado de pureza que en muchos casos es superior al encontrado en los minerales [3] [4].

Las placas de circuitos impresos de computadoras, son consideradas la base de la industria electrónica, y son parte esencial de casi todos los productos electrónicos y con el rápido desarrollo de la tecnología y de la sociedad se exige un mayor rendimiento y requisitos en la demanda de estos equipos y dispositivos reemplazándolos cada vez con mayor frecuencia, generándose grandes cantidades de basura electrónica [2].

Por tal motivo, se ha sugerido una revisión desde el punto de vista sustentable de las placas de circuitos impresos de computadoras debido a la presencia casi omnipresente de estas [5], previamente la UNEP [6] realizó múltiples estudios encontrando que la electrónica moderna puede contener hasta 60 diferentes elementos; de los cuales muchos son valiosos, algunos son peligrosos y/o pueden ser ambos, en este contexto la mezcla más compleja de sustancias normalmente está presente en las placas de circuitos impresos de computadoras.

Como tema importante se ha propuesto el reciclaje de las placas de circuitos impresos de computadoras no sólo desde el punto de vista del tratamiento de desechos sino como una oportunidad para recuperar materiales valiosos, ya que la pureza de los metales presentes es hasta 10 veces más alta que la contenida en los minerales [4]; la cantidad de estos asciende a un 8% o más de todos los residuos sólidos urbanos municipales [7] y tomando en cuenta que la producción en masa de los dispositivos eléctricos y electrónicos requieren grandes cantidades de recursos no renovables, incluyendo metales preciosos, es importante proponer el desarrollo de nuevas y eficaces maneras de reciclar de estos residuos [8].

No obstante, se debe tener en cuenta que los circuitos impresos varían considerablemente con el año, el origen de procedencia y el fabricante; puesto que hasta ahora, no hay una composición promedio en cuanto a los valores dados para la chatarra electrónica, incluso los valores típicos promedio mencionados sólo representan la muestra de una fracción de desechos de un determinado año y fabricante [9].

En los últimos 20 años se ha propuesto el uso del tiosulfato para la lixiviación del oro a partir de minerales o incluso de la chatarra electrónica como una propuesta menos tóxica y con velocidades de lixiviación comparables a las del cianuro, en este contexto se ha utilizado al cobre como agente oxidante en la lixiviación de metales tales como la plata y el oro [10], [11] usando concentraciones moderadas a fin de evitar un alto consumo del reactivo [12], [13] en nuestro caso aprovecharemos este comportamiento para formar la mayor cantidad posible del complejo tiosulfato de cobre.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo con polvo de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras cuya materia prima fue adquirida a través de la empresa mexicana CVR, S.A de C.V, la cual se encarga de procesar este tipo de desechos electrónicos.

La caracterización del cobre a partir de la molienda de circuitos impresos de computadoras se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido MEB-EDS, Jeol JSM-6300; conjuntamente se caracterizó en un equipo de Difracción de Rayos X Equinox 2000 y para indexar los difractogramas se utilizó el programa MATCH versión 1.1 al cual están acopladas las tarjetas PDF.

Con el fin de analizar el contenido de cobre fue necesario disolver 0.1 g de muestra en una solución de HNO_3 concentrado, la solución obtenida se decantó en un matraz aforado de 200 mL calibrando con agua destilada, las diluciones y los estándares se prepararon con matrices idénticas y fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Precisely modelo Aanalyst 200.

Los experimentos de lixiviación del cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras se llevaron a cabo en un reactor de 500 mL, sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y agitación magnética marca *Thermo Scientific*. El pH de la solución fue constantemente medido con un pH metro *Dual Star PH/ISE* con electrodo y sonda *ATC* marca *Thermo Orion*.

Para este estudio se utilizó agua destilada y 5g de muestra previamente tamizada y acotada a la malla 50 (270 μm) de acuerdo a la serie de Tyler, así como 0.5 M de tiosulfato de sodio pentahidratato marca *J.T. Baker* y 1 atm de presión de oxígeno inyectado a la solución, el pH se mantuvo constante agregando al reactor una solución 2M de NaOH. Las alícuotas se tomaron a intervalos de tiempo prefijados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, se muestra una imagen general del polvo de cobre obtenido de la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras, este polvo de cobre fue tamizado y acotado a diferentes mallas, eligiendo la malla 50 como la más adecuada para los trabajos de lixiviación posteriores, debido a la buena uniformidad que presentan las partículas respecto al resto de las mallas utilizadas, mientras que en la figura 2, se muestra la micrografía referente a la malla 50 en la que podemos observar la morfología y tamaño de las partículas, así como la presencia de partes brillosas, las cuales corresponden a la fracción plástica de las placas de circuitos impresos de computadoras.



Figura 1. Polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras.

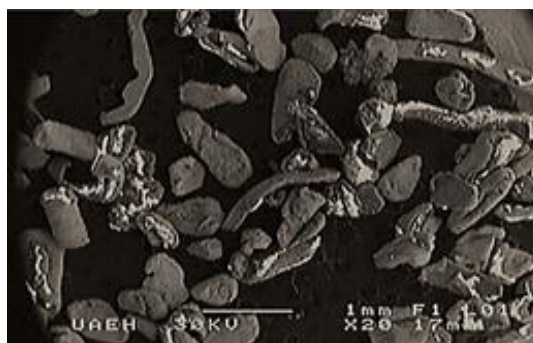


Figura 2. Micrografía general de la malla 50 (270 μm).

En la figura 3, se muestra el espectro general de EDS realizado al polvo de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras en el se puede ver la presencia del cobre en contenido mayoritario, así como de otros metales y algunos no metales presentes en la composición típica de este tipo de residuos; además del microanálisis realizado a la muestra de estudio el cual se presenta en la tabla 1, se realizó la digestión de la muestra original tal como se describe en la sección experimental y se encontró que se tiene un 71.96% de cobre presente en nuestra materia prima; mientras que, en la figura 4, se presenta el espectro de difracción de rayos X (DRX) del polvo de estudio, en el que se observan 3 picos característicos del cobre los cuales se indexan satisfactoriamente con la ficha PDF [00-003-1005] que corresponde al cobre.

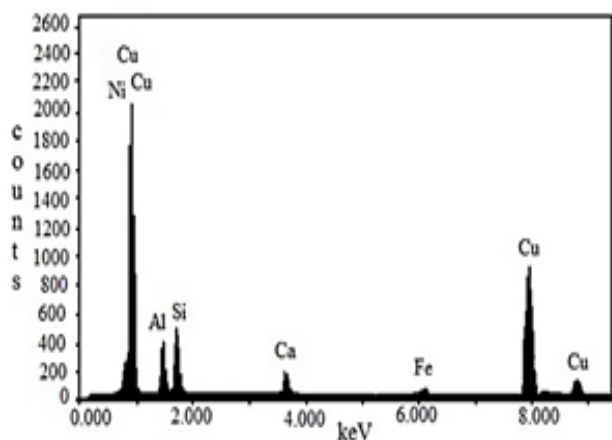


Figura 3. Espectro EDS realizado a una muestra de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras.

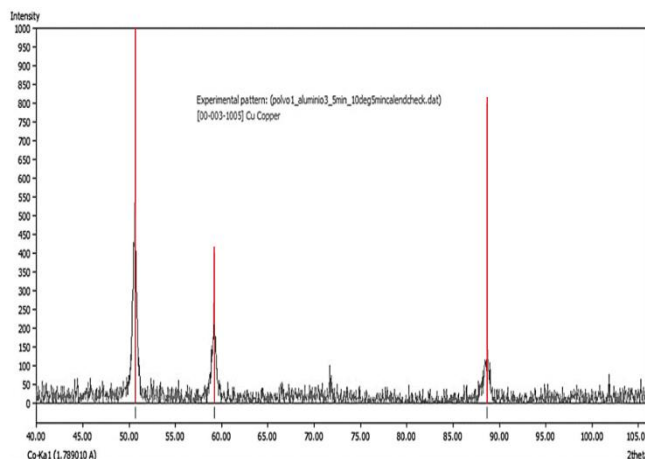


Figura 4. Difractograma de rayos X.

Tabla 1. Microanálisis correspondiente a la figura 3.

Proza Correction Acc. Volt.+AD0-30 kV Take-off					
Angle = 42.73 deg Number of Iterations = 5					
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt%	Wt%Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.6018	1.065	45.99	64.74	1.02
Ni-K	0.0006	0.993	0.1	0.34	0.18
Fe-K	0.0052	0.879	0.38	0.47	0.15
Al-K	0.0346	4.020	23.19	14.26	0.29
Si-K	0.0499	3.280	26.05	16.35	0.43
Ca-K	0.032	1.193	4.29	3.84	0.23
Total			100.00	100.00	

3.1 Lixiviación dinámica básica (medio O_2 - $S_2O_3^{2-}$)

Para la elección de un modelo cinético y para determinar la etapa controlante que describa el proceso de disolución del cobre, múltiples experimentos se llevaron a cabo, encontrando que en repetidas ocasiones los resultados se ajustaron al modelo de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión, X , que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada (ec.1):

$$X = \frac{X_t}{X_\tau} \quad (1)$$

donde X es la fracción de cobre que ha reaccionado, X_t es la cantidad de cobre en la solución a cualquier tiempo t y X_τ es la cantidad de cobre al final de la reacción.

3.2 Efecto concentración de $[S_2O_3^{2-}]$

El efecto de la concentración de tiosulfatos se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales: $T = 318\text{ K}$, 500 mL , 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1\text{ atm}$, $pH=10$, masa de la muestra $5g$, 10800 segundos y variando la concentración de tiosulfatos en un rango de $[0.1M-0.5M]$. La figura 5, representa la fracción de cobre lixiviado y evaluado para las concentraciones de tiosulfato estudiadas usando el modelo $[1-(1-X_{Cu})^{2/3}]$ de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo [10]. Las líneas rectas cuyas pendientes representan las constantes de velocidad experimental (K_{exp}) fueron evaluadas y se obtuvo un orden de reacción cercano a cero lo que indica que las velocidades obtenidas están determinadas por algún factor diferente de la concentración de reactivos [11]. En este contexto, se encontró que la máxima recuperación de cobre fue de 97.35% a una concentración de $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $[S_2O_3^{2-}]$.

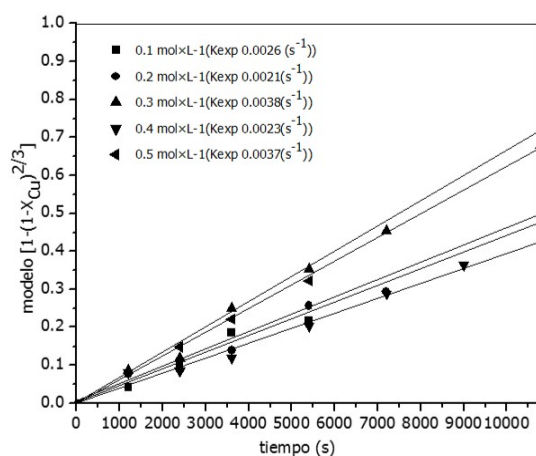


Figura 5. Lixiviación de cobre. Efecto de la concentración de tiosulfatos.

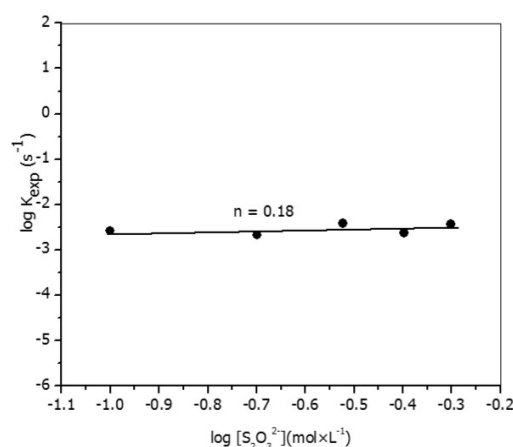


Figura 6. Lixiviación de cobre. Efecto de la concentración de $[S_2O_3^{2-}]$ (orden de reacción).

3.3 Efecto de la temperatura

Este efecto se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales: $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2}=1 \text{ atm}$, $pH=10$, 5g de muestra y variando la temperatura en un rango de 289K-318K. La figura 7, representa la fracción de cobre lixiviado y evaluando para cada temperatura estudiada usando el modelo $[1-(1-X_{Cu})^{2/3}]$ de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo; en esta figura, se muestra el efecto de la variable evaluada sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre, notándose el incremento de las constantes experimentales con el aumento de la misma indicativo de la dependencia de la velocidad de reacción con esta variable. [11], [12], [13], [14].

Al hacer la representación gráfica de los valores de $\ln k_{exp}$ frente al recíproco de la temperatura se obtiene una recta de pendiente negativa la cual permite determinar la energía de activación, E_a , del sistema, que se calcula de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (ec.2).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

La representación gráfica se muestra en la figura 8, encontrando que la energía de activación calculada en el rango de temperaturas evaluadas es, $E_{a289-318K} = 24.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, este valor indica un posible control mixto del sistema para la lixiviación del cobre, es decir, la reacción química y el transporte de materia ocurren a velocidades comparables, sin embargo, será necesario evaluar que sucede con esta variable a mayores temperaturas.

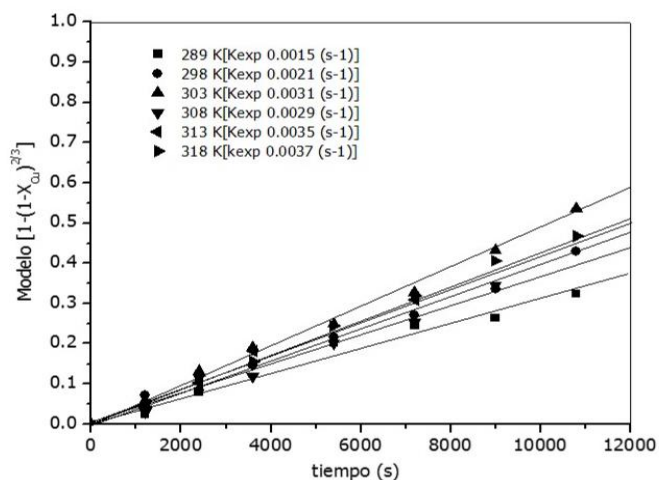


Figura 7. Lixiviación de cobre.
Efecto de la temperatura.

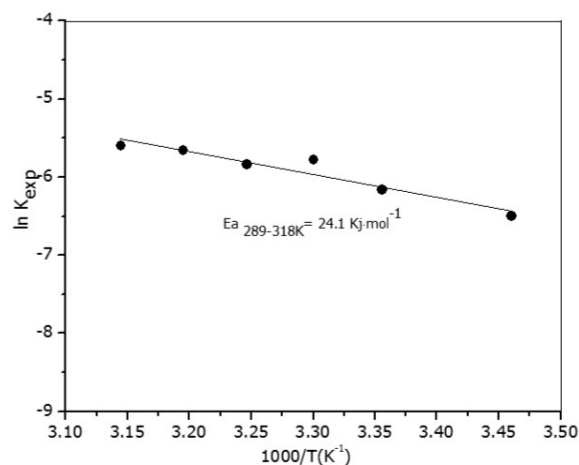


Figura 8. Lixiviación de cobre. Efecto de la temperatura (energía de

4. CONCLUSIONES

La caracterización llevada a cabo al polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras revela que el cobre es el elemento metálico presente mayoritariamente. El análisis químico realizado a la muestra original revela un 71.96% de cobre presente en la materia prima de estudio.

El orden de la reacción con respecto a la concentración de tiosulfatos fue de $n = 0.18$ mostrando una mínima dependencia de la velocidad de reacción con el reactivo de estudio esto debido a la presencia del oxígeno en el sistema el cual actúa como el principal oxidante del cobre y de ahí que el reactivo tenga un pobre efecto sobre la velocidad de lixiviación del cobre.

La energía de activación calculada en el rango de temperaturas estudiadas de 289-318 K fue de $E_a = 24.106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, este valor es indicativo de un posible control mixto del sistema, sin embargo, será necesario estudiar este efecto a mayores temperaturas y también evaluar el efecto de la presión parcial de oxígeno y de la velocidad de agitación afín de corroborar que estas variables surtan algún efecto sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre. Se encontró que bajo ciertas condiciones experimentales de estudio tal como: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.5\text{M}$, 500 mL, 750 min^{-1} , $\text{P}/\text{P}_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$, $\text{pH} = 10$, 5g de muestra, 338 K y un $t = 10800$ segundos, es posible lixiviar hasta un 97.35% de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con número de apoyo 370508, al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y a la empresa Corporación de Valores Reciclados S.A de C.V, quién proporcionó el polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Yildirim, O. Jude A y P. T. Williams: Waste Biomass Valor, 2015, vol. 6, pp. 959-965.
- [2] Y. Zhou y K. Qiu: Journal of Hazardous Materials, 2010, vol. 175, pp. 823-828.
- [3] Y. F. Guimarães, I. D. Santos y A. J. Dutra: Hydrometallurgy, 2014, vol. 149, pp. 63-70.
- [4] K. Huang, J. Guo y Z. Xu: Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 164, pp. 399-408.
- [5] A. C. Marques, J.-M. Cabrera y C. d. F. Malfatti: Journal of Environmental Management, 2013, pp. 298-306.
- [6] UNEP, «Recycling – From E-Waste to Resources, Final report,» 2009.
- [7] R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann y H. Böni: Environmental Impact Assessment Review, 2005, vol. 25, pp. 436– 458.
- [8] J. Szalatkiewicz: Pollution Journal Environmental Stud. 2014, vol. 23, pp. 2365-2369.
- [9] J. Cui y L. Zhang: Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 158, pp. 228-256.
- [10] I. Rivera, P. F, A. Roca y M. Cruell:, Hydrometallurgy, 2015, vol. 156, pp. 63-70.
- [11] A. Akcil, C. Erust, C. S. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin y A. Tuncuk: Waste Management, 2015, vol. 45, pp. 258-271.
- [12] P. Breuer y M. Jeffrey: Minerals Engineering, 2000, vol. 13, pp. 1071-1081.
- [13] M.G.Aylmore y D. Muir: Minerals Engineering, 2001, vol. 14, pp. 135-174.
- [14] Octave Levespiel: Ingeniería de las reacciones químicas, tercera edición, LIMUSA, S.A de C.V. México, D.F. 2013, 566-579.

- [15] S. R. Eleazar, H. Á. Juan, R. L. Isauro, C. S. Eduardo, R. V. M. Isabel, C. C. Manuel y R. M. Daniel: Hydrometallurgy, 2016, vol. 160, pp. 6-11.
- [16] M. Aylmore y D. Muir: Minerals Engineering, 2000, vol. 14, pp. 135-174,.
- [17] C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, F. Veglió y S. Ubaldini: Hydrometallurgy, 1995, vol. 39, pp. 265-276.
- [18] G. Senanayake: Gold Bulletin, 2005, vol. 38, pp. 170-179.

II.3-NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE DESCOMPOSICIÓN DE LA JAROSITA DE TALIO EN MEDIO CaO

Hernán Islas^{a*}, Francisco Patiño^b, Martín Reyes^a, Mizraim U. Flores^c, Iván A. Reyes^d, Sayra Ordoñez^a.

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca – Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

mar_77_mx@hotmail.com, sayraoh@hotmail.com

^b Ingeniería en Energía, Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo. Boulevard acceso a Tolcayuca 1009, Ex Hacienda San Javier, C.P. 43860, Tolcayuca, Hidalgo, México.

franpac@infosel.net.mx

^c Área de Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo. Camino a Ahuehuetitla #301 Col. Las Presas, C.P. 43642, Tulancingo, Hidalgo, México.

uri_fg@hotmail.com

^d Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Sierra Leona No. 550, Lomas 2da. Sección, C.P. 78210, San Luis Potosí S.L.P. México.

ivanalejandro2001@hotmail.com

* Autor de correspondencia: islas_79hv@yahoo.com.mx

RESUMEN

En éste estudio de descomposición alcalina se empleó una jarosita de talio sintetizada de fórmula $[\text{Tl}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}] \text{Fe}_{3.11} (\text{SO}_4)_{2.11} (\text{OH})_{6.11} (\text{H}_2\text{O})_{0.44}$; de acuerdo a la caracterización utilizada, cuyas partículas son de geometría semiesféricas de un tamaño promedio de 38 μm . Los experimentos de la descomposición se realizaron en medio CaOH y de acuerdo a la curva de descomposición presenta; un periodo inducción, seguido de un periodo de conversión y una zona de estabilidad; indicando que la reacción a terminado al no haber cambios en la concentración de los iones SO_4^{2-} y Tl^+ que se liberan durante la descomposición de la jarosita de talio. Los puntos experimentales en la reacción de descomposición en CaOH, se adaptan preferentemente al modelo de núcleo decreciente de partículas esféricas de tamaño constante, donde la reacción química controla al proceso de descomposición y los productos sólidos de la descomposición total, corresponden a un compuesto amorfo de acuerdo a DRX. Mediante MEB-EDS fueron estudiados sólidos parcialmente descompuestos; presentando un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y una capa de ceniza.

Palabras clave: Jarosita de talio, descomposición, modelo, alcalina, reacción.

ABSTRACT

In this study of the decomposition alkaline was used one thallium jarosite synthesized of formula $[\text{Tl}_{0.86}(\text{H}_3\text{O})_{0.14}] \text{Fe}_{3.11} (\text{SO}_4)_{2.11} (\text{OH})_{6.11} (\text{H}_2\text{O})_{0.44}$; according to the characterization used, whose particles are hemispherical geometry an average size of 38 μm . The decomposition experiments were performed in CaOH medium and according to the decomposition curve presented; one induction period followed by a period of conversion and stability zone; indicating that the reaction ended no change in the concentration of SO_4^{2-} and Tl^+ ions that are released during the decomposition of jarosite thallium. Experimental points in the decomposition reaction CaOH, are preferably adapted to model decreasing

core of spherical particles of constant size, where the chemical reaction controls the process of decomposition and solid products of total decomposition, correspond to an amorphous compound of according to XRD. By SEM-EDS they were studied partially decomposed solids; presenting a core has not reacted, a front reaction and layer of ash.

Keywords: Thallium jarosite, decomposition, model, alkaline, reaction.

1. INTRODUCCIÓN

El talio (Tl) es considerado un metal más tóxico para los humanos en comparación con el mercurio (Hg), cadmio (Cd) y Plomo (Pb) [1]. La solubilidad de los compuestos de talio es relativamente alta, de manera que el talio monovalente es transportado fácilmente a través de rutas acuosas en el medio ambiente [2].

En la mayoría de los concentrados minerales de cinc, el talio se encuentra en cantidades trazas que van desde 20 a 100 ppm, el cual es considerado una impureza indeseable en los circuitos de procesamiento hidrometalúrgicos del cinc (Zn), debido a que puede co-precipitar en la electrolisis y contaminarlo, además de ser un elemento químico (Tl) nocivo inclusive a concentraciones bajas [3,4].

El proceso de nucleación y crecimiento de partículas de jarosita se emplea en la hidrometalurgia del cinc, como un medio de precipitación del hierro, metales alcalinos como el talio y iones sulfatos, en un compuesto fácilmente de filtrar, de fórmula general: $MFe_3(SO_4)_2OH_6$, donde M puede ser: Tl^+ , H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , $\frac{1}{2} Pb^{2+}$ y $\frac{1}{2} Hg^{2+}$. Sin embargo, poco se sabe del comportamiento que puedan presentar este tipo de compuestos en medios alcalinos [3,4 y 5].

Este compuesto se puede considerar como un residuo industrial potencialmente peligroso, el cual es contenido en lugares abiertos expuesto directamente a los agentes atmosféricos, estas condiciones pueden influir en la descomposición de la jarosita y liberación de elementos tóxicos contenidos en ella hacia el ambiente.

El trabajo de investigación realizado permitió dilucidar la estabilidad del talio durante la descomposición alcalina de los precipitados sólidos de una jarosita de talio obtenidos sintéticamente en laboratorio. El estudio de la descomposición, se basó en trabajos previos correspondientes en la naturaleza de la reacción y sus expresiones cinéticas en compuestos tipo jarosita argentíferas [6,7,8 y 9], así como también en la movilidad de metales tóxicos como el arsénico de sólidos tipo jarosita mediante el estudio de la cinética de descomposición de la jarosita con arsénico en medio alcalino de NaOH y $Ca(OH)_2$ [10,11 y 12], estableciendo el modelo cinético que mejor se ajusta a la descomposición de la jarosita de talio y la etapa controlante que describe dicho proceso.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Naturaleza de la reacción de descomposición en medio CaO de la jarosita de Talio

Las condiciones y la metodología empleadas en el estudio de la naturaleza de descomposición en medio alcalino, se basó en trabajos realizados por Patiño y Col. ^(8, 10 y 11) y Reyes y Col. ⁽¹²⁾.

Los experimentos se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio de medio litro, montado sobre una parrilla de calentamiento equipada con un controlador de temperatura y agitación magnética y para el monitoreo de la reacción un sistema de medición de pH, como se muestra en el esquema de la figura 1.



Figura 1. Esquema del equipo empleado en el estudio de descomposición de la jarosita de talio en medio CaO (pH 12.25, 30 °C, 650 rpm).

El procedimiento experimental de la descomposición alcalina de la jarosita de talio sintética, consistió en agregar al reactor 0.2 g del producto previamente sintetizado con un diámetro de partícula de 38 μm a una disolución 1.0 g L⁻¹ [CaO] (pH 12.25), a 30 °C y 650 rpm. Durante el desarrollo de la reacción se toman alícuotas de 5 ml a distintos tiempos, para determinar por ICP las concentraciones del ion SO₄⁻ y Tl⁺ en la solución. Los sólidos residuales fueron caracterizados por DRX, SEM y EDS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Naturaleza de la reacción de descomposición de la jarosita de Talio en medio CaO

La naturaleza de la reacción de la jarosita de talio sintética, consistió en descomponer el producto obtenido en medio CaO. La reacción fue monitoreada en distintos intervalos de tiempo, con la finalidad de establecer el modelo cinético que mejor se ajuste al proceso y determinar la etapa controlante que describa la reacción de descomposición.

3.1.1 Modelo cinético

Para la determinación del modelo cinético que describe la reacción, se realizaron experimentos de descomposición parcial de las partículas de jarosita de talio, los sólidos fueron caracterizados por MEB-EDS (microscopio electrónico de barrido de bajo vacío, marca JEOL modelo JSM- 6701F), la imagen de la figura 2 muestra el perfil de reacción de la partícula, en la cual se observa un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de ceniza, por donde los iones (Tl⁺ y SO₄²⁻) difunden hacia la solución, como se muestra en los análisis puntuales por EDS del halo de cenizas y del núcleo presentes en la figura 3. Los elementos Au (oro) y C (carbono) corresponden al modo de preparación de la muestra para su estudio por MEB-EDS.

En base a estos resultados del comportamiento real de la reacción de descomposición de la jarosita de talio, el modelo de núcleo sin reaccionar es el que mejor lo describe.

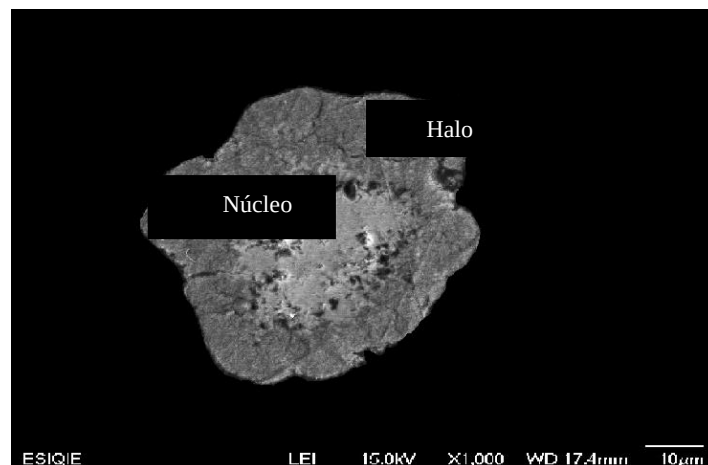


Figura 2. Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio en medio CaO (pH 12.25, 30 °C, 650 rpm y 40 min de reacción).

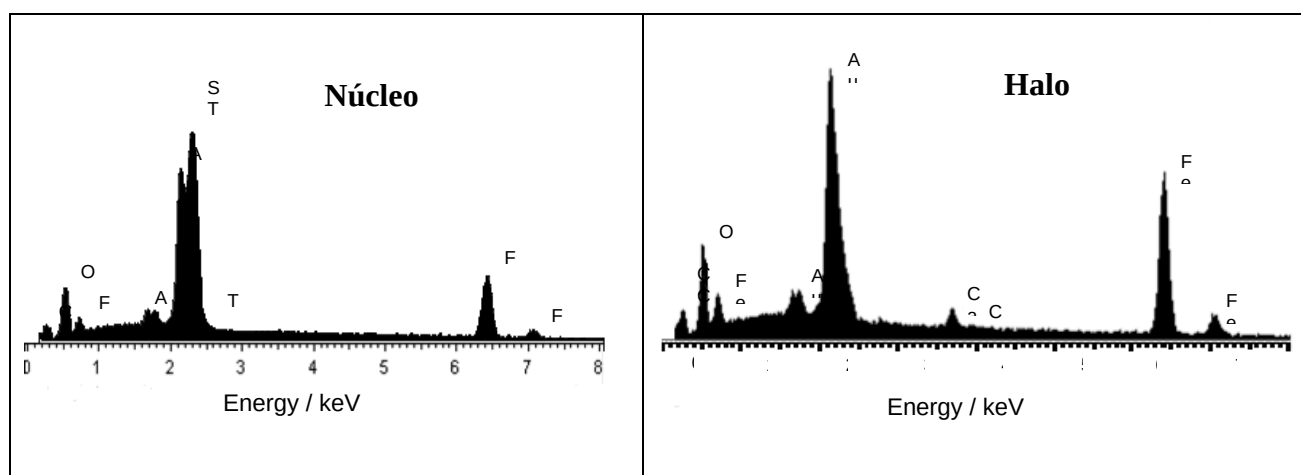


Figura 3. Análisis puntuales de EDS correspondientes al núcleo y halo de la partícula de jarosita parcialmente descompuesta.

La difusión de los elementos talio (Tl) y azufre (S) de forma iónica en la reacción de descomposición también se puede visualizar a través de un mapeo realizado a la misma partícula de los elementos que componen la jarosita de talio (S, Tl, Fe, O). En la figura 4 se observa que los elementos Fe y O se encuentran distribuidos en toda el área de la partícula, en cambio los elementos Tl y S solamente se encuentran en el núcleo, ratificando los resultados por EDS correspondiente al núcleo y al halo de la partícula parcialmente descompuesta, cabe mencionar que éstos mismos estudios muestran la presencia del elemento calcio (Ca), el cual proviene del medio de descomposición y sólo se presenta en el área reaccionada (halo).

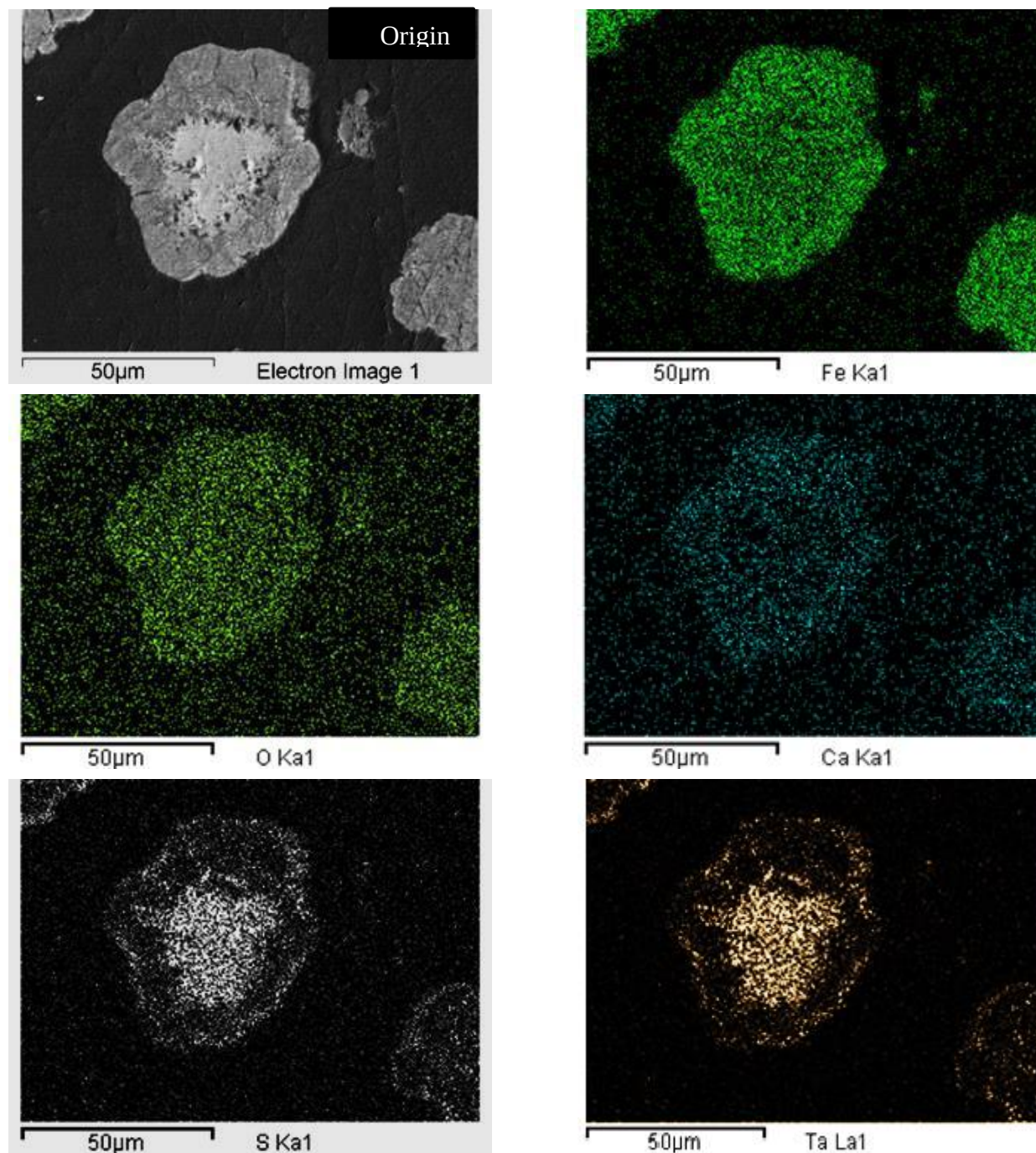


Figura 4. Mapeos de cada elemento (Fe, O, S, Tl y Ca), que forman la partícula parcialmente descompuesta de jarosita de talio(original).

3.1.2 Etapa controlante

La determinación de la etapa controlante de la reacción de descomposición de la jarosita de talio, se realizó a través de la concentración de los iones SO_4^{-2} y Tl^+ en solución, mediante la técnica de espectrometría de acoplamiento inducción acoplado (ICP); empleando un equipo de la marca Perkin

Elmer-Optima 3000-XL. Los resultados se muestran en la tabla 1 y se representan como la fracción reaccionada (X), donde se observa que el ion sulfato y talio difunden del sólido hacia el seno del líquido, cuya concentración se va incrementando conforme la reacción avanza hasta la descomposición total de la jarosita de talio.

Tabla 1. Datos de la fracción de descomposición del ion sulfato (SO_4^{2-}) y talio (Tl^+) a diferentes tiempos de reacción.

Espectrometría de plasma de inducción acoplado (ICP).		
t (min)	X so_4^{2-}	X_{Tl}⁺
0	0	0
1	0.00946329	0.00012792
2	0.01824083	0.00046906
3	0.03149858	0.00449157
4	0.04727073	0.00834352
5	0.05019658	0.01485346
7.5	0.1027247	0.03782301
10	0.15881869	0.06629332
15	0.24417116	0.15584046
20	0.34945598	0.23927566
25	0.44911767	0.34189954
30	0.53826461	0.4519146
35	0.64889824	0.53677119
40	0.77278961	0.61949569
50	0.8802231	0.82559627
60	0.92136783	0.88302016
70	0.94559751	0.91457486
80	0.97897047	0.96730818
100	1	1
120	0.97439883	0.95849561

Con los datos resultantes se realizan las curvas tipo S de descomposición del SO_4^{2-} y Tl^+ , como se aprecia en la figura 5, presentando en ambos casos un periodo de inducción, un periodo de conversión progresiva y una zona de estabilización de iones sulfato y talio, que indica que la reacción de descomposición ha terminado.

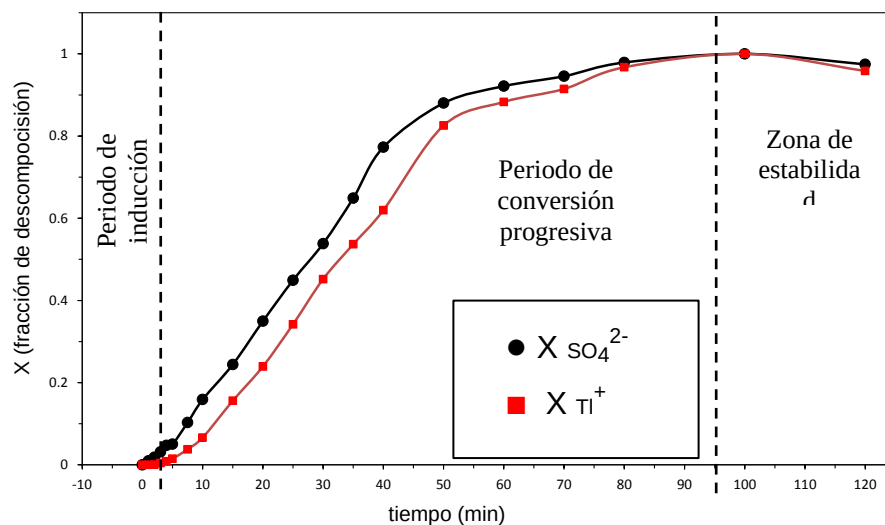


Figura 5. Curva de descomposición en medio $\text{CaO } 1.0 \text{ gL}^{-1}$, 30°C , $38 \mu\text{m}$ de tamaño y 650 rpm , seguido mediante ICP.

Mediante la caracterización de DRX, en la figura 6 se presentan una serie de espectros realizados a sólidos recuperados de distintos tiempos de descomposición (de 0 a 300 min), en donde se observa que las intensidades de reflexión de los planos reticulares de la jarosita de talio inicial van disminuyendo conforme el tiempo de reacción se incrementa hasta desaparecer indicando que la descomposición total se llevó a cabo, dando lugar durante la reacción a la formación de un sólido amorfo probablemente constituido de hidróxido de hierro. Estos sólidos no evolucionan a fases cristalinas incluso para tiempos superiores al término de la reacción. Para éstos análisis se empleó un difractómetro modelo SIEMENS D-50.

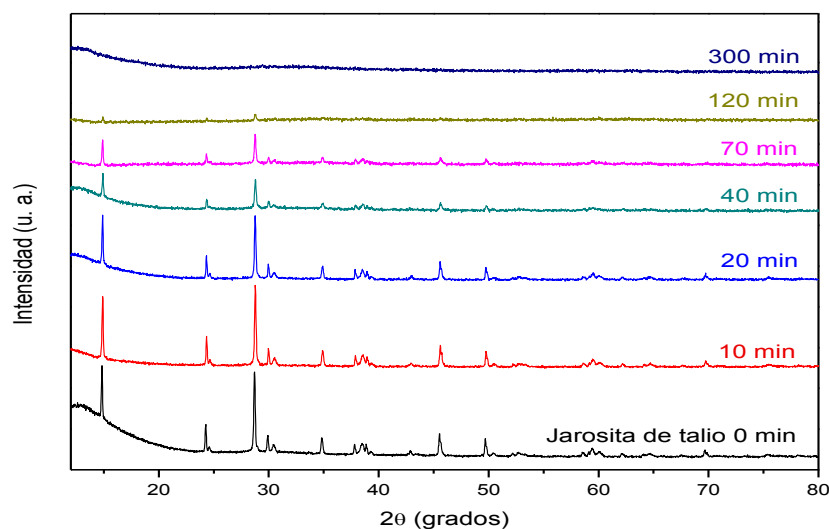


Figura 6. Difractogramas de la jarosita de talio sintética a distintos tiempos de reacción de descomposición en medio $\text{CaO } 1.0 \text{ gL}^{-1}$.

En la tabla 2 se presentan los resultados generados de la cinética de descomposición; en las columnas correspondientes al control químico y control difusivo, se presentan los resultados de la aplicación de sus ecuaciones, con las que se elaboraron las gráficas de la figuras 7 (control químico y control por transporte), relativas al periodo de conversión progresiva, donde se observa que los puntos experimentales dan por resultado un coeficiente de regresión $R^2 = 0.99$ para el control químico y $R^2 = 0.96$ para el control por transporte, estos valores indican que la velocidad de la reacción después del periodo de inducción está regida por la etapa de control químico.

Tabla 2. Aplicación de los modelos de control químico y control por transporte a los datos experimentales.

t (min)	X_{SO_4}	Control Químico $1 - (1 - X_{SO_4})^{1/3}$	Control por transporte $1 - 3(1 - X_{SO_4})^{2/3} + 2(1 - X_{SO_4})$
3	0.03726052	0.01257771	0.00047062
4	0.05534135	0.01879828	0.00104684
5	0.05815457	0.01977326	0.00115748
7.5	0.11775758	0.04090275	0.00488224
10	0.18012363	0.06405688	0.01178416
15	0.27394813	0.10121486	0.02865956
20	0.3878109	0.15089409	0.06143566
25	0.49293403	0.20257811	0.10648691
30	0.58421402	0.25362581	0.16034866
35	0.69637859	0.32788416	0.25202372
40	0.81991093	0.43528527	0.40346995
50	0.90398223	0.54208605	0.56297999
60	0.95507641	0.64451211	0.71073226
70	0.96866087	0.68472055	0.76447488
80	0.99090913	0.79129391	0.88750704
100	1	1	1

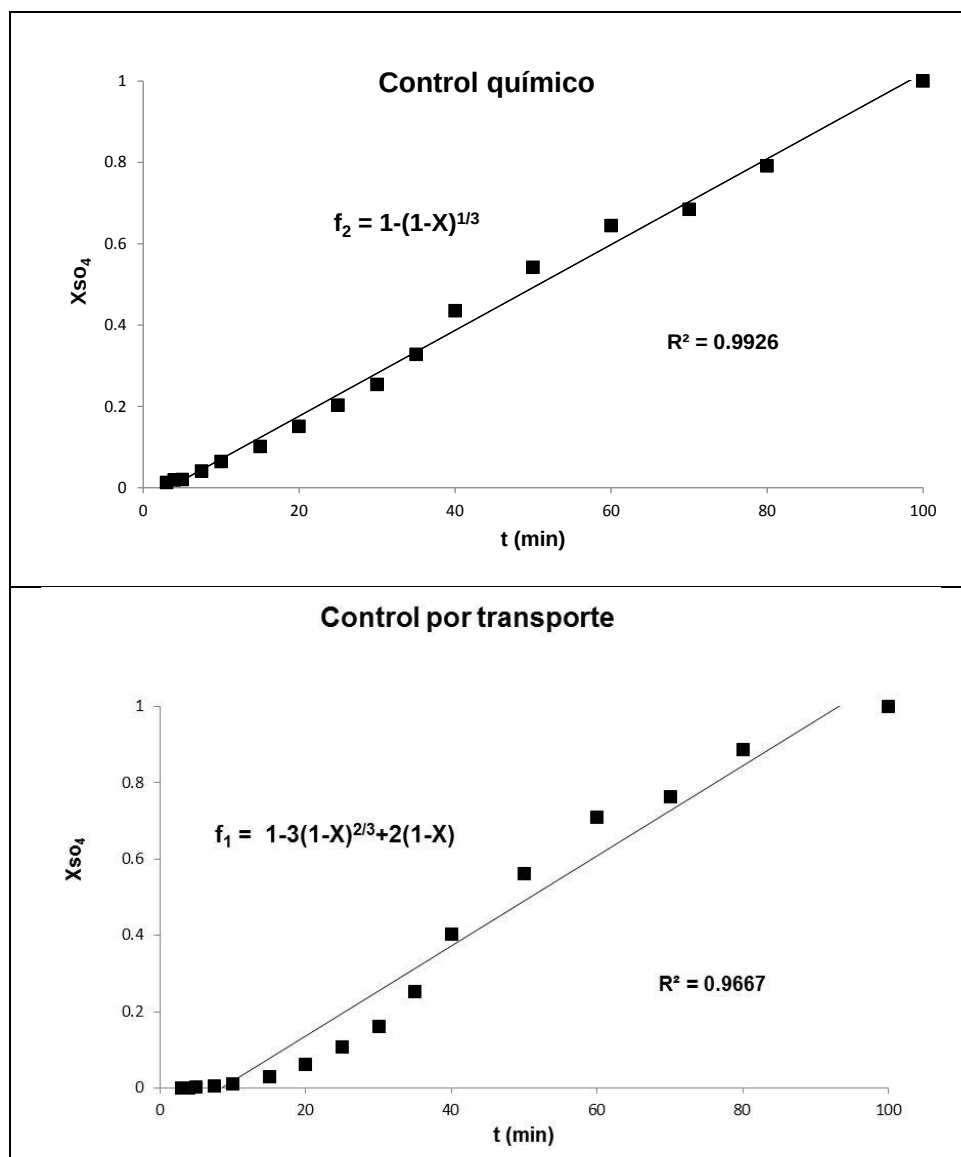


Figura 7. Aplicación de los modelos; control químico y control por transporte para la descomposición de la jarosita de talio, en medio CaO 1.0 gL⁻¹, 30 °C, 38 μm de tamaño y 650 rpm.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados de la naturaleza de la reacción de descomposición en medio CaO indicado en los gráficos, presentan un periodo de inducción, en donde los iones sulfatos y talio se mantiene en niveles insignificantes, seguida de un periodo de conversión progresiva en el cual se lleva a cabo la difusión de estos iones hacia la solución y la formación de subproductos sólidos amorfos, de acuerdo a los resultados por DRX, y finalmente la zona de estabilización, en donde se indica que la reacción de descomposición ha concluido al no haber cambios en la concentración de los iones sulfato y talio en la solución.

Se estableció que el modelo cinético para la descomposición de la jarosita de talio en medio CaO es el modelo de núcleo sin reaccionar, determinado mediante micrografías, mapeos y EDSs, de una partícula parcialmente descompuesta. Se determinó la etapa controlante que describe el proceso de descomposición con los datos experimentales de la concentración de los iones sulfato en solución, indicando que la velocidad de la reacción después del periodo inducción está determinada por etapa de control químico. Por lo tanto, para estudios posteriores de cinética de descomposición de la jarosita de talio en medio CaO es recomendable utilizar dicho modelo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] V. Cheam: Water Qual Res J. Can., 2001, vol. 36(4), pp. 851-77.
- [2] A. John Peter and T. Viraraghavan: Environment International, 2005, vo.31, pp. 493– 501.
- [3] J. Dutrizac: Metallurgical and Materials Transactions B, 1997, vol. 28B, pp. 765-776.
- [4] J. Dutrizac, S. Chen and S. Beauchemin: Hydrometallurgy, 2005, vol. 79, pp. 138– 153.
- [5] J. Dutrizac and S. Kaiman: Hidrometallurgy, 1975, vol. 1, pp. 51-59.
- [6] F. Patiño, A. Arenas, I. Rivera, D. Córdoba, L. Hernández and E. Salinas: Revista de la Sociedad Química de México, 2002, vol. 1(46), pp. 67-72.
- [7] F. Patiño, A. Roca, M. Reyes, M. Cruells, I. Rivera and L. Hernández: J. Mex. Chem. Soc., 2010, vol. 54(4), pp. 216-222.
- [8] F. Patiño, I. Reyes, I. Rivera, M. Reyes, J. Hernández and M. Pérez: J. Mex. Chem. Soc., 2011, vol. 55(4), pp. 208-213.
- [9] Roca A., Patiño F., Rivera I., Hernández L., Pérez M., Salinas E. and Reyes M.: J. Mex. Chem. Soc., 2007, vol. 51(2), pp. 47-54.
- [10] F. Patiño, M. Flores, I. Reyes, M. Reyes, J. Hernández, I. Rivera and J. Juárez: Geochemical Transactions, 2013, vol. 14:2, pp. 1-9.
- [11] F. Patiño, I. Reyes, M. Flores, T. Pandiyan, A. Roca, M. Reyes and J. Hernández: Hydrometallurgy, 2013, vol. 137, pp. 115–125.
- [12] I. Reyes, F. Patiño, I. Rivera, M. Flores, M. Reyes and J. Hernández: J. Braz. Chem. Soc., 2011, vol. 22, no.12, pp. 2260-2267.

II.4-NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE JAROSITA DE MERCURIO EN MEDIO NaOH

Sayra Ordoñez^{a*}, Francisco Patiño^b, Mizraim U. Flores^c, Iván A. Reyes^d, Martín Reyes^a, Hernán Islas^a, Víctor H. Flores^e

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
sayraoh@hotmail.com; mreyes@uaeh.edu.mx; islas_79hv@yahoo.com.mx

^bIngeniería en Energía, UPMH, Hidalgo
fracpac@terra.com.mx; franciscopatinocardona@gmail.com
^cÁrea de Electromecánica Industrial, UTec, Tulancingo, Hidalgo
mflores@utec-tgo.edu.mx

^dInstituto de Metalurgia, UASLP, San Luis Potosí, México

^dCatedrático CONACYT – Consejo Nacional de Ciencia y tecnología, DF, México.
ivanalejandro2001@hotmail.com

^eEscuela Superior de Zimapán, UA EH, Zimapán, Hidalgo
vicelmaestro@hotmail.com

* Autor de correspondencia: sayraoh@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la naturaleza de la reacción de descomposición en medio alcalino (NaOH) de jarosita de mercurio realizado bajo las siguientes condiciones: 0.05 mol L⁻¹ de NaOH, temperatura de 30 °C (303 K), pH 12.70, d₀ de 38 µm y agitación magnética de 500 rpm, el progreso de la reacción presenta un periodo de inducción, de conversión progresiva y una zona de estabilización. Los resultados obtenidos por MEB-EDS muestran la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta conformada por un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas, indicando que la reacción transcurre por la difusión de los iones OH⁻ desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, conjuntamente con la difusión de los iones SO₄²⁻ y Hg²⁺ desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución determinado que el modelo cinético de partícula esférica de tamaño constante y núcleo sin reaccionar con control químico es apropiado para describir el progreso de la reacción.

Palabras Clave: Jarosita, mercurio, medio alcalino, descomposición, modelo cinético.

ABSTRACT

This paper presents the nature of the decomposition reaction in alkaline medium (NaOH) of mercury jarosite under the following conditions: 0.05 mol L⁻¹ NaOH, 30 °C (303 K) temperature, pH 12.70, d₀ 38 µm and a magnetic stirring of 500 rpm, the reaction's development presents an induction period, a progressive conversion period and a stabilization zone. The results obtained by SEM – EDS show the transversal section of a partially decomposed particle formed by an unreacted core, a reaction front and

an ash halo which indicates that the reaction takes place by OH^- ions diffusion from the solution towards the particle through the ash halo, while the SO_4^{2-} and Hg^{2+} ions diffuse from the unreacted core towards the solution determining that the kinetic model of the spherical particle of constant size and unreacted core with chemical control is appropriate to describe the reaction progress.

Keywords: Jarosite, mercury, alkaline medium, decomposition, kinetic model.

1. INTRODUCCIÓN

El mercurio ha atraído considerable atención como un contaminante grave debido a la capacidad bioacumulativa y toxicidad, causando efectos adversos para la salud de los seres humanos y animales a través de la cadena alimentaria acuática, muchos estados han promulgado leyes y escrito regulaciones con el objetivo de reducir las emisiones de mercurio al aire, tierra y agua [1 - 3]. Diversos métodos han sido estudiados para reducir el mercurio del ambiente como la precipitación, coagulación, reducción, extracción por solvente, separación electroquímica, adsorción y la separación de membrana de intercambio iónico, sin embargo, diversos problemas como la baja capacidad y baja estabilidad térmica hacen el uso de adsorbentes propuestas relativamente ineficiente para la reducción de mercurio [4]. Una tecnología de bajo costo utilizada extensamente en la industria, especialmente en la industria del zinc, es la precipitación de jarosita empleada para eliminar el hierro y otras impurezas metálicas [5,6]. Estos compuestos se representan por la fórmula general $\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, donde M es H_3O^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Ag^+ , NH_4^+ , Tl^+ , $\frac{1}{2} \text{Pb}^{2+}$ y $\frac{1}{2} \text{Hg}^{2+}$ [7], aunque nueve compuestos de jarosita se pueden sintetizar, solo seis se han encontrado en la naturaleza, siendo las más comunes la jarosita de sodio, potasio, hidronio, también se ha encontrado en la naturaleza jarosita de plata, amonio y plomo, como fases puras se considera jarosita de rubidio, talio y mercurio, ya que pueden sustituir completamente el sitio M [8,9], estos compuestos tipo jarosita han demostrado ser mejor absorbentes para la eliminación de metales peligrosos, diferentes iones pueden ser incorporados en la estructura de jarosita, su precipitación se ha utilizado como un método para concentrar metales en solución y su solubilidad depende del pH, por lo tanto, la disolución de jarosita es de gran importancia cuando se controla la movilidad de los elementos traza adheridos a la estructura [10].

No obstante, la precipitación deliberada de jarosita en los proceso hidrometalúrgicos, genera una gran cantidad de residuos potencialmente peligrosos porque después de su disolución o descomposición, pueden liberarse los metales tóxicos contenidos en estos compuestos en una forma biodisponible en los ecosistemas, por esta razón, es importante conocer el comportamiento de este tipo de compuestos, distintos estudios se han realizado acerca de la descomposición de compuestos tipo jarosita [11,12], sin embargo, en la literatura son escasos los estudios relacionados con la jarosita de mercurio ($\text{Hg}_{0.5}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) y solo describen sus propiedades de formación o posible aparición en la naturaleza [13].

En este trabajo se presenta el estudio de la naturaleza de reacción de jarosita de mercurio en medio hidróxido de sodio (NaOH), para determinar el modelo cinético y la etapa controlante que describe el proceso de descomposición y dilucidar el comportamiento del mercurio contenido en compuestos sintéticos tipo jarosita hacia el medio acuoso.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio de naturaleza de reacción se realizó agregando 0.5 gramos de jarosita de mercurio con un diámetro de partícula de 38 μm en medio NaOH 0.05 mol L^{-1} , contenido en un reactor de vidrio de 0.5 L colocado sobre una parrilla de calentamiento manteniendo constante una temperatura de 30 $^{\circ}\text{C}$ (303 K), agitación magnética de 500 rpm y un pH de 12.70, adicionando volúmenes controlados de NaOH 1 mol L^{-1} monitoreado con un pH-metro. Durante el experimento se tomaron muestras de 5 mL a distintos intervalos de tiempo cuantificando el contenido de mercurio y azufre por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para determinar el progreso de la reacción y los sólidos parcialmente reaccionados fueron montados en una probeta epóxica, la cual fue desbastada y recubierta con una capa de Au para que la muestra fuera conductora y examinar la sección transversal de la partícula parcialmente descompuesta, a través de microscopía electrónica de barrido en conjunción con microanálisis de energía dispersiva de rayos X (MEB – EDS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El comportamiento de jarosita de mercurio en medio NaOH se determinó mediante la naturaleza de reacción, caracterizando por MEB– EDS la sección transversal de una partícula parcialmente descompuesta conformada por un núcleo sin reaccionar, un frente de reacción y un halo de cenizas como se observa en la figura 1a, en el análisis de EDS mostrado en la figura 1b se aprecia el espectro del núcleo sin reaccionar constituido por Hg, S, Fe y O, en cambio, en la figura 1c se observa el espectro del análisis de EDS para el halo de cenizas mostrando los picos de Fe y O, en ambos espectros de EDS la presencia de Au y C se atribuye a la preparación de la muestra. Este análisis indica que el progreso de la reacción se ajusta al modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar, donde los iones OH^{-} difunden desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, mientras los iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} se desplazan desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución; considerando este análisis, se indica la siguiente ecuación estequiométrica de la reacción de descomposición de jarosita de mercurio sintética al interactuar con los iones OH^{-} del medio alcalino:

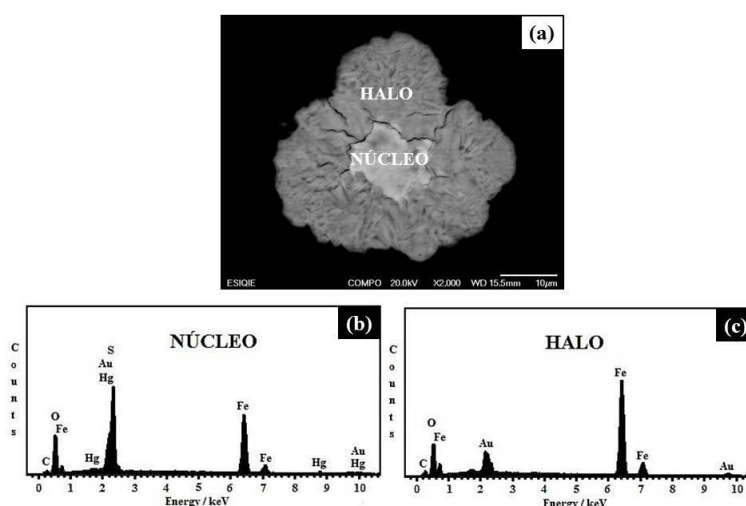
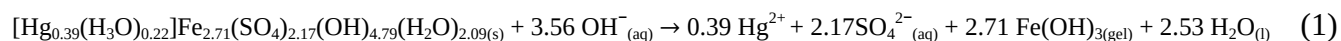


Figura 1. a) Imagen de una partícula parcialmente descompuesta de jarosita de mercurio en medio NaOH, b) EDS del núcleo sin reaccionar, c) EDS del halo de cenizas.

Así mismo, fue realizado un análisis de los iones liberados a la solución alcalina, en la tabla 1 se muestran los resultados y la representación gráfica se aprecia en la figura 2, donde se observa un periodo de inducción con concentraciones trazas de azufre y mercurio, posteriormente se muestra el periodo de conversión progresiva en donde las concentraciones de azufre y mercurio aumentan hasta llegar a un periodo de estabilización donde ha finalizado la reacción.

Tabla 1. Datos de fracción masa de Hg y S en medio NaOH.

Tiempo (min)	Fracción masa de Hg	Fracción masa de S
0	0	0
1	0.009	0.001
2	0.022	0.066
3	0.032	0.176
4	0.108	0.245
5	0.174	0.324
6	0.247	0.416
7	0.342	0.520
8	0.436	0.583
9	0.503	0.622
10	0.568	0.674
11	0.631	0.739
12	0.678	0.791
14	0.768	0.853
16	0.819	0.901
18	0.864	0.946
20	0.930	0.986
25	1	1
30	1	1
35	1	1

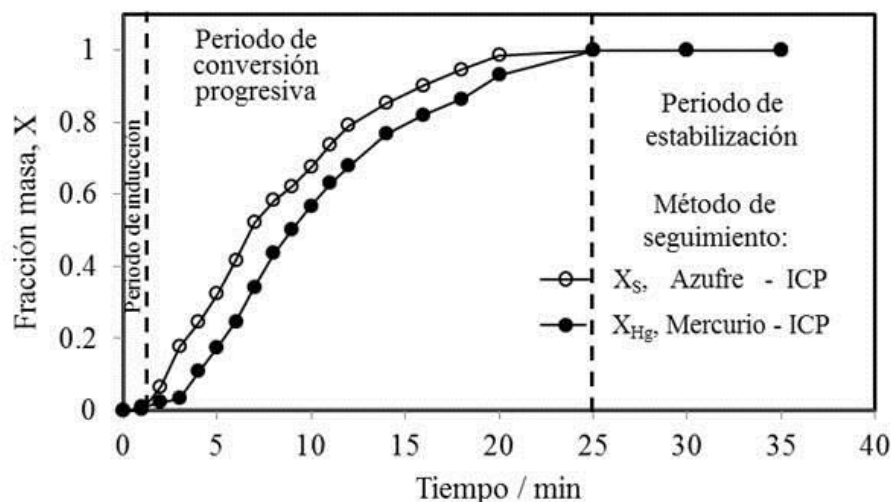


Figura 2. Curva de descomposición alcalina (NaOH) de jarosita de mercurio.

Para determinar la etapa controlante de la reacción de descomposición, fueron evaluados los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando las ecuaciones 2 y 3, correspondientes al control por transporte de materia y de control químico respectivamente, representadas gráficamente en la figura 3 y 4.

$$1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_{exp} t \quad (2)$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = k_{exp} t \quad (3)$$

Donde X es la fracción de jarosita de mercurio que ha reaccionado, k_{exp} es la constante experimental de velocidad y t es el tiempo [14, 15],

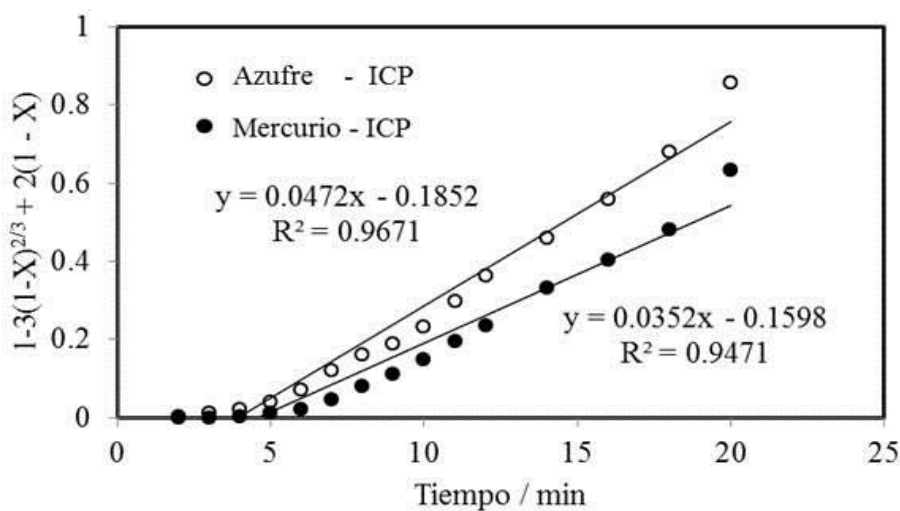


Figura 3. Evaluación de los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando la ecuación 2 correspondiente al control por transporte de materia.

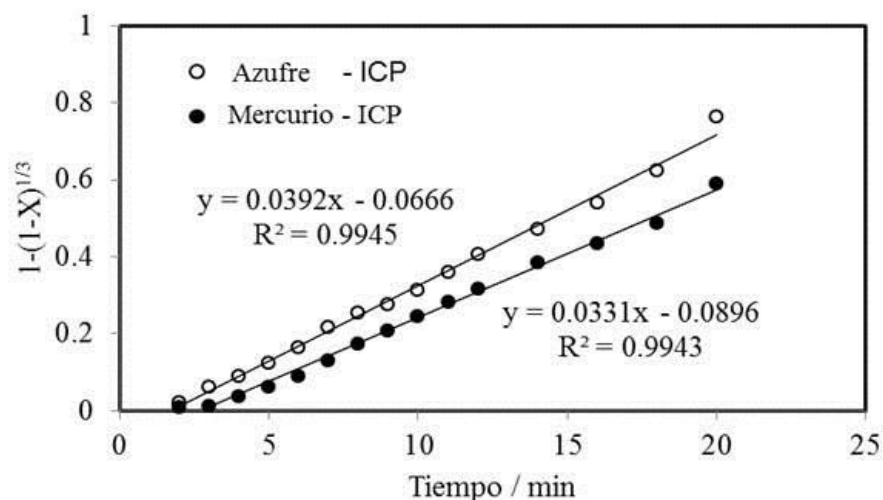


Figura 4. Evaluación de los datos del periodo de conversión progresiva, aplicando la ecuación 3 correspondiente al control químico.

En los gráficos se observa que los datos experimentales tienen un mayor coeficiente de correlación lineal al aplicar la ecuación 3, indicando que la velocidad de la reacción química es lenta comparada con la velocidad de transporte de materia, por consiguiente, la constante de la velocidad de reacción para el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH está determinada por control químico.

4. CONCLUSIONES

El estudio de la naturaleza de reacción permitió conocer el progreso de descomposición, confirmando mediante MEB – EDS que la partícula parcialmente descompuesta es conformada por un núcleo con la presencia de Hg, S, Fe y O, también está constituida por un frente de reacción rodeado de un halo de cenizas con la presencia de Fe y O, indicando que la difusión transcurre a través del desplazamiento de los iones SO_4^{2-} y Hg^{2+} desde el núcleo sin reaccionar hacia la solución, conjuntamente con la difusión de los iones OH^- desde la solución hacia la partícula a través del halo de cenizas, determinando que el comportamiento que describe el proceso de descomposición de jarosita de mercurio en medio NaOH, es el modelo cinético de partículas esféricas de tamaño constante y núcleo sin reaccionar, que se caracteriza por presentar en la curva de descomposición un periodo de inducción, de conversión progresiva y de estabilización. Evaluando los datos del periodo de conversión progresiva se determinó la etapa controlante de la velocidad de reacción a través de control por transporte y control químico, obteniendo coeficientes de correlación lineal para el azufre de 0.9671 y 0.9945, para el mercurio 0.9471 y 0.9943 respectivamente, indicando que la reacción química controla el proceso de descomposición.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por permitirnos realizar el trabajo experimental en el laboratorio de metalurgia extractiva, también agradecemos al Instituto Politécnico Nacional por brindarnos el apoyo para realizar los estudios de MEB-EDS.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Johari, N. Saman, S.T. Song, S.C. Cheu, H. Kong and H. Mat: Development of coconut pith chars towards high elemental mercury adsorption performance e Effect of pyrolysis temperatures. *Chemosphere*, 2016, vol. 156, pp. 56 – 68.
- [2] Richard J.C. Brown, Sharon L. Goddard, David M. Butterfield, Andrew S. Brown, Chris Robins, Chantal L. Mustoe and Elizabeth A. McGhee: Ten years of mercury measurement at urban and industrial air quality monitoring stations in the UK. *Atmospheric Environment*, 2015, vol. 109, pp. 1 – 8.
- [3] B. Duo and H. Chen: Removal of toxic mercury (II) from aquatic solutions by synthesized TiO₂ nanoparticles. *Desalination*, 2011, vol. 269, pp. 260 – 265.
- [4] Mohamad J. Assari, A. Rezaee and H. Rangkooy: Bone char surface modification by nano – gold coating for elemental mercury vapor removal. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 342, pp. 106 – 111.
- [5] K. Alonso, A. L. Delgado. and F.A. López: A kinetic study of the thermal decomposition of ammoniojarosite. *Journal of Materials Science*, 1998, vol. 33, pp. 5821 – 5825.
- [6] F. Patiño, I. Reyes, I. Rivera, M. Reyes, J. Hernández and M. Pérez: Decomposition Kinetics of Argentinian Lead Jarosite in NaOH Media. *Sociedad Química de México*, 2011, vol. 55, pp. 208 – 213.
- [7] F. Patiño, A. Roca, M. Reyes, M. Cruells, I. Rivera and Leticia. E. Hernández: Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition and Cyanidation of Argentojarosite. *Sociedad Química de México*, 2010, vol. 54, pp. 216 – 222.
- [8] Iván A. Reyes, I. Mireles, F. Patiño, T. Pandiyan, Mizraim U. Flores, Elia G. Palacios, Emmanuel J. Gutiérrez and M. Reyes: A study on the dissolution rates of K – Cr(VI) – jarosites: kinetic analysis and implications. *Geochemical Transactions*, 2016, vol. 17, pp. 1 – 18.
- [9] J. E. Dutrizac and S. Kaiman: Synthesis and properties of jarosite – type compounds. *Canadian Mineralogist*, 1976, vol. 14, pp. 151 – 158.
- [10] I. Mireles, Iván A. Reyes, Víctor H. Flores, F. Patiño, Mizraim U. Flores, M. Reyes, M. Acosta, R. Cruz and Emmanuel J. Gutiérrez: Kinetic Analysis of the Decomposition of the KFe₃(SO₄)_{2-x}(CrO₄)_x(OH)₆ Jarosite Solid Solution in Ca(OH)₂ Medium. *Sociedade Brasileira de Química*, 2016, vol. 26, pp. 1024 – 1025.
- [11] Mizraim U. Flores, F. Patiño, Iván A. Reyes, I. Rivera, M. Reyes and J. Juárez: Kinetic Modeling of the Alkaline Decomposition of Potassium Arsenojarsite. *Sociedade Brasileira de Química*, 2012, vol. 23, pp. 1018 – 1023.
- [12] Iván A. Reyes, F. Patiño, I. Rivera, Mizraim U. Flores, M. Reyes and J. Hernández: Alkaline Reactivity of Arsenical Natrojarosite. *Sociedade Brasileira de Química*, 2011, vol. 22, pp. 2260 – 2267.
- [13] J. E. Dutrizac and T.T Chen: The synthesis of mercury jarosite and the mercury concentration in jarosite – family minerals. *Canadian Mineralogist*, 1981, vol. 19, pp. 559 – 569.
- [14] F. Patiño, Iván A. Reyes, Mizraim U. Flores, T. Pandiyan, A. Roca, M. Reyes and J. Hernández: Kinetic modeling and experimental design of the sodium arsenojarsite decomposition in alkaline media: Implications. *Hydrometallurgy*, 2013, vol. 137, pp. 115 – 125.
- [15] A. Ballester, Luis. F. Verdeja and J. Sancho: *Metalurgia extractiva fundamentos*, 1 st ed, Síntesis, S.A., Madrid, 2000, pp. 171 - 198.

II.5-IMPACTO DEL AMBIENTE FISICOQUÍMICO DE LA MOLIENDA EN LA FLOTACIÓN DE UN MINERAL SULFUROSO

Laura P. Ángeles Palazuelos^{a*}, Martín Reyes P.^a, Elia Palácios B.^b, Francisco Patiño C.^c, Julio C. Juárez T.^a, Iván A. Reyes D.^d, Mizraim U. Flores G.^e

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Abasolo 600 Col. Centro C.P. 42000, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Unidad profesional, Adolfo López Mateos. C.P. 07738, México, D.F. Tel-Fax. 5729600.

^c Ingeniería en energía. Universidad Politécnica Metropolitana de Hidalgo. Boulevard acceso a Tolcayuca 1009, Ex-Hacienda San Javier, 43860, Tolcayuca, Hgo.

^d Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Av. Sierra Leona 550, Lomas 2^a. Sección 78210 San Luis Potosí, S.L.P., México

^e Área de Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo, Camino a Ahuehuetitla #301 Col. Las Presas, Tulancingo, Hidalgo, México 43642.

*Autor de correspondencia: laura_angeles_palazuelos@yahoo.com

RESUMEN

Se realizaron una serie de pruebas de molienda para analizar el cambio en las propiedades fisicoquímicas de la pulpa y determinar el impacto en la posterior flotación de un mineral sulfuroso. Se empleó un molino con medios de acero y las variables evaluadas: potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción (ORP), oxígeno disuelto (OD) y conductividad eléctrica (κ) fueron monitoreadas continuamente (5, 10, 15 y 20 minutos). Asimismo, se realizó el análisis químico de la solución acuosa de la pulpa mediante espectroscopia de plasma por inducción acoplada (ICP). Los resultados del pH y OD indican que las variables fisicoquímicas tienden a disminuir al principio de la molienda; el ORP muestra un potencial oxidante para todas las pruebas y en lo que respecta a la conductividad eléctrica, presenta un aumento importante debido a la liberación de iones a la solución. El análisis químico revela que únicamente se encuentran en la solución acuosa los elementos azufre, calcio y magnesio; estos dos últimos provenientes de los materiales de ganga. En el caso del azufre, se debe a la oxidación de los sulfuros. No se observa presencia de elementos metálicos en la solución ya que éstos precipitan como óxidos u hidróxidos en la pulpa.

Palabras clave: oxidación, molienda, flotación, sulfuros, variables fisicoquímicas

ABSTRACT

A number of grinding tests were performed to analyze the change in the physico-chemical of the pulp and determine the impact of this change in the subsequent flotation of a sulphide ore. A mill with steel grinding media was used and the variables: hydrogen-ion potential pH, electrical conductivity κ , oxidation - reduction potential ORP and dissolved oxygen DO were continuously monitored (5, 10, 15 and 20 minutes); Furthermore, the chemical analysis of the aqueous solution of the pulp was carried out using Inductively Coupled Plasma spectroscopy (ICP). The results of the physicochemical variables

show that pH and DO tend to decrease at the beginning of the grinding; ORP reveals an oxidizing potential for all tests; with respect to electrical conductivity, it presents a significant increase due to the release of ions to the solution. Chemical analysis exposes that in the aqueous solution, only the elements sulfur, calcium and magnesium are present. The latter two from gangue materials. In the case of sulfur, it is due to oxidation of the sulphides. No presence of metal elements in the slurry is observed because they precipitate as hydroxides or oxides in the pulp.

Keywords: oxidation, grinding, flotation, sulphur, physicochemical variables

1. INTRODUCCIÓN

La presente investigación, tiene el objetivo de analizar el cambio que sufren las variables fisicoquímicas; pH, ORP, OD y conductividad eléctrica durante el proceso de molienda de un mineral sulfuroso y evaluar el impacto del estado de estas variables en la posterior flotación secuencial del mineral.

Los minerales sulfurosos son compuestos muy interesantes, debido a la variedad de estados de oxidación, números de coordinación, simetría, estequiometría, densidad y propiedades ácidas-básicas de su superficie [1], asimismo son la fuente principal de la mayoría de los metales base [2]; sin embargo, presentan diferentes problemas a lo largo de las diferentes etapas de su beneficio y extracción. A pesar de esto, los minerales sulfurosos logran ser procesados a escala industrial a través del método de flotación de espumas, obteniendo resultados importantes [3].

El proceso de flotación de sulfuros es altamente complejo, y depende de varios factores afectan el resultado [4]. Se ha demostrado que la eficiencia del proceso de flotación se ve fuertemente influenciada por la adición de reactivos, la composición química de la pulpa (el potencial redox, el pH y el oxígeno) y la propia composición del mineral [5, 6]. Asimismo, diversos estudios establecen que la etapa de molienda, previa a la flotación es de fundamental importancia, ya que su función no se limita únicamente a la disminución del tamaño de partícula y la liberación del mineral, sino que provee a la superficie una condición conductiva que facilita el posterior proceso de flotación selectiva [7].

Durante la molienda, ocurren una serie de mecanismos químicos, tales como la reducción del potencial óxido-reducción (ORP) y el oxígeno disuelto, la formación de una capa de hidróxido de hierro sobre la superficie [8], precipitación desde la solución [9] y una interacción galvánica entre el mineral y los medios de molienda, así como entre los propios minerales, como se puede observar en la Fig.1.

Particularmente, el proceso de interacción galvánica es el que ha recibido mayor atención, por lo que se describe a continuación:

A nivel de la superficie ocurren reacciones de óxido-reducción, debido a la diferencia de potenciales [10]. En la interacción, el mineral con el más alto potencial de electrodo actúa como cátodo y se reduce, mientras que el mineral con menor potencial, se convierte en el ánodo y se oxida [11].

Los medios que contienen hierro, resultan anódicos respecto a los minerales sulfurosos, permitiendo un flujo de electrones desde el hierro hacia el mineral. Como resultado, el medio se corroe a una tasa acelerada y los electrones extra provocarán la reducción del oxígeno disuelto en la interface mineral-agua, asimismo reaccionan con el agua para formar iones hidroxilo [12].

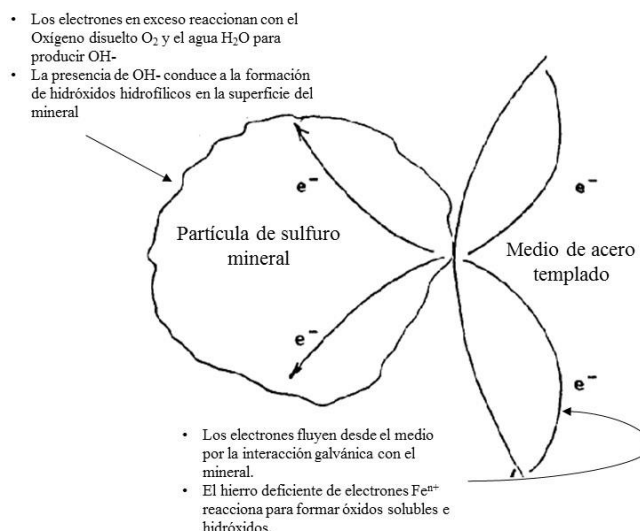


Figura 1. Interacción galvánica entre mineral sulfuroso y medios de acero [12].

La presencia de estos iones hidroxilo cerca de la superficie del mineral permite la formación de una capa de hidróxidos metálicos, tanto de minerales valiosos como de ganga, trayendo dificultades para la separación del mineral [13].

Como se puede apreciar a partir de la Fig. 1, el pH de molienda, la concentración de oxígeno en la solución y el contenido de hierro proveniente del medio son los factores dominantes que controlan las especies oxidantes [14].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó mineral proveniente de un yacimiento tipo skarn de paragénesis Zn-Pb-Cu [15] localizado en el distrito minero de Zimapán, estado de Hidalgo, México. El mineral está constituido principalmente por Calcita ($CaCO_3$) y Wollastonita ($CaSiO_3$) y en menor proporción por sulfuros metálicos, como galena (PbS), esfalerita (ZnS), calcopirita ($CuFeS_2$), pirita (FeS_2) y arsenopirita ($AsFeS_2$). El mineral fue previamente quebrado, pulverizado y homogeneizado. Para las pruebas de molienda, se utilizó un molino de laboratorio con bolas de acero. Todos los experimentos emplearon agua desionizada. Cada una de las pruebas se realizó de acuerdo al siguiente procedimiento:

A 1000 ml de agua, se le midieron las variables fisicoquímicas: potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción mV (ORP), oxígeno disuelto mg/L (OD) y conductividad eléctrica $\mu S/cm$ (κ). Posteriormente, dicha agua fue acondicionada para obtener diferentes valores de pH inicial (7,9,10,11 y 12). Ajustando el valor de pH con hidróxido de sodio por su alta solubilidad en agua y para disminuir el valor se añadió ácido sulfúrico. Una vez alcanzado el pH necesario, se volvieron a evaluar las variables fisicoquímicas. En el molino, se añadió 500 g de mineral disuelto con agua ajustada al pH requerido y se colocó sobre unos rodillos para realizar la molienda del mineral. Para cada valor de pH, se realizaron moliendas individuales con mineral fresco, a 5, 10, 15 y 20 minutos. Se determinaron nuevamente las variables de la solución de la pulpa.

Una muestra de esta solución se analizó mediante espectroscopia de plasma por inducción acoplada (ICP) para establecer cuál especie oxidada es la más representativa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Variables Físicoquímicas

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para las variables físicoquímicas; potencial de iones hidrógeno (pH), potencial óxido-reducción mV (ORP), oxígeno disuelto mg/L (OD) y conductividad eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$ (κ), para los diferentes pH y tiempos de molienda.

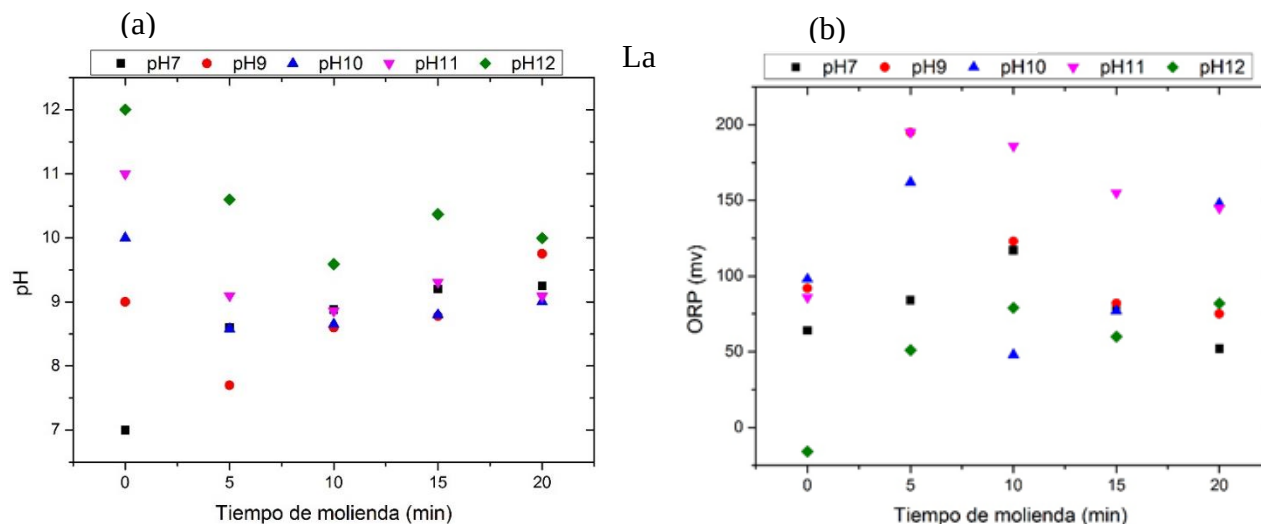


Figura 2. Resultados de las variables pH (a) y ORP (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

Fig. 2 (a) muestra los resultados obtenidos para el potencial de iones de hidrógeno (pH) en función del tiempo de molienda. Como se puede apreciar, esta variable presenta una disminución (para los pH iniciales de 9,10,11 y 12) durante los primeros minutos de molienda y conforme avanza el tiempo vuelve a incrementar ligeramente.

El descenso del pH por efecto de la molienda se debe a que los iones OH^- de la solución son adsorbidos por la superficie del mineral; asimismo disminuye debido a la acidez producida al generarse el ión sulfato por efecto de la oxidación.

Con respecto a la variable ORP, en la Fig. 2 (b) se observa que en todos los casos el valor aumenta durante los primeros minutos de molienda. En el caso del pH 11 se observa una tendencia decreciente después de los primeros 5 minutos. En los pH 7 y 9 el ORP aumenta durante los primeros 10 minutos y después desciende. Para los pH 10 y 12 no se tiene una tendencia. No obstante, en términos generales se percibe que se mantiene un ambiente oxidante. Por lo que la reducción en el potencial de pulpa conforme avanza el tiempo de molienda, concuerda con lo reportado en la literatura [16,17,18] y se debe a las reacciones electroquímicas que consumen el oxígeno disuelto y cambian el potencial hacia uno más reductor.

La Fig. 3 (a) indica los resultados obtenidos para la concentración de oxígeno disuelto. Como se puede observar, esta variable muestra una clara tendencia descendiente hasta el minuto 15, aumentando ligeramente hacia el final del tiempo de molienda. Este comportamiento se presenta debido a la oxidación del mineral y los medios de molienda, disminuyéndose el contenido de oxígeno de la pulpa.

En el caso de la conductividad eléctrica, κ , se puede apreciar en la Fig. 3 (b) que existe un incremento de esta variable desde los primeros 5 minutos de molienda, para todos los pH de inicio. No obstante, conforme avanza el tiempo de molienda, esta variable disminuye con respecto a los primeros minutos.

El aumento de la conductividad eléctrica se explica por la liberación de iones metálicos, de ganga y azufre a la solución, debido a la oxidación del mineral y la posterior disminución de esta variable se debe a la formación de hidróxidos que se adsorben en la superficie del mineral.

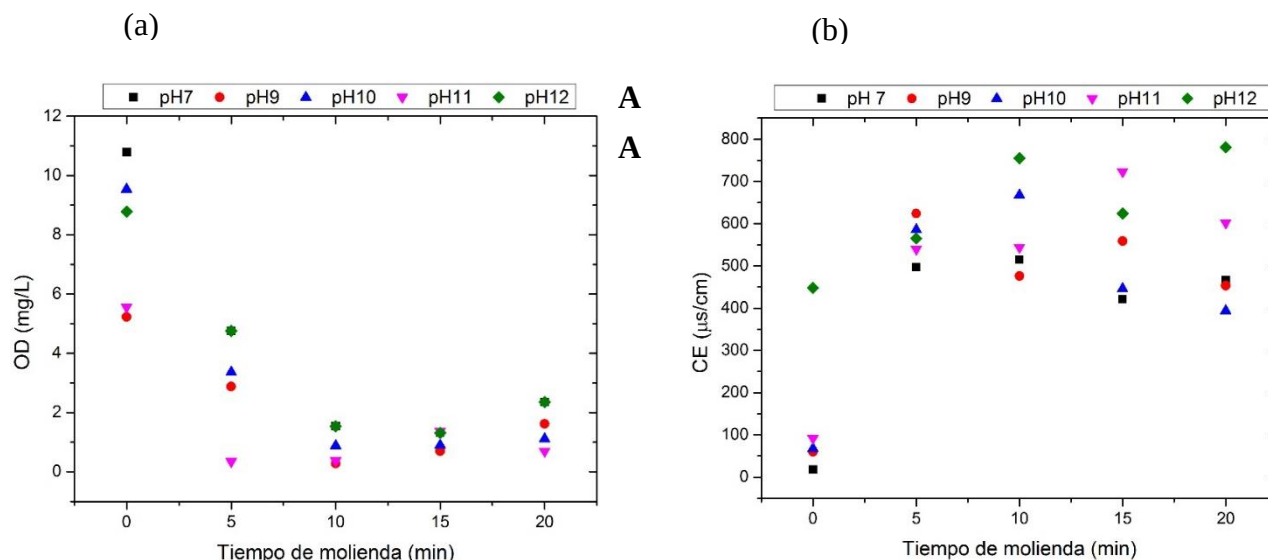


Figura 3. Resultados de las variables OD (a) y conductividad eléctrica (b) para diferentes tiempos de molienda y diferentes valores de pH inicial.

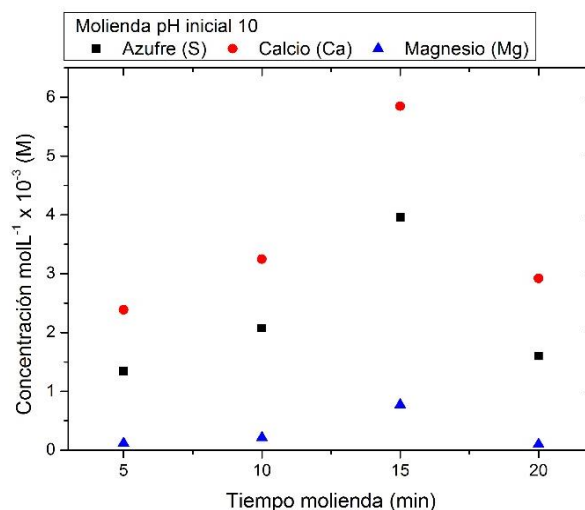


Figura 4. Análisis químico de la solución de la pulpa para pH inicial de 10.

3.2 Análisis químico de la solución de la pulpa

De igual manera se analizaron las soluciones obtenidas en las pruebas de molienda evaluando el contenido de Azufre, plata, cobre, arsénico, calcio, plomo, zinc, magnesio, manganeso, oro, antimonio y estaño usando ICP. Encontrando presentes en solución únicamente azufre, calcio y magnesio. Observando que el comportamiento de estos elementos es de manera uniforme a través de los diferentes valores de pH, como se observa en la Fig. 4 durante el tratamiento a pH 10.

Los tres elementos muestran una tendencia a incrementar a lo largo de los primeros 15 minutos de molienda y posteriormente disminuye su concentración, en parte por la coprecipitación junto con los hidróxidos de metales base.

CONCLUSIONES

De acuerdo al monitoreo de las variables fisicoquímicas, se puede observar que el pH disminuye durante la molienda, debido al consumo de los iones oxidrilo OH^- que son adsorbidos en la superficie del mineral; asimismo esta variable disminuye por la generación del ión sulfato; sin embargo, aunque el valor de pH disminuye, se continúa manteniendo un ambiente alcalino, que se requiere para la posterior flotación. Referente a la variable ORP no es posible observar una tendencia general para los pH de inicio, sin embargo, en todos los casos permanece un potencial oxidante, lo cual es propicio para que se lleve a cabo la adsorción del colector en la superficie mineral.

La concentración de oxígeno disuelto, presenta una disminución debido a la oxidación del medio de molienda y de los sulfuros presentes en el mineral, dicha disminución no beneficia la flotación, sin embargo, los valores de oxígeno disuelto se podrían elevar mediante una etapa de aereación posterior a la molienda. La conductividad eléctrica muestra un incremento evidente debido a que el proceso de molienda libera iones (Ca, S y Mg) a la solución lo que incrementa la conductividad.

Los resultados del análisis químico indican que únicamente están presentes en la solución de la pulpa los elementos calcio, magnesio y azufre. En los primeros minutos de molienda estos elementos presentan una tendencia a incrementar de manera similar; no obstante, conforme el proceso de molienda avanza (después de 15 minutos) la concentración en la solución disminuye. Estos elementos coprecipitan con los hidróxidos de los metales básicos (Cu, Zn, Fe, Pb) que se oxidan primero y sus productos son solubles debido al proceso electroquímico y condiciones químicas de la pulpa (pH), generando la formación de hidróxidos metálicos sobre la superficie mineral y el azufre se oxida encontrándose en la solución formando el ión sulfato. El resto de elementos metálicos precipitan y permanecen como sólidos en la pulpa, debido a su condición química.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Hanumantha Rao y I. Chernyshova: *The Open Mineral Processing Journal*, vol. 4, pp. 7-13, 2011.
- [2] J. Ralston, «Eh and its consequences un sulphide mineral flotation: *Minerals Engineering*, vol. 4, n° 7-11, pp. 859-878, 1991.
- [3] G. Rao: «Problems associated with complex sulphide ores and their beneficiation practices,» de *Mineral Characterisation and Processing*, Allied Publishers, 2004, pp. 140-142.
- [4] G. Berglund: *International Journal of Mineral Processing*, n° 33, pp. 21-31, 1991.

- [5] G. Hope, R. Woods y C. Munce: Minerals Engineering, vol. 14, nº 12, pp. 1565-1577, 2001.
- [6] N. Cook, «Mineral characterisation of industrial mineral deposits at the geological survey of Norway: a short introduction,» Nor. Geol. Unders. Bull., vol. 436, pp. 189-192, 2000.
- [7] S. Zhao y Y. Peng : Powder Technology, nº 230, pp. 112-117, 2012.
- [8] S. Grano, J. Ralston y R. Smart: International Journal of Mineral Processing, nº 30, pp. 69-97, 1990.
- [9] V. Cullinan: Improving the flotation response of fine galena, University of South Australia, 1999.
- [10] S. Rao, G. Labonté y J. Finch, «Electrochemistry in the plant,» de Innovations in flotation technology, Department of Chemistry, Aristotle University, 1992, pp. 57-100.
- [11] I. Suzuki: Biotechnology, vol. 19, pp. 119-132, 2001.
- [12] C. Martin, M. R.E., J. Finch y S. and Rao: Minerals Engineering, vol. 4, nº 2, pp. 121-132, 1991.
- [13] T. Healy: Pulp chemistry, surface chemistry and flotation, Jones, M.H., Woodcock, J.T., 1984.
- [14] S. G. D. F. J. R. Yongjun Peng: Int. J. Miner. Process, nº 70, pp. 67-82, 2003.
- [15] M. Yta y R. Moreno: La mineralización en los distritos mineros Pachuca-Real del Monte y Zimapán. Su papel en la evolución metalogénica del estado de Hidalgo, México, vol. 3, Libro guía de excursión geológica, México., 1997, pp. 73-87.
- [16] F. K.S.E., S. T.V. y L. Nilsson: International Journal of Mineral Processing, vol. 38, p. 157–175, 1993.
- [17] J. H. V. K. R. Leppinen: Minerals Engineering, vol. 11, nº 1, pp. 39-51, 1998.
- [18] C. M. R. F. J. R. S. Martin: Minerals Engineering, vol. 4, nº 2, pp. 121-132, 1991.
- [19] J. Tossel y D. Vaughan, Theoretical Geochemistry: Application of Quantum Mechanics in the Earth and Mineral Sciences., New York: Oxford University Press, 1992.
- [20] W. Bruckard, G. Sparrow y J. Woodcock: International Journal of Mineral Processing, vol. 100, pp. 1-13, 2011.

TÓPICO III: CIENCIAS DE LA TIERRA

III.1-MARCO GEOLÓGICO REGIONAL Y LITOLÓGICO DE LA ZONA ARQUEOLÓGICA DE HUAPALCALCO, TULANCINGO, HIDALGO

L. E. Ortiz-Hernández^{a*}, J. C. Escamilla-Casas^a, E. Cruz-Chávez^b, J. Castro Mora^c

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

^bÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
kius_ec@yahoo.es

^cÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
jcastro@geofisica.unam.mx

* Autor de correspondencia: leoh44@hotmail.com

RESUMEN

La zona arqueológica de Huapalcalco se localiza a 4 km al norte de la ciudad de Tulancingo, Hidalgo, sobre la ladera oeste del domo Napateco. Los monumentos arqueológicos están emplazados al pie de una unidad ignimbrítica riolítica con disyunción columnar, producida durante el enfriamiento de ésta, la cual forma parte del complejo de domos riolíticos del Yolo y de las últimas emisiones piroclásticas relacionadas a la caldera de Tulancingo (Plioceno, 32 km de diámetro) o la de Acoculco (Pleistoceno, 18 km de diámetro), la cual está anidada a la primera. El complejo dómico El Yolo es de edad Plioceno y tiene una longitud aproximada de 30 km y una orientación general N65°O en su eje mayor y 15 km en su eje menor, en la porción oriental de la ciudad de Tulancingo, en el sector oriental de la Faja Volcánica Transmexicana. Es de composición silícica con litología variada: derrames de lava riolítica a dacítica, flujos piroclásticos formando brechas de derrame con intercalaciones de lentes de obsidiana, vitrófidos e ignimbritas. Este complejo es intrusionado por diques basálticos, posiblemente cuaternarios. Los vestigios arqueológicos líticos poseen características del lugar o sus inmediaciones, ya que corresponden a rocas ígneas extrusivas como basalto y escoria basáltica, toba riolítica a dacítica, escasa riolita y andesita y sólo hay discrepancia en una muestra de roca intrusiva (monzogabro), la cual no existe en la zona de influencia regional.

Palabras Clave: Geología, regional, litología, Huapalcalco, Hidalgo.

ABSTRACT

The Huapalcalco archeological zone is located 4 km to the north of the Tulancingo city, in the state of Hidalgo, over the western flank of the Napateco volcanic dome. The archeological edifices are places at the floor of a rhyolitic ignimbrite unit correlated with the silicic, El Yolo dome complex, and with the latest pyroclastic emissions of the Pliocene, Tulancingo caldera (32 km diameter), or the Pleistocene, Acoculco caldera (18 km diameter). El Yolo dome complex is Pliocene in age, with a general trend N65°W, and 30 km x 15 km in length. The complex is located to the East of the Tulancingo city, in the eastern segment of the Trans Mexican Volcanic Belt. Is a silicic complex with a

variety of lithology: rhyolitic to dacitic lava flows, pyroclastic flows forming breccias interbedded with obsidian lenses, some vitrophyres, and ignimbrites. This complex is intruded by basaltic dikes, probably of Quaternary age. Archeological vestiges are lithologically similar to the rocks of the area, because they are extrusive rocks like massive and scoriaceous basalts, rhyolitic to dacitic tuffs, and scarce rhyolite and andesite. Nevertheless, there is an intrusive rock (monzogabbro), that is not correlates to the regional source area.

Keywords: Geology, regional, lithology, Huapalcalco, Hidalgo State.

1. INTRODUCCIÓN Y MARCO GEOLÓGICO REGIONAL

Las zonas arqueológicas ubicadas en el sector oriental de la Faja Volcánica Transmexicana (FVT), en el estado de Hidalgo (Huapalcalco: 20° 07' 30'' N, 98° 21' 50'' O y Xihuingo; 19° 47' 00'' N, 98° 33' 00'' O; Figura 1), son importantes porque muestran que la ocupación por grupos humanos ha sido en diferentes épocas y se remonta a varios miles de años, como lo demuestra la existencia de pinturas rupestres de hace 9000 años A.C. en Huapalcalco, y probablemente de fines del Pleistoceno en Xihuingo [1].

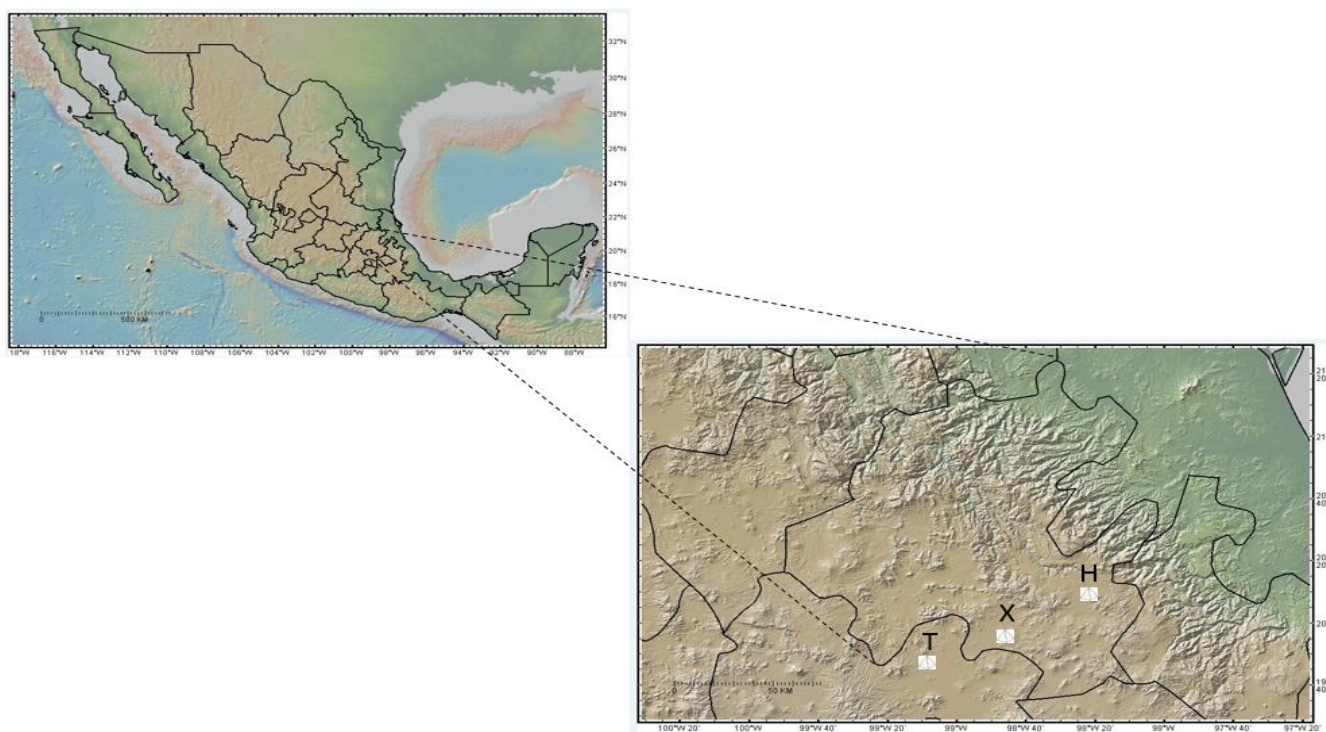


Figura 1. Mapa de localización geográfica [2], del estado de Hidalgo y de las zonas arqueológicas de Huapalcalco (H), Xihuingo (X), y Teotihuacán (T). El límite estatal es aproximado, así como la ubicación de las zonas arqueológicas.

Estas zonas arqueológicas constan de un sólo edificio piramidal, pero existe, además, otros vestigios arqueológicos como son conchas [3] y materiales líticos, que se utilizaban como herramientas para las

actividades cotidianas. La cercanía de Huapalcalco a la zona arqueológica de Xihuingo y la influencia de la zona arqueológica de Teotitihuacán (19° 41' 00'' N, 98° 52' 00'' O), es innegable.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología incluyó reconocimientos de campo y muestreo de la región estudiada y su área de influencia. Se tomó la cartografía geológica realizada por [4] y la topografía del INEGI [5].

El muestreo petrográfico se efectuó en algunos afloramientos, tratando en lo posible de obtener las rocas sin alteración. Se estudiaron 20 láminas delgadas de 30 micras de espesor, para definir los litotipos presentes y conocer su textura, mineralogía primaria y secundaria y su clasificación. Se realizó el análisis litológico megascópico de 73 muestras arqueológicas facilitadas por la Arqueóloga Enriqueta Olguín, para su clasificación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Geología regional

La FVT constituye una provincia geológica con predominio de estructuras volcánicas (volcanes, domos, y calderas). La FVT no es una cadena volcánica uniforme, más bien es un mosaico complejo de campos volcánicos, cada uno con sus propias características. En su sector oriental, dentro del estado de Hidalgo, en México central, la FVT está constituida por campos volcánicos calcoalcalinos, litológicamente diversos (basalto, andesita, dacita, riolita), cuya edad varía desde el Mioceno hasta el Plioceno-Cuaternario ([6]; [7]; [8]; [9]; [10] y un complejo volcánico riolítico peralcalino (Cerro Las Navajas), del Pleistoceno [11]. Morfológicamente, constituye pequeñas sierras y valles situados por arriba de los 2,000 msnm, destacando entre sus estructuras volcánicas: conos cineríticos, volcanes compuestos, calderas, domos, flujos piroclásticos y derrames lávicos asociados con fracturas y fallas regionales orientadas NE-SO y NO-SE, muchas de las cuales corresponden a grabens.

Algunas de las estructuras que han sido descritas en el sector oriental de la FVT son: el complejo estratovolcánico riolítico peralcalino del Pleistoceno de la sierra de Las Navajas [11] constituido de derrames de lava y domos con lentes de obsidiana, asociadas con depósitos piroclásticos de avalancha-brechas y tobas, y rocas epiclásticas. Este complejo sobreyace discordantemente a lavas andesíticas y dacíticas de la andesita Chichicuautila [7] y está asociado a lavas basálticas medianamente alcalinas [11]. El complejo de domos volcánicos de la sierra de Los Pitos que comprende un conjunto de domos andesíticos-riolíticos del Plioceno tardío rodeado en su periferia por volcanes pequeños del Cuaternario de composición dacítica y al sur de composición andesítica a basáltica [9]. La caldera de Chichicuautila [6] y [7]), que está fallada en su flanco sudoccidental, es una estructura semicircular (de forma de media luna) de 6 km de diámetro y altura de 250 m, formada de una secuencia de brechas y *lapilli* en una matriz de cenizas, intercaladas con andesitas pertenecientes a la andesita Chichicuautila [6]. Está unidad está cubierta discordantemente por la Formación Atotonilco El Grande, lo que le asigna una edad del Plioceno tardío. La porción septentrional de la caldera está disecada por una falla normal orientada N 5° O y bloque caído hacia el NE. La caldera de Acoculco, que consiste en un centro volcánico plio-pleistocénico (caldera anidada) de 18 km de diámetro [8], asociada a domos riolíticos anulares e ignimbritas. Está asociada a dos ciclos volcánicos principales: el primero entre 3-2.6 Ma y el segundo entre 1.8-1.3 Ma [8]. El campo volcánico de Apan [10], orientado según lineamientos NO-SE y cuyo vulcanismo fue activo entre 3-1.5 Ma, generó un vulcanismo basáltico a riolítico (50-75% de SiO₂), con afinidad calcoalcalina. El semigraben de Tecocomulco, fosa tectónica orientada NE-SO

parece controlar el alineamiento de varios conos de cenizas. El complejo dómico del cerro Xihuingo [6], con una longitud aproximada de 6 km en su eje mayor está afectado por fracturas orientadas N-S. Consiste de cinco domos alineados E-W, de composición andesítica y de edad probable plio-pleistocénica [10].

3.2 Geología y estructura del campo volcánico de Tulancingo

El complejo de domos riolíticos de El Yolo es un campo volcánico silíceo pliocénico cuyo afloramiento se extiende aproximadamente 30 km de longitud con una orientación burda N65°O de su eje mayor y 15 km de su eje menor, en la porción oriental de la ciudad de Tulancingo, en el sector oriental de la FVT (Figura 2). Al estudiar la geología de esta región, [7] reconocen seis unidades volcánicas pertenecientes a tres episodios magmáticos: el más antiguo representado por flujos de lava andesítica correlacionables con el Grupo Pachuca y domos de traquita y riolita de la riolita Chignahuapan, el segundo por lavas, brechas y tobas silíceas de la Riolita Navajas (400 m de espesor) y las lavas andesíticas intercaladas con brechas y tobas de *lapilli* de la andesita Chichicuautila [6], y por la Formación Atotonilco El Grande, el último por flujos basáltico-andesíticos extravasados durante el Pleistoceno-Holoceno. [8] interpretan el vulcanismo de Tulancingo como parte de una gran caldera de 32 km de diámetro que se formó entre los 3 a 2.6 Ma. [12] interpreta el vulcanismo de Tulancingo-Acocalco como resultado de la evolución de dos calderas sobrepuestas. La más antigua (Tulancingo), con 32 km de diámetro, originada en el Plioceno y otra más reciente (Acocalco), con 18 km de diámetro y edad Pleistoceno, se encuentra anidada en la primera (Figura 2).

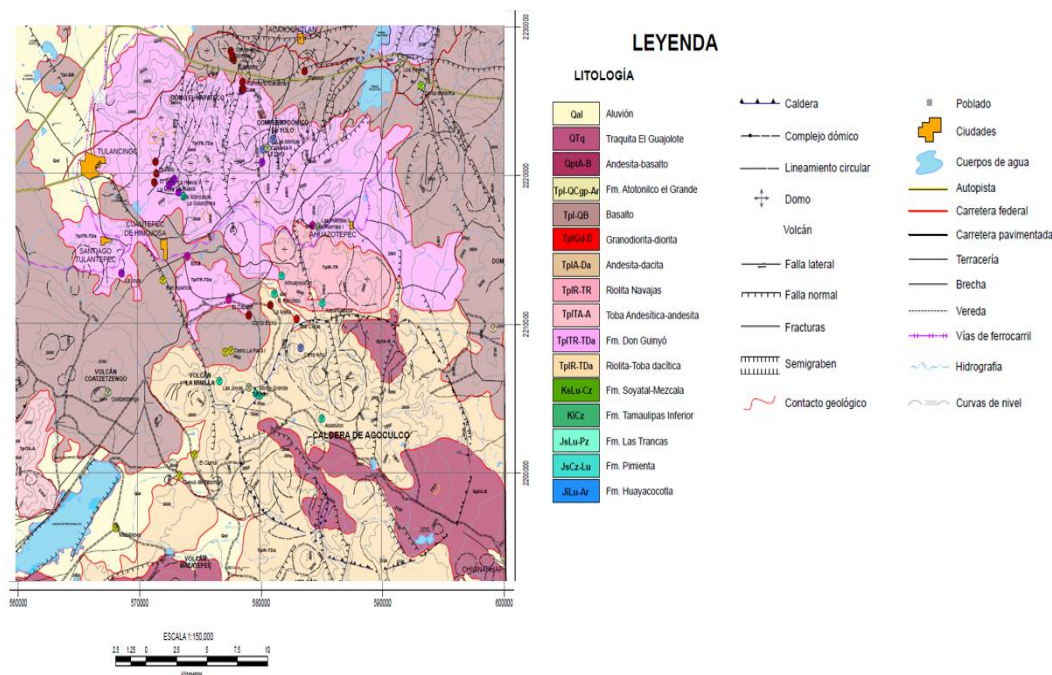


Figura 2. Mapa geológico regional de Tulancingo (según [4]), mostrando las unidades litológicas y las estructuras geológicas presentes en el área. La zona arqueológica de Huapalcalco muestra un símbolo de pirámide.

Los domos presentan varias estructuras como son: disyunción columnar que constituye columnas perpendiculares a la dirección de flujo, líneas o planos de fluidez formando lajas o pseudoestratos, plegamiento visible inclusive en láminas delgadas (microplegamiento) y vesiculación resultante del

escape de volátiles. Asimismo, es común observar devitrificación del vidrio volcánico con formación de esferulitas y zonas de alteración hidrotermal con desarrollo de caolín o zeolitas. La Figura 3 muestra algunos rasgos al afloramiento del complejo de domos El Yolo.

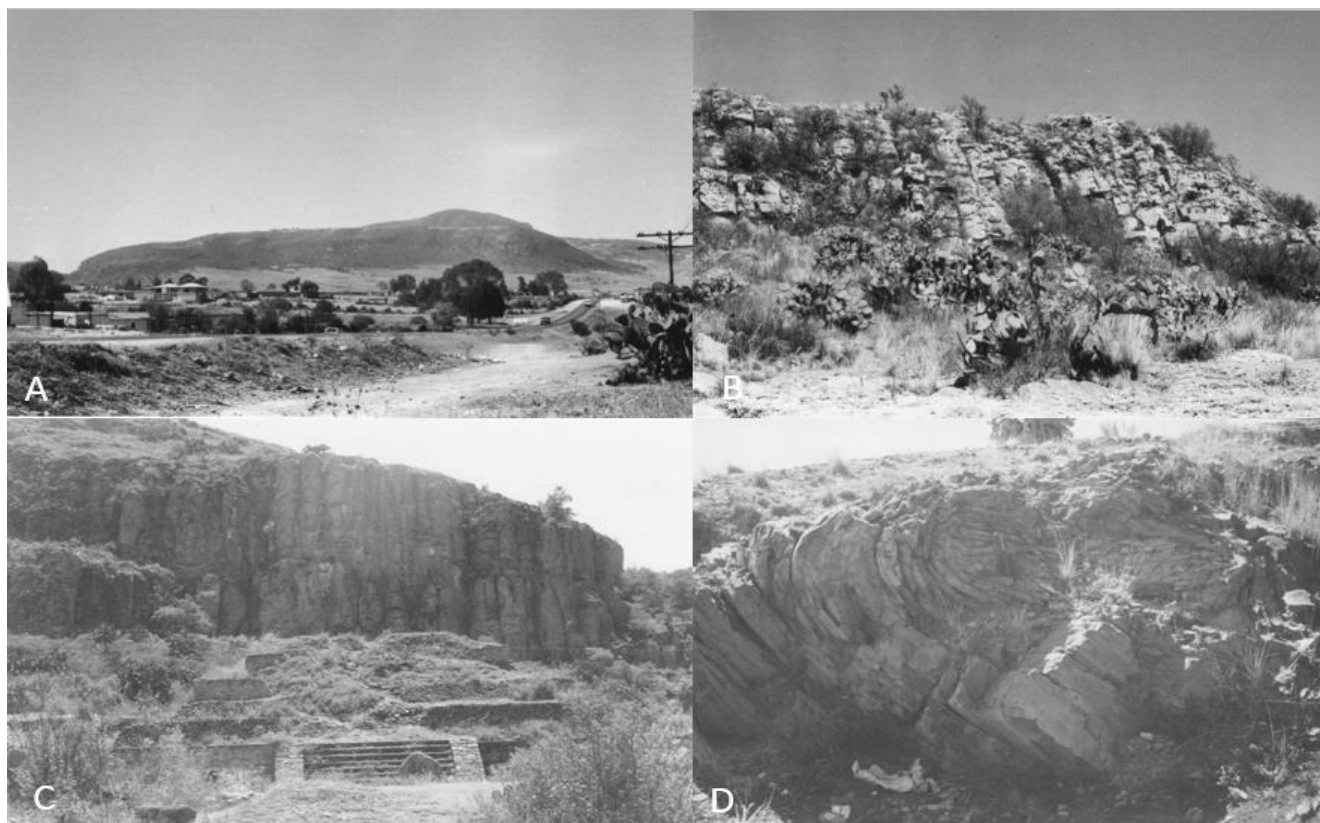


Figura 3. Fotografías de afloramientos del complejo de domos El Yolo. A): Panorámica del flanco NE del domo elongado Cerro El Napateco, B): Disyunción columnar en riolita del Cerro El Napateco, C): Disyunción columnar en ignimbrita riolítica del Cerro El Napateco, en la zona arqueológica de Huapalcalco, D): Pliegues en un foco de emisión de riolita en el Cerro El Abra.

3.3 Petrografía del Complejo de Domos

La litología predominante observada en las lavas es: riolita masiva, riolita fluidal, riolita esferulítica, riolita con micropliegues, además de vitrófidos. Las ignimbritas fueron reconocidas únicamente en la zona arqueológica de Huapalcalco, donde existe una unidad ignimbrítica riolítica con disyunción columnar. La petrografía muestra que los litotipos son variados predominando las riolitas de oxihornblenda con textura vítrea a esferulítica, que denotan algunos pliegues. La mineralogía predominante es oligoclasa-andesina, sanidino, cuarzo, oxihornblenda, hematita, limonita, caolinita y zeolitas. En la matriz de la roca se observa vidrio volcánico en proceso de devitrificación, que forma esferulitas con intercercamientos radiales de albita y cuarzo (Tabla 1). En el caso de los basaltos se reconoce, labradorita, olivino, vidrio volcánico y hematita. El origen de las rocas es ígneo extrusivo, con excepción de un dique basáltico (hipabisal), que corta al complejo El Yolo.

Tabla 1. Litotipos predominantes del complejo de domos, estudiados mediante petrografía.

Olc=oligoclasa, Ad=andesina, Ab=albita, La=labradorita, Sa=sanidino, Qtz=cuarzo, Ol=olivino, Vi=vidrio volcánico, Oh=oxihornblenda, Mgt=magnetita, Hem=hematita, Kln=caolinita, Chl=clorita, Cpt=zeolitas (clinoptilolita), Lim=limonita.

Referencia	Localización	Estructura y/o textura	Mineralogía	Clasificación
TUH1	Cerro El Abra	Esferulítica, en parte traquítica	Olc, Sa, Qtz, Vi, Oh, Hem, Ab	Riolita esferulítica
HUH2	Huapalcalco	Axiolítica en parte fluidal	Olc, Sa, Qtz, Vi, Mgt, Hem, Cl, Ab	Ignimbrita riolítica
TUL1	San Alejo	Afanítica, fluidal	Olc, Sa, Qtz, Vi, Hem, Lim	Riolita fluidal
DTH1	Cerro Napateco	Porfídica, columnar	Olc, Sa, Qtz, Vi, Hem, Kln	Riolita columnar
DTH2	Cerro El Abra	Afanítica, esferulítica	Olc, Sa, Qtz, Vi, Hem, Ab	Riolita esferulítica con oxidación
DTH3	Cerro El Abra	Afanítica, vesicular	Olc, Sa, Qtz, Vi, Hem, Lm. Ab	Riolita vesicular con oxidación
DTH4	Cerro El Abra	Afanítica, pseudoestratificada	Olc, Sa, Qtz, Vi, Hem, Lm. Ab	Riolita ligeramente oxidada
TAH1	Ejido Tezoncualpa	Afanítica	Olc, Sa, Qtz, Vi, Mgt, Hem	Riolita
TAH2	Ejido Tezoncualpa	Afanítica, fluidal	Olc, Sa, Qtz, Vi, Mgt, Hem	Riolita fluidal
MTH1	Poblado La Mesa	Piroclástica	Olc, Sa, Qtz, Vi, Mgt, Chl	Toba riolítica caolinizada
MTH2	Poblado La Mesa	Afanítica, compacta	Olc, Ad, Sa, Qtz, Vi, Kln, Hem,	Dacita con oxidación
MTH3	Poblado La Mesa	Afanítica, compacta	Olc, Ad, Sa, Qtz, Vi, Kln, Chl, Hem, Cpt	Dacita zeolitizada
MTH4	Poblado El Encinal	Porfídica, compacta	Olc, Sa, Qtz, Vi, Kln, Hem, Lim	Riolita caolinizada
POH1	Cerro Napateco	Vítrea	Vi	Pómez
DACH1	El Mago	Afanítica, fluidal	Olc, Ad, Sa, Qtz, Vi, Kln	Dacita

BAH1	Arroyo Alcholoaya	Afanítica, vesicular	La, Vi, Ol, Hem	Basalto vesicular
------	-------------------	----------------------	-----------------	-------------------

3.4 Material lítico encontrado en el sitio

A partir del análisis del material arqueológico, se desprenden los siguientes resultados: el material lítico encontrado en el sitio arqueológico posee características del lugar o sus inmediaciones, ya que corresponde a basalto afírico, por lo general vesicular; sólo alguno con textura porfídica tiene escasos fenocristales de plagioclasa, y otro de ellos es de gran densidad, por lo que podría tratarse de basalto ankaramítico o picrítico. Le sigue en abundancia la toba riolítica y dacítica, así como la escoria basáltica. La riolita y la andesita están subordinadas. Únicamente una sólo muestra discrepa del conjunto en virtud de que se trata de roca intrusiva (monzogabro), con una gran densidad, la cual no existe en la zona de influencia regional. La tabla 2 muestra la clasificación litológica de las muestras estudiadas.

Tabla 2. Relación de muestras litológicas del sitio arqueológico de Huapalcalco, Hidalgo.

*Presentan alteración del vidrio volcánico, con algo de oxidación.

NÚMERO DE MUESTRA	ESTRUCTURA Y/O TEXTURA	CLASIFICACIÓN	ORIGEN
L34, L35, L36, L37, L38, L39, L40, L41, L42*, L43, L44, L45, L46, L47, L48, L51, L53, L54, L55, L56, L57, L58, L60, L61, L62, L63, L67, L71, L73, L76, 8346, 83L55, 8385	Vesicular, afanítica. L61 presenta escasos fenocristales de plagioclasa. L67 presenta alta densidad, por lo cual podría tratarse de un basalto ankaramítico o de un basalto picrítico.	Basalto vesicular	Ígneo extrusivo
1, 2, 6*, 12, 33	Escoriácea. La muestra 12 presenta textura brechoide	Escoria basáltica	Ígneo extrusivo
9, 10, 13, 15, 17, 18*, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28*, 29, 30, 31*, 32, L65*, L75	Piroclástica	Toba riolítica con diferentes grados de alteración	Ígneo extrusivo
4, 5, 7, 8, 11, 29*	Piroclástica	Toba dacítica	Ígneo extrusivo
16, L67*	Masiva, afanítica	Riolita	Ígneo extrusivo
L54, 170	Masiva, afanítica	Andesita	Ígneo extrusivo
83L50, 83L66	Fanerítica, densa	Monzogabro	Ígneo intrusivo

4. CONCLUSIONES

Se enmarcó a la zona arqueológica de Huapalcalco en su contexto geológico regional y se estableció el tipo de litología que predomina en el área de influencia de ésta, determinándose que corresponde a rocas ígneas extrusivas. El contexto geológico regional está asociado a estructuras volcánicas (principalmente a la caldera Tulancingo y la caldera Acoculco, así como a un complejo de domos riolítico-dacíticos y rocas piroclásticas asociadas, así como algunos basaltos posteriores). La procedencia de los vestigios arqueológicos líticos como son las tobas riolíticas a dacíticas, es seguramente del complejo de domos El Yolo, no así los basaltos que son muy vesiculares y podrían proceder de las cercanías a la zona de influencia de la zona arqueológica, al igual que la escoria basáltica. Asimismo, el edificio piramidal está constituido de tobas riolíticas, riolitas y basaltos vesiculares. El basalto denso de tipo ankaramítico o picrítico, puede proceder de la barranca de Alcholoaya, en donde se ha encontrado esta litología hacia la base de la secuencia volcánica, expuesta cerca del poblado de San Bartolo. Con respecto al monzogabro, cuyo origen es ígneo intrusivo, no procede del área de influencia regional, dado que el afloramiento más cercano de rocas intrusivas se localiza en la localidad de Chachahuantla, Puebla, en el núcleo del Anticlinorio de Huayacocotla, distante unos 40 km hacia el NE de Huapalcalco, pero corresponde a un tronco diorítico. Habría que considerar la zona de influencia de Huapalcalco, de manera aún más regional, dado que el valle de Tulancingo mantenía intercambio de bienes con grupos humanos que habitaban las costas del Golfo de México y del Océano Pacífico [3], y en esas zonas si hay afloramientos de rocas intrusivas de tales características.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Gobierno del Estado de Hidalgo. Patrimonio natural, pinturas rupestres. **¡Error! Referencia de hipervínculo no válida..**
- [2]. GeomapApp, Marine Geoscience Data System. Columbia University. <http://www.geomapapp.org/>. 2014.
- [3]. Enriqueta Olguín, M.: Conchas arqueológicas de Huapalcalco, Tulancingo, Hidalgo, Valvas naturales y sus reproducciones. Anales de Antropología, 2004, v. 44, p. 31-75. ISSN 0185-1225.
- [4]. Javier Solana-López.: Geología regional y petrogénesis del vulcanismo silíceo de la región circundante a Tulancingo, estado de Hidalgo, tesis de maestría en Geología, IPN, ESIA-Unidad Ticomán, 2009, 99 p.
- [5]. Instituto de Estadística, Geografía e Informática (INEGI). Carta topográfica Tulancingo (F14D82), 1998, Segunda Edición.
- [6]. Odilón Ledezma-Guerrero: Hoja Calpulalpan 14Q-h(3) con resumen de la geología de la hoja Calpulalpan, Estados de México, Tlaxcala, Puebla e Hidalgo. Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 1987, Carta Geológica de México, serie 1:100, 000, mapa con texto.
- [7]. Armando Castro-García y Diego Córdoba-Méndez: Estratigrafía del área volcánica de Tulancingo, Hidalgo, México. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo 23. Pancromo, 1994, Vol. 1, No. 1, pp. 26-39.
- [8]. Aída López-Hernández, Gerardo de Jesús Aguirre-Díaz y Margarita López-Martínez: El complejo volcánico Tulancingo-Acoculco, dos calderas anidadas en el sector oriental del Cinturón Volcánico Mexicano: Segunda Reunión Nacional de Ciencias de la Tierra, Geos, 2000, vol. 20, pp. 309.

- [9]. José Juan Zamorano-Orozco, Luis Miguel Tanarro-García, José Lugo-Hubp y Gerardo Sánchez-Rubio: Evolución geológica y geomorfología del complejo dómico Los Pitos, norte de la Cuenca de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 2002, Vol. 19, No. 1, pp. 66-79.
- [10]. Armando García-Palomo, José Luis Macías, Gustavo Tolson, Gabriel Valdez y Juan Carlos Mora: Volcanic stratigraphy and geological evolution of the Apan region, east-central sector of the Trans-Mexican Volcanic Belt. *Geofísica Internacional*, 2002, vol. 41, núm.2, p. 133-150.
- [11]. S.A. Nelson y A. Lighthart: Field excursion to the Sierra Las Navajas, Hidalgo, Mexico-A Pleistocene peralkaline rhyolite complex with a large debris avalanche deposit. En: II Convención sobre la Evolución Geológica de México y Recursos Asociados (Pachuca, Hidalgo, 12-14 de septiembre 1997), 1997, Libro-guía de las excursiones geológicas, v.1 excursión 4, p. 89-96.
- [12]. Aída López-Hernández: Evolución volcánica del complejo Tulancingo-Acocalco y su sistema hidrotermal, estados de Hidalgo y Puebla, México. Tesis de Doctorado en Ciencias de la Tierra, UNAM, Juriquilla, Querétaro, 2009, 170 p.

III.2-EMPLAZAMIENTO DE DIQUES MAGMÁTICOS Y SU INTERPRETACIÓN TECTÓNICA: EJEMPLOS EN ROCAS TERCIARIAS DE LA SIERRA DE PACHUCA

José Cruz Escamilla-Casas^{a*}, L. E. Ortiz-Hernández^a, E. Cruz-Chávez^a, J. C. Castro-Mora^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

* Autor de correspondencia: jocesca@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Los diques de origen magmático son intrusiones que penetran y desplazan la roca encajonante, forman conductos desde la profundidad de la cámara alimentadora y fluyen ascendentemente a través de la parte superior de la corteza terrestre, hasta emplazarse. En este estudio, se considera que los diques son fracturas de tensión hidráulica en la roca encajonante, que están rellenas de magma y orientadas perpendicularmente al menor de los esfuerzos compresivos, σ_3 , de acuerdo a la teoría Andersoniana. Consecuentemente, los diques de una misma generación definirían el mapa del campo de esfuerzos asociados al régimen tectónico. A partir de la actitud estructural de diques en la Sierra de Pachuca se sugiere la geometría de los mismos y la orientación del campo de esfuerzos en la corteza (σ_1 , σ_2 , σ_3). A pesar de no contar con edades radiométricas para las diferentes unidades rocosas de la Sierra de Pachuca, se considera que estas rocas se instauraron durante el Oligoceno hasta el Pleistoceno. Sin embargo, las relaciones de corte entre la roca encajonante, la deformación frágil y el emplazamiento de diques, permiten establecer una secuencia relativa de eventos geológicos. Los resultados sugieren la asociación tectónica entre el emplazamiento de diques y la deformación frágil.

Palabras Clave: diques, tectónica, Oligoceno, Pleistoceno, Sierra de Pachuca.

ABSTRACT

Magmatic dikes are intrusions that penetrate and displace the host rock, form conduits connecting with the magmatic chamber, and get emplaced into the upper crust through ascending flows. In this work, dikes are considered hydraulic tension fractures in the host rock, infilled with magma, and oriented perpendicularly to the minimum compressive stresses, σ_3 , following Anderson's theory. Consequently, a dike swarm of a single generation defines the stress field map associated with the tectonic regime that prevailed at the time of emplacement. Based on the structural attitude of outcropping diabase and granitoid dikes in Sierra de Pachuca, its geometry and the orientation of the stress field in the upper crust are inferred (σ_1 , σ_2 , σ_3). Despite the lack of radiometric ages for the different lithologic units of the Sierra de Pachuca, it is widely considered that these rocks were formed during Oligocene to Pleistocene times. Nevertheless, crosscutting relations among the host rock, the brittle structures, and

dike emplacement, allow the establishment of the relative sequence of geologic events. Results indicate that the emplacement of dikes and brittle deformation are tectonically associated.

Keywords: dikes, tectonics, Oligocene, Pleistocene, Sierra de Pachuca.

1. INTRODUCCIÓN

Un dique es una fractura hidráulica que transporta magma proveniente de una zona donde ocurre una fusión parcial de roca o de una cámara magmática, la cual puede almacenar el material de una erupción volcánica o de una intrusión mayor. Por definición, un dique es una intrusión ígnea tabular que atraviesa los planos de sedimentación o la foliación de la roca encajonante. La geometría de los diques puede ser inspeccionada directamente en la superficie del terreno solo cuando estos han sido expuestos a través de procesos erosivos [1]. Los diques comúnmente tienen espesores del orden de centímetros a unos cuantos metros. El largo y ancho de los diques (extensiones vertical y horizontal, respectivamente) son dimensiones variables, pero siempre son significativamente mayores a los espesores. En consecuencia, es muy común que se haga la aproximación de un dique en el espacio como un cuerpo tabular bidimensional.

Sin embargo, los diques expuestos en el terreno y que permiten ser examinados individualmente a lo largo de grandes extensiones, tanto verticales y horizontales, son muy raras y escasas. Consecuentemente, llevar a cabo la caracterización geométrica de los diques es una tarea difícil. Por otra parte, durante el emplazamiento de un dique la presión del magma cambia y los esfuerzos en la roca encajonante también cambian, causando variaciones progresivas con el tiempo en la geometría del mismo. Adicionalmente, al enfriarse el material del dique y solidificarse, también provoca cambios en su espesor. Sin embargo, a pesar de estas complicaciones, las observaciones en el campo proporcionan un estimado de primer orden en cuanto a la geometría de un dique. La forma tabular de un dique se debe a que son fracturas generadas por la presión interna del magma, ya que, al momento de emplazarse, van generando una grieta en la roca de la corteza terrestre superior, donde las rocas se comportan como un material mecánicamente frágil.

Por otro lado, si se considera que los esfuerzos principales (σ_1 , σ_2 , y σ_3 ; ortogonales entre sí) actúan sobre la parte superior de la corteza, es posible considerar que los diques desarrollen su espesor en contra del mínimo esfuerzo compresivo σ_3 , y que se propaguen a lo largo de un plano perpendicular a σ_3 [2].

Lo anterior puede explicar por qué las orientaciones de los campos de esfuerzos en la corteza se mantienen homogéneos a escala regional. De hecho, se pueden inferir los patrones de esfuerzos en el interior de las placas tectónicas continentales que alojan enjambres de diques. Ejemplos de lo anterior se encuentran en el Escudo Canadiense, en donde ocurren enjambres de diques de diabasa del Precámbrico. Un segundo ejemplo se ubica en la costa este de los Estados Unidos, donde una serie de enjambres de diques mesozoicos se extienden desde Alabama hasta la región de Nueva Inglaterra a lo largo del cinturón montañoso de los Apalaches [3].

Finalmente, en el presente trabajo se pretende investigar si es que el emplazamiento de los diques que afloran en la Sierra de Pachuca está asociado a un evento de deformación. Para ello, se hace una comparación entre la orientación de los esfuerzos principales, inferida a partir de datos en planos de

fallas, con la orientación de los diques de diorita y granitoides. Los resultados sugieren que la orientación del campo de esfuerzos responsable de la deformación frágil, y que originaron las fallas, está subsecuentemente asociada con la orientación de los esfuerzos que controlaron la intrusión de los diques. Sin embargo, ambos eventos geológicos ocurrieron durante el Oligoceno - Pleistoceno de la Sierra de Pachuca.

1.1 Consideraciones teóricas

A pesar de que en la naturaleza los diques no son intrusiones perfectamente planas, estos adoptan una forma esencialmente tabular debido a que son fracturas generadas por la presión interna de un fluido ascendente (magma), al atravesar y emplazarse en materiales mecánicamente frágiles (roca). Considerando lo anterior, geométricamente se puede establecer que el espesor de los diques es una dimensión mucho menor en comparación con el ancho y el largo (Figura 1). En la naturaleza, el espesor comúnmente es del orden de centímetros a metros, mientras que el largo (considerado aquí como la dimensión vertical paralela a la dirección de propagación) oscila entre unos cientos de metros hasta kilómetros. La tercera dimensión en los diques es el ancho, la cual es de un orden de magnitud similar al largo, pero un tanto menor. Ocasionalmente, existen diques anómalamente grandes, con decenas de metros de espesor y miles de kilómetros de longitud, en otras ocasiones, los diques ocurren en grupo y se denominan enjambres (Figura 2).

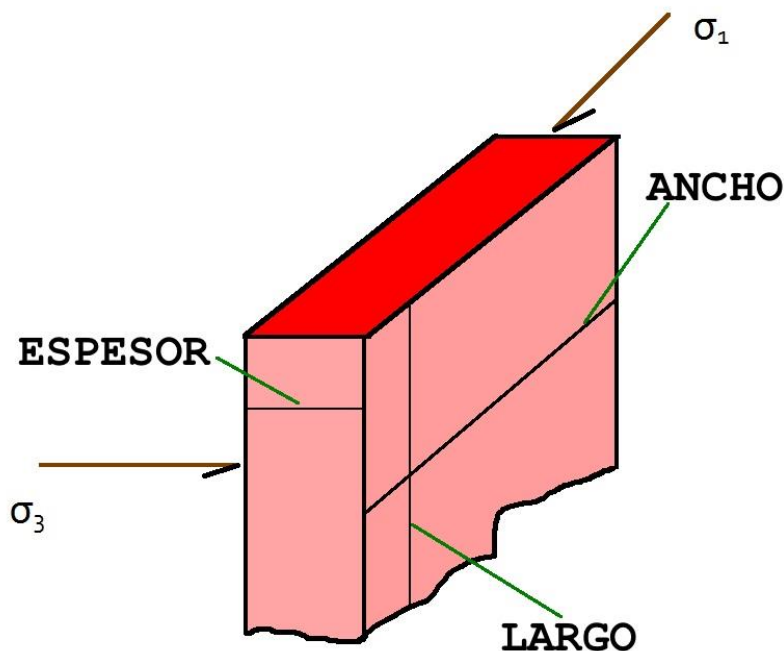


Figura 1. Diagrama esquemático mostrando las dimensiones que se consideran en este estudio y su relación con la orientación de los esfuerzos principales en un plano.

Teóricamente, se han formulado modelos que explican la propagación de diques en la corteza terrestre enfocados al ascenso del magma, e.g. la aproximación de Weertman [4]. Tal aproximación fue

introducida en un principio para modelar “crevasses” llenas de agua en los glaciares. Más tarde, se aplicó de manera efectiva en los estudios de los diques magmáticos en las dorsales oceánicas. La aproximación de Weertman establece que si el volumen inyectado, V , es menor que el valor crítico, V_c , la fractura será estática porque la configuración indica que el factor de intensidad del esfuerzo en los bordes de la intrusión no es suficiente para vencer la resistencia a la fractura de la roca, K_c . Si el volumen inyectado aumenta, la fractura se agranda. Si $V = V_c$, el factor de intensidad en el borde superior (para una fractura boyante que se propaga verticalmente hacia arriba), K^+ , iguala exactamente a K_c , entonces la fractura tenderá a abrirse dentro de la roca encajonante y ascender. Tan pronto como la propagación se inicia, el factor de intensidad del esfuerzo en el borde inferior, K^- , se aproxima a cero: se asume que la fractura se cierra hacia el borde inferior, forzando al magma al ascenso cuando el factor de intensidad del esfuerzo iguala al del medio fracturado, $K_c = 0$. La longitud crítica de la fractura, puede ser obtenida a partir de las ecuaciones (1) y (2), para el factor de intensidad del esfuerzo en los bordes de la abertura de la fractura debido al gradiente de presión linear [4].

$$(1) K^+ = \sqrt{\pi a} \left(P_o + \frac{a}{2} \frac{dp}{dz_{tot}} \right) = K_c$$

$$(2) K^- = \sqrt{\pi a} \left(P_o + \frac{a}{2} \frac{dp}{dz_{tot}} \right) = 0$$

Donde P_o es la sobrepresión en el punto medio de la fractura, a es la longitud media de la fractura y dp/dz_{tot} es el gradiente de presión total con respecto a la profundidad. Por lo tanto, para una fractura rellena de material fundido ascendente en un campo de esfuerzos litostático/hidrostatico se explica mediante la ecuación (3), como sigue:

$$(3) dp/dz_{tot} = \Delta \rho g$$

En donde g es la constante de la gravedad, $\Delta \rho$ es la diferencia de densidad entre sólido y líquido. Si el campo de esfuerzos es más complicado, entonces el gradiente tectónico total debe ser tomado en consideración.

Por otro lado, de acuerdo a la teoría Andersoniana [2], se considera que la superficie de la Tierra es una esfera perfecta y que la discontinuidad entre el aire y la tierra, en cualquier punto de la superficie terrestre, es un plano a lo largo del cual los esfuerzos cortantes son igual a cero. A partir de que las direcciones de los esfuerzos principales el esfuerzo cortante es cero, en consecuencia, la superficie de la tierra debe ser un plano que contiene dos de las tres direcciones de los esfuerzos principales. Esto permite establecer que, en general, los diques se abren en sentido contrario al mínimo esfuerzo principal compresivo, σ_3 , y que la propagación ocurre a lo largo de un plano perpendicular a σ_3 . En 2D la propagación de los diques ocurre en la dirección del máximo esfuerzo compresivo, σ_1 .



Figura 2. Diques félsicos que cortan a un pórfido del Mioceno, expuesto en las inmediaciones de la mina Cubilete, San Miguel Tilquiapan, Oaxaca (Fotografía cortesía de J. Castro-Mora).

Finalmente, y siguiendo ahora con los conceptos de la teoría Andersoniana [2] aplicada a fallas, se tiene que si se conocen las orientaciones e inclinaciones de los planos de fallas y las direcciones del desplazamiento entre los bloques, se puede inferir la orientación de los esfuerzos principales (σ_1 , σ_2 y σ_3). Los conceptos relacionados a diques en combinación con los conceptos relacionados a la deformación frágil, dan soporte a la interpretación que motiva a esta investigación.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para la aplicación e interpretación geológica de los conceptos descritos en la sección anterior, es necesario obtener datos de orientación del ancho de los diques y los correspondientes a las fallas. En este estudio, se colectaron los datos necesarios en rocas terciarias de la Sierra de Pachuca.

Una vez identificado el afloramiento de un dique en el área de trabajo, se procede a la localización del afloramiento mediante un navegador portátil, GPS. Posteriormente, se registró la descripción litológica, el espesor y a la toma de muestra de roca. La colección de datos estructurales en diques se efectuó mediante la lectura del rumbo del largo y del espesor, utilizando una brújula tipo Brunton. Los datos registrados se agregan a una base de datos geo referenciada con el objetivo de configurar y enriquecer, paulatinamente, el nivel de información cartográfica correspondiente a “Diques”, utilizando el Sistema de Información Geográfica, ArcMap v. 10.1.

Para los fines de este trabajo, los datos de orientación son los únicos que se presentan aquí. Para la interpretación y determinación de la dirección preferencial y rangos de orientación, se utilizó la proyección de tipo roseta de direcciones, generada a través del software Georient®. Así mismo, para dar mayor énfasis a la hipótesis de trabajo de que la orientación de los esfuerzos responsables de la

deformación frágil, y que originaron las fallas, está asociada con la orientación de los esfuerzos que controlaron la intrusión de los diques, se presentan los datos de orientación de diques, que ya no están accesibles en el campo, y que fueron publicados en trabajos anteriores [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el propósito de establecer una comparación que con claridad soporte a los argumentos de la discusión, en la Tabla 1 se concentran los datos de orientaciones de los diques publicados anteriormente y los que corresponden a la presente investigación.

Tabla 1. Resultados de las orientaciones del largo de diques e intrusiones menores. La orientación preferencial obtenida en ambos trabajos es hacia el NW. Las diferencias son mínimas.

Rango de variación de la Orientación del Largo del Dique	Orientación Preferencial del Largo del Dique	Autor
315 – 285°	290°	Geyne et al. [6]
320 – 290°	295°	Presente trabajo

En la Tabla 2, se muestran los promedios de los resultados de las orientaciones del campo de esfuerzos obtenidas a partir de los datos de orientación de 38 planos de falla y de las direcciones de desplazamiento de los bloques [7]. Cabe señalar, que la mayoría de las fallas registradas, son de tipo normal. Es decir, corresponden a un régimen distensivo de la corteza.

Tabla 2. Resultados promedio de los análisis de la cinemática de fallas a partir de datos estructurales en los planos de 28 fallas. Las abreviaturas empleadas son como sigue: Direc. = dirección; Incl. = inclinación; R = rumbo; E = echado; D = dirección; I = inclinación. Exceptuando las columnas Eje y Falla, las unidades están expresadas en grados de circunferencia.

Suma del Tensor de los Esfuerzos			Solución de los planos de falla			Eje Compresión		Eje Tensión	
Eje	Direc.	Incl.	Falla	Plano (R/E)	Sentido de desplazamiento (D/I)	Dirección	Inclinación	Dirección	Inclinación
σ_1	126.3	11.31	1	246.1/37.8	50.1/39.4	119	19.15	219.45	64
σ_2	196.3	5.8	2	141.6/50.6	217.1/49.9				
σ_3	203	78.7							

A partir de la teoría Andersoniana, se tiene que la dirección de propagación de los diques (ancho) es paralela al máximo esfuerzo principal, σ_1 , y que el espesor es paralelo al mínimo esfuerzo principal, σ_3 . En el caso de los diques registrados en campo y los publicados por autores previos, Tabla 1, la orientación del máximo esfuerzo principal ocurre en dirección 290-295°. Es decir, la orientación de los diques tiene un rumbo WNE-ESE. Si geoméricamente obtenemos la dirección de una perpendicular a 290-295° se obtiene una dirección 200-205°, que correspondería a la orientación del mínimo esfuerzo principal, σ_3 .

Ahora bien, los datos en los planos de falla que permiten la obtener una aproximación razonable de la orientación de los principales esfuerzos, se tiene que el máximo esfuerzo principal, σ_1 , tiene una dirección de 126.3° y que el esfuerzo principal mínimo, σ_3 , tiene una dirección de 203°.

4. CONCLUSIONES

Las conclusiones que se derivan del presente estudio son:

1. Las orientaciones de los esfuerzos principales máximos, σ_1 , obtenidos a partir de orientaciones de los diques y las deducidas a partir de datos estructurales en fallas, son colineales entre sí.
2. Los argumentos anteriores soportan a la hipótesis de que los diques y las fallas en la Sierra de Pachuca, son eventos geológicos que están asociados al mismo campo de esfuerzos.
3. Por sus relaciones de corte ambos eventos, el emplazamiento de diques y el fallamiento, ocurrieron durante el Terciario, pero posteriores a la instauración de las rocas de la Sierra de Pachuca
4. A pesar de que los resultados derivados de este estudio son contundentes, las dataciones radiométricas son imprescindibles para el establecimiento de la sucesión cronológica de eventos geológicos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los revisores anónimos por el tiempo dedicado a la lectura del presente trabajo. Asimismo, se extiende el agradecimiento a los estudiantes de la Licenciatura en Ingeniería Ambiental - UAEH que han participado activamente como ayudantes en el campo.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. S. Tait and B. Taisne, The Dynamics of Dike Propagation en Modelling Volcanic Processes: The physics and Mathematics of Volcanism, First Edition, Edited by Sarah A. Fagents, Tracy K. P. Gregg, and Rosaly M. C. Lopes, Cambridge University Press, New York, 2013, pp. 32-54.
- [2]. E. Anderson: The Dynamics of Faulting and Dyke Formation with Applications to Britain, 1951, Oliver and Boyd, Edimburgh, 206 pp. 1-8
- [3]. J. Gregory McHone, Mafic dikes suites within Mesozoic igneous provinces of New England and Atlantic Canada: Geological Society of America – Special Paper, 1992, 268, pp. 1-11.
- [4]. J. Weertman, The stopping of a rising, liquid-filled crack in the Earth's crust by a freely slipping horizontal joint: Journal of Geophysical Research, 1980, 85, pp. 967-976.

- [5]. D. T. Secor, D. D. Pollard, On the Stability of open hydraulic fractures in the Earth's crust: Geophysical Research Letters, 1975, 2, pp. 510-513.
- [6]. A. R. Geyne, Carl Fries, Jr., Kenneth Segerstrom, R. F. Black, and I.F. Wilson: Geology and Mineral Deposits of the Pachuca-Real del Monte District, State of Hidalgo, Mexico, 1963, Consejo de Recursos Naturales no Renovables, Publication 5E, 205 pp.
- [7]. J.C. Escamilla-Casas, L.E. Ortiz-Henández, A. Blanco-Piñón, E. Cruz-Chávez, S.P. Ambrocio-Cruz, Interpretación de la Cinemática de las Fallas Neo-Tectónicas Frágiles del Sector Sureste de la Sierra de Pachuca: Tópicos de Investigación en Ciencias de la Tierra y Materiales, 2014, Vol. 1, Tópico II, pp. 67-75.

III.3-METALOGÉNESIS DE LA MINERALIZACIÓN TIPO IOCG RELACIONADA AL SKARN DEL DISTRITO MINERO LAS MINAS, ESTADO DE VERACRUZ

Jesús Castro-Mora^{a*}, L.E. Ortiz-Hernández^a, J.C. Escamilla-Casas^b, E. Cruz-Chávez^c, Dorantes-Castro, C.G.^d

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

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

^cÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
[kuis_ec@yahoo.es](mailto:kus_ec@yahoo.es)

^dInstituto Politécnico Nacional IPN, ESIA Ticomán, tesista de Licenciatura
ing_geologa_ipn@hotmail.com

* Autor de correspondencia: jesus_castro11293@uaeh.edu.mx

RESUMEN

El Distrito Minero Las Minas se localiza en la porción central del Estado de Veracruz, dentro de la Provincia Geológica del Macizo de Palma Sola. Geológicamente la zona estudiada está representada por una secuencia de rocas carbonatadas de edad Cretácica, las cuales están intrusionadas por una serie de *stocks* graníticos del Terciario, mismos que generaron un proceso de metamorfismo de contacto que dio lugar a la formación de un *skarn* proximal con mineralización económica de tipo IOCG (Iron-Ore Copper-Gold, por sus siglas en inglés), con paragénesis típicas de sulfuros de cobre-magnetita +/- oro y ocasionales contenidos de cobre nativo. La componente mineral no metálica presenta granate tipo grosularita, wollastonita, clinopiroxenos y calcita, sobre todo en los frentes de mármol.

El presente estudio permitió definir la zonación progradante y retrógrada de la aureola de metamorfismo, cuya escala varia, desde varios metros hasta ocho kilómetros a partir de los intrusivos causantes de la formación del *skarn*.

Actividad magmática tardía, posiblemente sincrónica con la cobertura volcánica post-mineral (secuencias piroclásticas), ha sido reconocida y se manifiesta por el emplazamiento de diques de composición básica que cortan a todo el sistema mineralizado.

Palabras Clave: IOCG, Skarn, Palma Sola, Las Minas, Zonación

ABSTRACT

Las Minas Mining District is located in central Veracruz State, on the Palma Sola Massif Geological Province. The geological setting of the studied area is represented by a Cretaceous sequence of calcareous rocks intruded by Tertiary granitic stocks, which generate a proximal skarn within economic IOCG (Iron Oxide Copper Gold) mineralization with typical paragenetic associations represented by copper sulfides with magnetite and economic gold grades with occasionally native copper. Gangue mineralization is compound mostly by garnet (grossular type), wollastonite, clinopyroxene and calcite, mainly on the marble fronts.

The present study was able to define prograde and retrograde zonation in surface mapping of the metamorphic halo, which varies from several meters to eight kilometers from the intrusive rocks as precursors of the skarn formation.

Late magmatic activity, probably synchronous with the postmineral volcanic covering sequence (pyroclastic) has been recognized and is characterized by the emplacement of basic dykes that cross all the mineralized system.

Keywords: IOCG, Skarn, Palma Sola, Las Minas, Zonation

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el estudio de la metalogenia va de la mano con la exploración y tipología de depósitos minerales, así como a su modo de emplazamiento. El concepto de *skarn* conlleva dos significados primordiales: a). Petrológico, *sensu stricto*, y b). Económico. La connotación petrológica de *skarn* [9] se refiere a aquellas rocas derivadas de un proceso de metamorfismo de contacto, producto del metasomatismo que produce la acción de rocas intrusivas sobre rocas carbonatadas, principalmente calizas o dolomías; tal interacción da lugar a la formación de una roca con texturas y componentes mineralógicas características, sobre todo de silicatos de calcio y magnesio. Por otra parte, *skarn* es un término que conlleva viabilidad económica [15] y proviene de la antigua minería sueca siendo utilizado ampliamente para referirse a aquellos yacimientos de una gran variedad de asociaciones metálicas localizadas en la proximidad al contacto entre rocas ígneas intrusivas y rocas de afinidad calcárea[10].

Por su parte, en fechas recientes, el concepto de mineralización tipo IOCG [14]; [29] se utiliza ampliamente para referirse a uno de los estilos de mineralización más controvertidos; el término IOCG (Iron Oxide Copper Gold) o bien (Iron-Ore, Copper-Gold, por sus siglas en inglés) se puede asignar a aquellos depósitos compuestos por óxido de hierro, con contenidos económicos de cobre y oro asociado, con abundante magnetita o hematita. Tales depósitos también contienen una variedad de otros elementos potencialmente económicos, como plata, cobalto, molibdeno y bismuto. No obstante que la asociación de óxidos de hierro (magnetita o hematita) con sulfuros de cobre y contenidos de oro se encuentra en una gran variedad de estilos de mineralización, el origen de los depósitos tipo IOCG ha sido debatido por modelos de formación que van desde fluidos derivados de procesos metamórficos, hasta magmas que involucran la acción de fluidos hidrotermales, [5], [11], [16], [29], [21], [17].

Gran parte de los depósitos IOCG del mundo se localizan en ambientes geológicos Precámbricos. Ejemplos célebres de depósitos IOCG alrededor del mundo involucran al yacimiento Olympic Dam en

Australia, que fue el que dio origen a esta tipología o categorización de yacimiento y Candelaria y Monte Verde (Cretácico) en Chile [14], [16], por citar los más relevantes. Para el caso de México, el depósito de Guaynopa, en el estado de Chihuahua, podría entrar en esta categoría, se asocia a intrusiones gabroicas [12] y Peña Colorada, según [27] presenta similitudes relevantes con este tipo de depósitos. En ese contexto, la región de Las Minas, por sus características geológicas, mineralización y rocas asociadas representa típicamente un *skarn* de Cu-Fe con contenidos potencialmente económicos de Au que se circunscribe con bastante aproximación al tipo IOCG y podría constituir uno de los depósitos más recientes en términos de tiempo geológico.

1.1 Antecedentes

La cabecera municipal de Las Minas es una comunidad rural a la que se accede por caminos de terracería, cuenta con una planta de generación de energía eléctrica de la Comisión Federal de Electricidad (CFE) que tiene una capacidad de 12 mil Kw de generación, misma que está construida sobre el cauce de río Las Minas; la población total, incluyendo a las comunidades aledañas es de 2900 habitantes (figura 1). En Las Minas se encuentra un importante y antiguo distrito minero que data de la época precolombina, ya que se existen registros que mencionan que los indígenas de la región de Chiconquiaco extraían oro y otros metales de sus terrenos para pago de tributos al entonces Imperio Azteca; para ésta época, las localidades de mayor relevancia fueron Tenepanoya, Tatatila y Zomelahuacan, conocido actualmente como Las Minas [2]; el principal auge del Distrito se llevó a cabo durante la época de la colonia, con el desarrollo de las principales obras mineras, que aún existen en la región. A mediados del siglo XX (décadas de los años 50's y 60's) se realizaron trabajos exploratorios en la zona encaminados a la exploración y evaluación de recursos de mineral de hierro.

Desde el punto de vista geológico, la zona ha sido poco estudiada, se tiene el registro de reportes geológicos antiguos en la zona [18], así como múltiples reportes técnicos inéditos realizados por personal del extinto Consejo de Recursos Minerales (hoy Servicio Geológico Mexicano), muchos de los cuales se agruparon en una compilación que refiere a la geología y yacimientos minerales de la zona Tatatila-Las Minas y que se consignó en la Monografía Geológico-Minera del estado de Veracruz [2]. En el año 2010 la empresa consultora Geoconsulting Ingenieros, S.C. realizó una exploración preliminar que incluyó muestreo de las principales minas y afloramientos mineralizados, así como el análisis de la información disponible constatando la importancia geológica del Distrito Minero [3].

Cartografía geológica regional (Carta Perote E14-B26) fue realizada por el Servicio Geológico Mexicano [23], un aporte significativo de dicha cartografía es el referente a la asignación de edad (Mioceno) a las principales rocas intrusivas de la región (obtenida por el método K-Ar). En fechas recientes, y desde el año 2011, el área de estudio se encuentra bajo una intensa actividad exploratoria con fines de evaluación económica, misma que ha contemplado cartografía geológica de detalle, prospección geofísica, muestreo intensivo en superficie e interior de mina, así como barrenación a diamante por parte de la empresa canadiense Source Exploration Corp. A la fecha no se cuenta con estudios de investigación metalogénica dentro del Distrito Minero; sin embargo, gracias a la exploración minera, la zona ha comenzado a despertar el interés de investigación geológica y de su evolución en términos de la tectónica del centro-sur de México. Los primeros estudios formales enfocados a conocer la petrología de los intrusivos y de los *skarns* derivados se han realizado recientemente y han permitido conocer y establecer, *a priori*, el potencial geológico de la mineralización existente [8].



Figura 1. Localización del Distrito Minero Las Minas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El presente estudio se desarrolló en tres etapas principales: a). Planeación de trabajo de campo, interpretación de imágenes satelitales para mapeo preliminar e investigación de trabajos previos en la zona; b). Etapa de trabajo de campo de cartografía geológica y selección de sitios de muestreo con posicionamiento GPS de coordenadas en formato UTM; c). Preparación de muestras para determinaciones petrológicas, mineragráficas y geoquímicas. De manera simplificada los análisis correspondientes se llevaron a cabo de la siguiente manera:

i). Para el análisis de los minerales translúcidos las muestras se cortaron, devastaron y pulieron para ser colocadas sobre un portaobjetos (láminas delgadas) a 30μ (micras) de espesor sobre bálsamo de Canadá, cuyo índice de refracción es conocido (1.52). Una vez preparadas se analizaron bajo luz transmitida (diascópica) y se realizó el conteo modal de la componente mineral esencial (porcentajes), mismo que se graficó en diagramas QAPF [26].

ii). Las muestras para mineragrafía (superficies pulidas) se analizaron bajo luz reflejada (episcópica).

Las fotomicrografías se obtuvieron con una cámara especial de 16 megapíxeles montada en el microscopio petrográfico marca Iroscope Modelo MG-323P, propiedad de Geoconsulting Ingenieros, S.C y analizadas con ayuda del software ToupView compatible Microsoft Windows 7 y posteriores.

Las muestras para análisis geoquímico de elementos traza, principalmente de Au, Cu, Fe, suman un total de 19, se mandaron a analizar a SGS laboratories en Canadá y el costo fue financiado por la empresa exploradora Source Exploration, Corp.; para el presente estudio se utilizaron aquellas representativas de las zonas con mejores contenidos en Oro y Cobre; se colectaron en promedio de 2kg por cada muestra.

El muestreo destinado a geoquímica de elementos mayores (12 muestras), se llevó a cabo principalmente en las rocas intrusivas; éstas rocas, primeramente, se descostraron para retirar la capa de alteración meteórica. **Para el análisis geoquímico, se utilizó el método de fluorescencia de Rayos X (FRX o XRF por sus siglas en inglés).** Para llevar a cabo el análisis FRX e ICPMS fue necesario seleccionar muestras de roca con el mínimo de alteración meteórica, obteniendo un peso aproximado

que varía entre 12 y 15 kg por cada muestra para el análisis de elementos mayores. **Estos análisis fueron realizados en el** Laboratorio de Fluorescencia de Rayos X, del Departamento de Geoquímica del Instituto de Geología de la UNAM. El equipo consta de un espectrómetro secuencial de Rayos X equipado con tubo de rodio y ventana de berilio de 125 μm para determinar el porcentaje en peso (5 wt) de los elementos mayores de las rocas: silicio (Si), titanio (Ti), aluminio (Al), hierro (Fe), manganeso (Mn), calcio (Ca), sodio (Na), potasio (K) y fósforo (P). Por último, los resultados obtenidos se graficaron en diagramas QAPF de Streckeisen para clasificación de rocas y las correspondientes a la geoquímica se procesaron en el software Iqpet.

2.1 Marco Geológico

El marco geológico del Distrito Minero Las Minas, se caracteriza por una columna litológica expuesta que comprende del Cretácico Inferior al Holoceno (figura 2). De la base a la cima, la columna estratigráfica presenta una secuencia de caliza y dolomía que se correlaciona con la Formación Orizaba [23], misma que se encuentra intrusionada por stocks graníticos postorogénicos a la deformación Laramídica [7], [4] los cuales propiciaron un fenómeno de metamorfismo de contacto que generó la formación del skarn con mineralización de sulfuros de cobre, magnetita y valores de oro, localizados en las zonas proximales al contacto entre dichos intrusivos con las rocas calcáreas.

El skarn generado describe claramente una zona proximal, representada por rocas de textura granoblástica y mineralización metálica tipo IOCG, acompañada por cobre nativo y asociaciones de granate (grosularita-andradita)-wollastonita-clinopiroxenos y calcita; la zona distal se ve representada por mármol de grano grueso a mármol de grano fino hacia la periferia de las rocas intrusivas; la misma zonación se pudo corroborar en muestras obtenidas de barrenación. Los stocks graníticos presentan una clara diferenciación magmática, al variar de una composición intermedia (granodiorita-diorita) a una composición ácida (granítica).

Con el desarrollo del presente estudio se observó que, tanto las rocas plutónicas, como el skarn mismo, se encuentran, a su vez, intrusionados por diques postmagmáticos que varían en composición, de ferromagnesiana a cuarzo-feldespática; probablemente tales diques se hayan derivado de stocks porfídicos hipabisales (de poca profundidad) que también presenten una diferenciación magmática (figura 3). Toda la secuencia descrita se encuentra cubierta, de manera discordante, por un paquete de rocas piroclásticas representadas, de manera general, por secuencias de toba, lapilli y pumicitas del Terciario Superior (figura 4). Las estructuras geológicas mayores reconocidas corresponden a sistemas de falla complejos; con cinemática evolutiva de cizalla dextral a movimiento normal. Estas grandes estructuras corresponden a los ríos perennes Las Minas y Trinidad y actualmente tienen un corrimiento principal en dirección NNE-SSW [8].

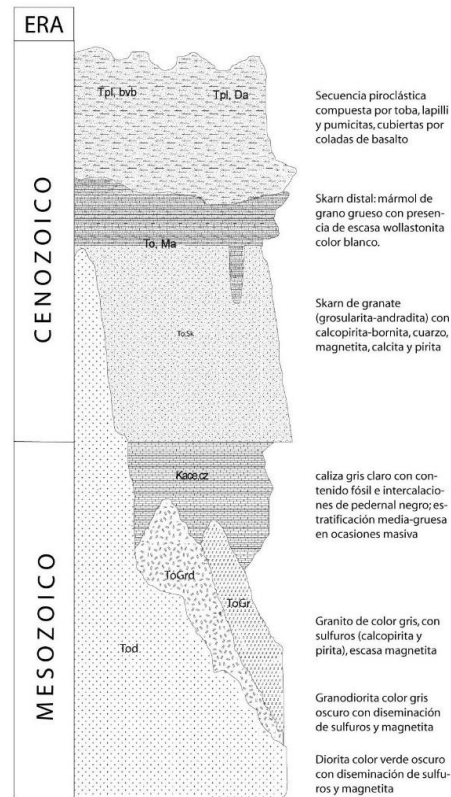


Figura 2. Columna estratigráfica del Distrito Minero Las Minas, estado de Veracruz (Modificado de Dorantes-Castro, 2016), con autorización de Geoconsulting Ingenieros, S.C.

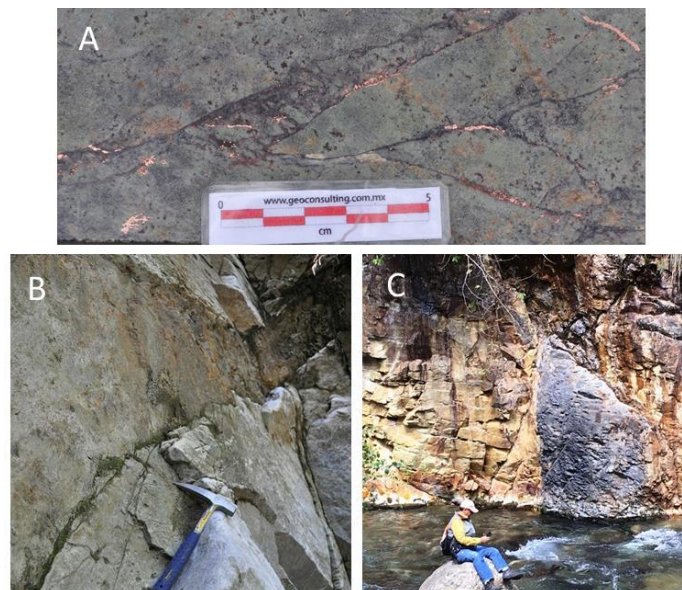


Figura 3. A. Núcleo de perforación con Cu nativo alojado en las fracturas del skarn; B. Dique microgranítico que corta un afloramiento de mármol; C. Dique básico (oscuro) que corta granitos expuestos en el cauce del río Trinidad.

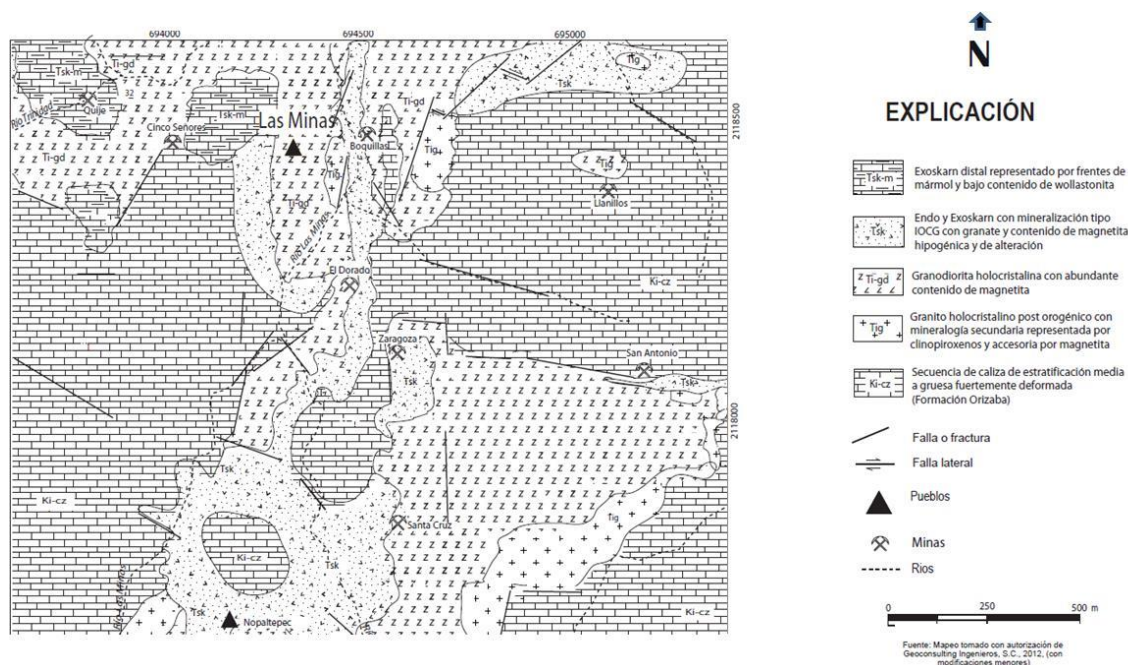


Figura 4. Mapa geológico simplificado del Distrito Minero Las Minas, estado de Veracruz (Modificado de Dorantes-Castro, 2016), con autorización de Geoconsulting Ingenieros, S.C.

2.2 Petrología y Mineragrafía

Para el presente estudio se colectaron y analizaron un total de 10 muestras para determinaciones petrológicas y siete para mineragrafía, de las cuales se seleccionaron dos para ilustrar las características bajo el microscopio de aquellos intrusivos que se localizan en las principales obras mineras (Boquillas y El Dorado) y que generaron los cuerpos mineralizados más prominentes del distrito (LBC8 y 31); Asimismo, se seleccionaron dos muestras para ilustrar las características y mineralogía del skarn, proximal y distal (LM-11-SC-44 a 11m de profundidad de barreno y LM-11-SC-44 a 98m de profundidad de barreno).

De igual manera, se presentan dos muestras de mineral económico estudiadas con microscopía de luz reflejada (LM-11-SC-44 a 11m de profundidad de barreno y LM-12-SC-54 a 100.3m de profundidad de barreno). (figuras 5 y 6). Las clasificaciones petrológicas se obtuvieron, una vez realizado el conteo modal, de acuerdo a diagramas QAPF [26]. (figura 7 y tabla I), definiéndose un predominio de rocas granodioríticas y graníticas. La zonación espacial del skarn se pudo establecer, de manera preliminar, tanto en superficie, como en sentido vertical a través de la cartografía, la petrología y la barrenación a diamante. Las rocas intrusivas claramente muestran un origen profundo, dado su grado de cristalinidad (holocristalinas) y a que presentan primordialmente fenocristales de composición cuarzofeldespática; puede notarse, en ambos casos, afectación de alteración retrógrada e hidrotermal dada por la presencia de clorita y sericita en ambas muestras intrusivas. Por su parte, las rocas que corresponden al skarn muestran claramente mineralogía representativa de la zona progradante (grosularita, magnetita, ortopiroxenos) y retrógrada (clinopiroxenos, serpentinización (antigorita), wollastonita, calcita).

2.3 Análisis Geoquímicos

Los análisis geoquímicos practicados se dividieron en geoquímica de elementos traza, con énfasis en los contenidos de oro y cobre; para ellos se tomaron 19 muestras de nueve barrenos localizados en las zonas de mayor potencial conocido hasta ahora (Tabla II).

Por su parte, la geoquímica de elementos mayores se realizó con la toma de 12 muestras de los principales afloramientos de rocas intrusivas a las que se les atribuye la formación del skarn y de la zona mineralizada [8].

El objeto de la geoquímica de elementos mayores fue en el sentido de conocer, tanto el magmatismo al cual se asocian los intrusivos relacionados con la mineralización, como al ambiente tectónico de emplazamiento de los mismos obteniéndose concordancia en ambos aspectos.

3. RESULTADOS

Con el presente estudio se establecen los siguientes resultados significativos:

1. La caracterización petrológica de las rocas estudiadas deja en claro la estrecha relación que existe entre los intrusivos de naturaleza granítica-granodiorítica con la formación de skarn proximal con mineralización de magnetita y sulfuros de cobre con valores de oro.
2. La geoquímica de elementos traza deja en claro un sistema mineralizado con valores económicos de Cu y Au que se asocian al skarn de magnetita (tabla III).
3. El análisis de la geoquímica de elementos mayores da como resultado dos aspectos preponderantes: El diagrama de variación AMF pone de manifiesto el carácter calcialcalino de los magmas que dieron lugar al emplazamiento de las rocas intrusivas, que a su vez, una vez graficadas en diagramas de ambiente tectónico, considerando la relación Rb vs Y+Nb [20] muestran un emplazamiento de los magmas dentro de un ambiente de arco volcánico (figuras 8 y 9)

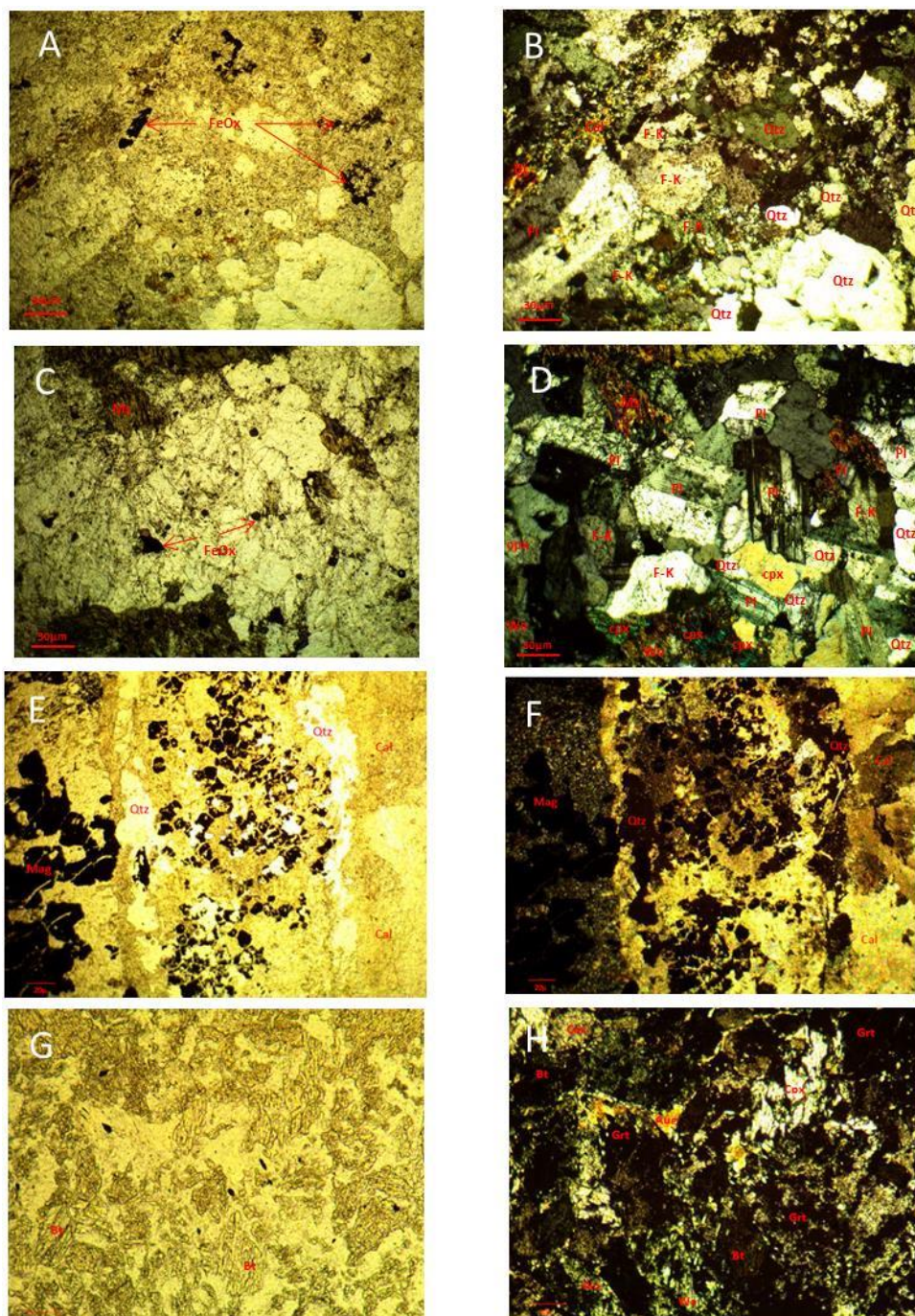


Figura 5. Selección de muestras de Las Minas: A. muestra LBC8 luz paralela, B. luz polarizada, nótese la componente cuarzofeldespática dominante (5X) GRANITO; C muestra 31 con luz paralela y D con luz polarizada, nótese que hay mayor porcentaje de plagioclasas (oligoclasa-andesina) con relación al cuarzo (5X) GRANODIORITA; E. muestra LM-11-SC-44 con luz paralela y F con luz polarizada, magnetita en una matriz de calcita y sílice con una vetilla de cuarzo post magnetita (5X) SKARN PROXIMAL; G. muestra LM-11-SC-44 a 98m profundidad con luz paralela se observan minerales de fuerte relieve y pleocroicos; H con luz polarizada, el 90% de la mineralogía corresponde a granate y clinopiroxenos en una matriz calcárea, se distingue wollastonita, biotita (5X), SKARN DISTAL, fase retrógrada.

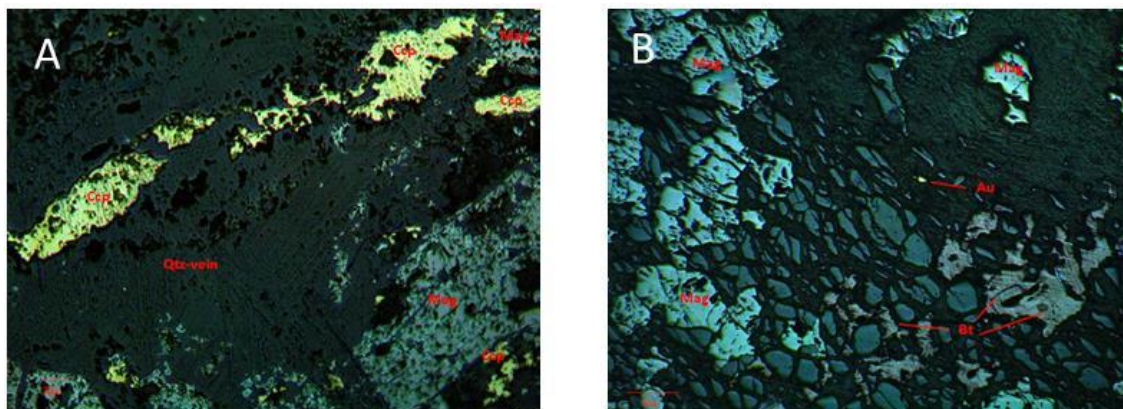


Figura 6. Selección de muestras con mineralización metálica de Las Minas, observadas con luz reflejada: A. muestra LM-11-SC-44 a 11m de profundidad de barrenación, observación con luz polarizada, nótese calcopirita(ccp) alojada en una veta de cuarzo (qtz) y magnetita (Mag) (10X) en la parte inferior de la fotografía; B. muestra LM-12-SC-54 a 100.3m de profundidad de barrenado, observación con luz polarizada, nótese predominio de magnetita (Mag) y bornita (bt) en donde destaca un fragmento de oro (Au) aislado (5X).

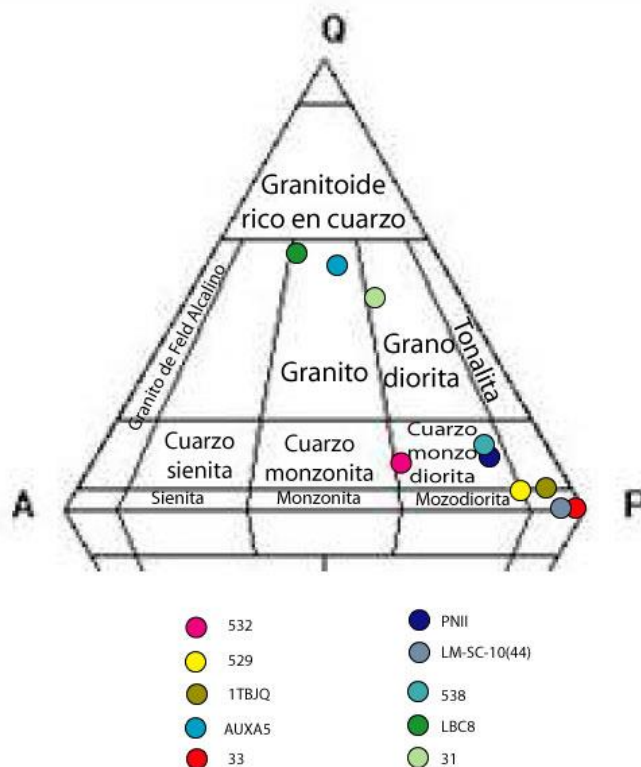


Figura 7. Muestras de las rocas intrusivas procedentes de Las Minas graficadas en un diagrama QAPF (en este caso por ser rocas sin feldespatoides solamente se utilizó la región QAP. Las clasificaciones correspondientes se muestran en la tabla I (basado en Streckeisen, 1974).

Tabla I. Muestras de las rocas intrusivas procedentes del Distrito Minero Las Minas donde se muestra la composición modal de las mismas en cuanto a la mineralogía esencial; los contenidos en minerales accesorios se discriminaron por ser porcentajes < 5% al momento de graficarlos en el diagrama QAP.

ROCA	MUESTRA	Q (%)	A (%)	P (%)
Cuarzomozodiorita	532	10	30	60
Granodiorita	529	5	10	85
Diorita	1TJBQ	4	6	90
Granito	AUXA5	52	21	27
Diorita gabroica	33	1	2	97
Monzodiorita	PNII	10	12	78
Gabro	LM-14-SC-10 (44m)	1	2	97
Monzodiorita	538	15	10	75
Granito	LBC8	55	25	15
Granodiorita	31	40	15	30

Tabla II. Contenidos metálicos de las muestras analizadas de núcleos de perforación de las zonas El Dorado-Juan Bran y Santa Cruz (tomado con autorización de Source Exploration, Corp., 2016) * Au Eq g/t igual a Au g/t + (Ag g/t x 0.016) + (Cu% x1.71).

RESULTADOS DE LA BARRENACIÓN EN LAS LOCALIDAD EL DORADO/JUANBRÁN							
Barreno	Desde	Hasta	Intersección	Au	Ag	Cu	Au Eq*
	(m)	(m)	(m)	(g/t)	(g/t)	%	(g/t)
LM-15-ED-20	110.7	132.7	22	0.64	5.54	0.74	2
	114.7	132.7	18	0.74	5.9	0.86	2.3
	114.7	126.7	12	1.09	8.53	1.26	3.38
	114.7	122.7	8	1.58	12.03	1.7	4.67
LM-15-ED-21	85.6	99.6	14	1.56	7.5	1.36	4.01
	85.6	97.6	12	1.8	8.49	1.56	4.61
	85.6	95.6	10	2.05	9.27	1.74	5.17
	85.6	93.6	8	2.37	10.21	1.96	5.89
LM-15 ED-22	68.2	82.5	14.3	0.76	5.65	1.6	3.59
	68.2	80.5	12.3	0.87	6.55	1.85	4.14
LM-14-JB-01	131.5	174	42.5	0.77	2.35	0.48	1.55
LM-14-JB-02	13.5	19.5	6	4.43	0.33	0.01	4.45
Zona inferior	99.4	114.5	15.1	1.15	4.93	1.1	3.1
LM-14-JB-03	111.9	119.9	8	0.88	0.46	0.17	1.18
LM-14-JB-04	64.3	74.3	10	0.7	4.4	0.61	1.82
LM -11-SC-36	220.6	302.6	82	1.08	2.54	0.4	1.73
	220.6	230.6	10	2.98	2.9	0.36	3.58
LM-11-SC-49	251.6	293.6	42	1.08	3.05	0.42	1.78

	261.6	279.6	18	2.21	5.18	0.64	3.28
Ley Media				1.51	5.56	0.99	3.27

TABLA III. CONCENTRACION DE % EN PESO DE ELEMENTOS MAYORES													
COMPONENTE	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	BaO	PXC	Suma
UNIDAD	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %	masa %
LBC8	56.143	0.854	18.75	5.58	0.104	2.044	6.114	3.758	3.134	0.26	0.069	3.19	99.931
1TJBQ	58.74	0.384	16.966	6.615	0.144	2.81	8.092	5.082	0.384	0.156	0.016	0.61	99.983
A	52.646	0.808	17.809	9.407	0.132	5.292	8.678	3.417	0.918	0.229	0.034	0.63	99.966
31	67.43	0.424	16.044	2.694	0.035	1.43	2.144	3.852	4.473	0.161	0.143	1.17	99.857
32	56.354	0.659	17.596	6.563	0.11	4.128	7.693	3.72	2.041	0.275	0.052	0.81	99.949
33	54.578	1.145	16.146	6.598	0.147	5.213	9.576	3.727	2.13	0.344	0.057	0.34	99.944
534	63.095	0.45	16.804	3.838	0.07	1.836	5.488	4.631	3.12	0.259	0.088	0.32	99.911
533	55.487	0.628	15.975	6.235	0.153	6.478	7.732	3.558	2.12	0.204	0.061	1.37	99.94
531	53.019	1.298	17.604	7.76	0.141	4.297	7.784	4.436	1.566	0.399	0.056	1.64	99.944
529	66.944	0.427	16.959	2.604	0.029	1.22	3.897	4.667	2.009	0.174	0.11	0.96	99.89
538	48.29	0.944	15.685	7.589	0.141	4.247	9.597	2.514	1.604	0.228	0.06	9.1	99.939
532	65.826	0.445	16.37	4.182	0.057	1.54	3.925	3.634	2.664	0.173	0.104	1.08	99.896

**Laboratorio de fluorescencia de rayos X, Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM

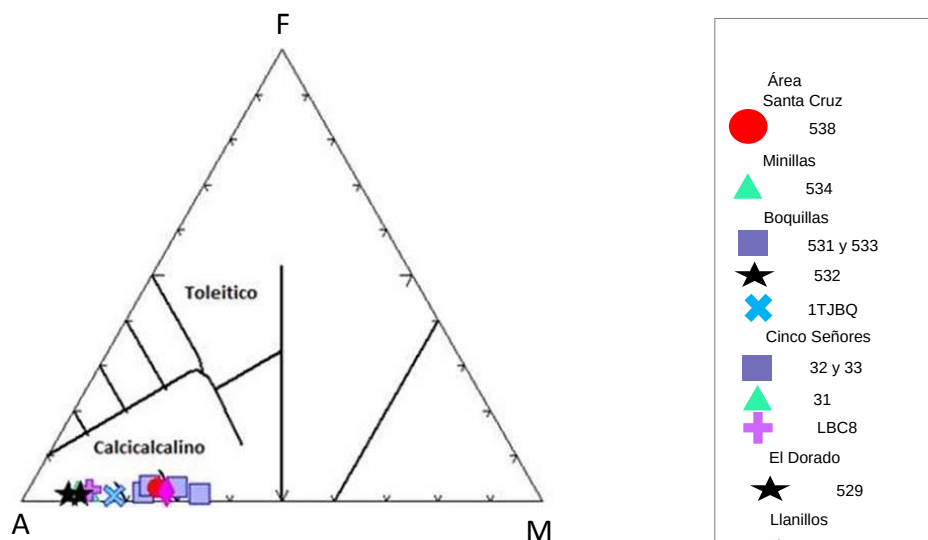


Figura 8. Diagrama de variación AFM para las rocas procedentes de Las Minas, estado de Veracruz, nótese que la totalidad de las muestras quedan circunscritas al campo de la serie magmática calcialcalina.

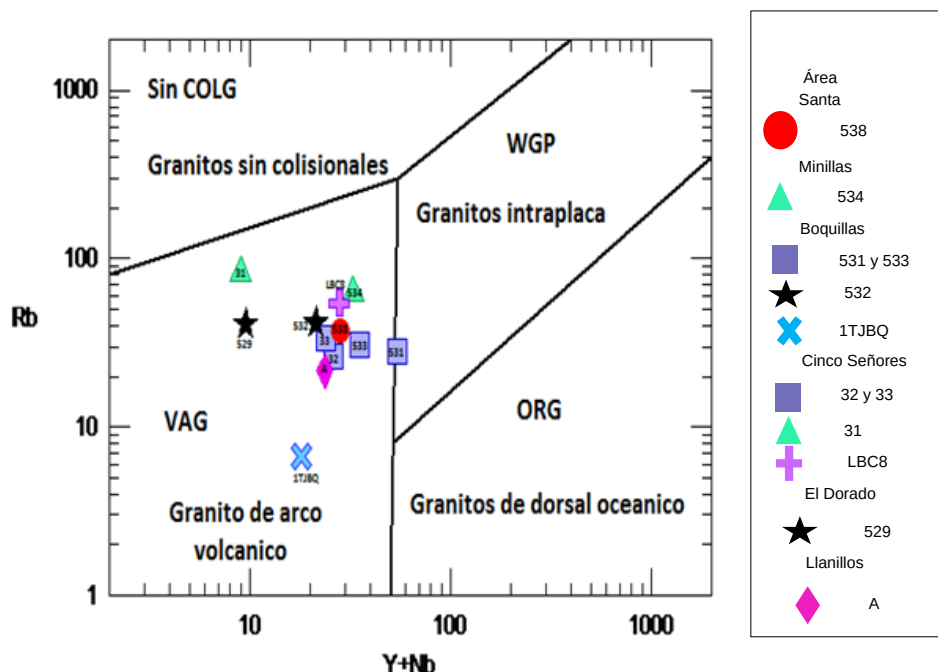


Figura 9. Diagrama de ambiente tectónico de acuerdo a Pearce et al, (1984); prácticamente la totalidad de las muestras que proceden de Las Minas, estado de Veracruz, se asocian a un ambiente de arco volcánico

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Al quedar localizada dentro del Macizo de Palma Sola [19], [17] [6], la región de Las Minas, según el estado del conocimiento actual, quedaría ubicada dentro de la Provincia Alcalina del Oriente de México, para la cual se han desarrollado numerosos y notables trabajos de investigación [5], [25], [20], [1], [28], [22]. Al tratarse de una zona poco explorada y conocida en términos geológicos y depósitos minerales, la zona de Las Minas puede representar un área clave para el mejor entendimiento y conocimiento de la evolución geológica de la porción oriental de México. Los estudios de geoquímica practicados a las muestras colectadas en la zona de Las Minas, reportaron un carácter calcialcalino propio de una margen de tipo convergente; asimismo, el ambiente tectónico resultante de las rocas graníticas estudiadas, muestran claramente un carácter de “granito de arco volcánico” propio igualmente de márgenes convergentes. Es bien conocida la relación que existe entre el magmatismo de arco y zonas de subducción [24], [13] relación que llega a ser bastante común a nivel mundial. Por otra parte, la metalogenia asociada a la mineralización de Las Minas presenta mayor afinidad con sistemas magmático-hidrotermales profundos que inician justamente con la formación del skarn derivado de las intrusiones post-Laramídicas sobre las secuencias calcáreas Cretácicas, en ese sentido, y de manera concluyente, las características petrológicas de los intrusivos estudiados presentan una típica diferenciación magmática, desde gabros hasta rocas graníticas, que dieron lugar a la existencia de mineralización de magnetita-bornita-calcopirita con valores de Au, asociada al skarn, petrológicamente definido, con mineralización metálica de tipo IOCG.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean hacer patente su agradecimiento a las empresas Source Exploration, Corp. por permitir el acceso a los sitios de barrenación, a los núcleos de perforación uso de resultados relevantes de la exploración que realiza; de igual manera a Geoconsulting Ingenieros, S.C por el financiamiento de las campañas de campo y por permitir el uso de su laboratorio de petrografía, así como dar acceso y uso de la información geológica y cartográfica que ha generado en el Distrito Minero. Se agradece encomiablemente a las autoridades del cabildo de Las Minas, en particular a la Sra. Isidra Rangel Hernández, Presidenta Municipal, a la familia Rangel por todo el apoyo brindado en las campañas de campo. Al Güero Gil (QEPD) por ser el guía oficial en las prospecciones realizadas. Se agradece de igual forma al Dr. Eduardo González Partida del Investigador titular del Centro de Geociencias de la UNAM, por el financiamiento y trabajo realizado en la geoquímica de elementos mayores y traza que fueron parte del sustento de la tesis profesional de una de los autores del presente manuscrito. Por último, a toda la comunidad de Las Minas, por siempre recibir con los brazos abiertos a los visitantes de su comunidad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Aranda-Gómez, J.J., Luhr, J.F., Housh, T.B., Valdez-Moreno, G., Chávez-Cabello, G.: El volcanismo tipo intraplaca del Cenozoico tardío en el centro y norte de México, 2005, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana: Volumen Conmemorativo del Centenario., LVII(3), pp. 225-187.
- [2]. Castro-Mora, J., Hernández-Pérez, I., Vélez-López, J., Baca-Carreón, J.C.: Monografía Geológico-Minera del estado de Veracruz: Pachuca, Hidalgo, Consejo de Recursos Minerales, 1994.
- [3]. Castro-Mora, J.: Technical report of the field examinations in Las Minas, Veracruz: prepared for Source Exploration, Corp., Geoconsulting Ingenieros, S.C. 2010, 15p.
- [4]. Cerca, M., Ferrari, L., Bonini, M., Corti, G., Manetti P.: The role of crustal heterogeneity in controlling vertical coupling during Laramide shortening and the development of the Caribbean-North America transform boundary in southern Mexico: insights from analogue models, en Grocott, J., Taylor G., Tikoff, B., eds., Vertical coupling and decoupling in the Lithosphere., 2004, Geological Society, Special Publication 227, pp. 140-117.
- [5]. Corriveau, L., and Mumin, H.: Exploring for Iron Oxide Copper-Gold (Ag-BiCo-U) Deposits., 2010, Examples from Canadá and Global Analogues. Short Course Notes, vol. 20, Canada: Geological Association of Canadá, 185 p.
- [6]. Cruz-Huicochea R., Verma S.P.: New critical values for F and their use in the ANOVA and Fisher's F tests for evaluating geochemical reference material granite G-2 from USA and igneous rocks from the Eastern Alkaline Province of México. *J Iberian Geology*, 2013, vol. 39, pp. 30-13.
- [7]. Damon, P.E., Shafiqullah, M., and Clark, K.F.: Age trends of igneous activity in relation to metallogenesis in the southern Cordillera: in Relations of tectonics to ore deposits in the southern Cordillera, Arizona Geol. Soc. Digest, 1981, vol. 14, pp. 153-137.

- [8]. Dorantes–Castro, C.G.: Características Petrológicas y Geoquímicas de los Intrusivos Relacionados a la Mineralización y Paragénesis del Skarn tipo IOCG en la Zona Minera de Las Minas, Estado de Veracruz, Instituto Politécnico Nacional, Tesis de Licenciatura, 2016, 120 p.
- [9]. Einaudi M.T., Meinert L.D., and Newberry R.J.: Skarn deposits, 1981, *Econ. Geol.*, 75th anniversary volume, pp. 391-317.
- [10]. Einaudi, M. T.: Description of Skarns associated with porphyry copper plutons, *Advances in geology of the porphyry coppers deposits*, Tucson, south western north America, university of Arizona Press, 1982, pp. 184-139.
- [11]. Groves D. I. P., Bierlein F. P, Meinert L. D, and Hitzman M. W.: Iron oxide copper–gold (IOCG) deposits through Earth history; implications for origin, lithospheric setting, and distinction from other epigenetic iron oxide deposits, 201, *Economic Geology* 105, pp. 654-641.
- [12]. Gutiérrez, A.E.: Estudio Metalogenético del Yacimiento de Guaynopa Municipio de Madera Chihuahua: hacia una tipología del yacimiento del espécimen óxido de hierro, cobre y oro (IOCG), Tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en ciencias de la tierra, Centro de Geociencias, 2015, 105 pp.
- [13]. Hedenquist, J.W. and Lowenstern, J.B.: The role of magmas in the formation of hydrothermal ore-deposits. *Nature*, v. 370, p. 519-527
- [14]. Hitzman, M. W., Oreskes, N., & Einaudi, M. T.: Geological characteristics and tectonic setting of Proterozoic iron oxide (Cu-U-Au-REE) deposits, 1992, *Precambrian Research* 58, pp. 287-241.
- [15]. Lentz, D.R.: Petrogenetic and Geodynamic Implications of Extensional Regimes in the Phanerozoic Subduction Zones and their Relationship to VMS-forming Systems, 1998, *Ore Geology Reviews* 12, pp. 327-289.
- [16]. Marschik R, Fontbote L.: Copper (-iron) mineralization and superposition of alteration events in the Punta del Cobre Belt, Northern Chile: in Camus E, Sillitoe R H, Peterson R (Eds), *Andean Copper Deposits*, 1996. New Discoveries, Mineralisation, Styles and Metallogeny Soc. *Econ. Geol. Spec Pub* no. 5 pp. 190-171.
- [17]. Mumin A. H., Somarin A. K., Jones B., Corriveau L., Ootes L., and Camier. J.: The IOCG-Porphyry-Epithermal Continuum of Deposits Types in the Great Bear Magmatic Zone, Northwest Territories, 2010, Canada. *Short Course Notes*, vol. 20.
- [18]. Ordoñez, A.: Las barrancas de las Minas y de Tatatila (México), 1904, *Soc. Geol. Mex, Boletín* 1, pp. 133-119.
- [19]. Ortega-Gutiérrez, F., Mitre-Salazar, L. M., Roldán-Quintana, J., Aranda Gómez, J. J., Morán-Zenteno, D. J., Alaniz-Álvarez, S. A., Nieto Samaniego, Á. F.: Carta geológica de la República Mexicana, quinta edición escala 1:2.000,000: México, D. F., Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología; Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Consejo de Recursos Minerales, 1992.
- [20]. Pearce, J. A., Harris, N. W. & Tindle, A. G.: Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks, 1984, *Journal of Petrology* 25, pp. 983-956.
- [21]. Pollard, P. J.: An intrusion-related origin for Cu–Au mineralization in iron oxide– copper–gold (IOCG) provinces, 2006, *Mineralium Deposita* 41, pp.187-179.

- [22]. Ramirez-Fernandez., J.A., Keller J. and Hubberten, H.W.: Relación genética entre las carbonatitas y las rocas nefeliniticas del complejo Picacho, Sierra de Tamaulipas, NE de México, 2000, Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, vol. 7, no, 1, pp. 55-45.
- [23]. Salinas-Rodríguez, J.M., Lenus-Buston, O.: Carta geológica Minera y Geoquímica perote, E14-B26, escala 1:50,000, estado de Veracruz Pachuca, Hidalgo, México, Servicio Geológico Mexicano, informe técnico, 2007, 156 pp.
- [24]. Sillitoe. R.H.: Characteristics and controls of the largest porphyry copper-gold and epithermal gold deposits in the circum-Pacific region: Australian Journal of Earth Science, 1997, v.44, p. 373-388
- [25]. Sillitoe, R.H.: Iron oxide-copper-gold deposits: And Andean view, 2003, Mineralium Deposita 38, pp. 812-877
- [26]. Streckeisen, A. L.: Classification and nomenclature of igneous rocks, 1967, Neues jahrbuch fur mineralogy 07, pp. 240-114.
- [27]. Tritlla, J., Camprubi, A., García, C., et. al.: Estructura y Edad del depósito equivalente de Peña Colorado (Colima) un posible equivalente fanerozoico de los depósitos de tipo IOCG, 2003, Revista mexicana de Ciencias Geológicas V, 20, núm. 3, pp. 201-182.
- [28]. Viera-Décida, F., Ramírez-Fernández, J.A., Velasco-Tapia, F. & Orozco-Esquivel, M.T.: Relaciones petrogenéticas del magmatismo en la Provincia Alcalina Oriental Mexicana, Ciencia, UANL, 2009, Vol. XII, No. 1, p. 49-42.
- [29]. Williams, P. J., Barton, M. D., Johnson, D. A., et. al.: Iron Oxide Copper- Gold Deposits: Geology, Space Time Distribution, and Possible Modes of Origin. Society of Economic Geologists, 2005, Inc. Economic Geology 100th Anniversary Volume, pp. 399-371.

III.4-APLICACIÓN DE UNA PRAXIS DE INVESTIGACIÓN PARA MEJORAR LA CALIDAD DE LA ENSEÑANZA-APRENDIZAJE DE LA TERMODINÁMICA EN LA GEOLOGÍA

I.G. Meza-Pardo ^{a*}, G.A. Ramos-García^a, H.A. Guerrero-Vidal^b y J.A. Cobos-Murcia^{a,b*}

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México.

* Autor de correspondencia: catseven78@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo muestra dos casos de estudio en los cuales se aplicó una praxis pedagógica, la cual fue realizada simultáneamente a la clase tradicional de Termodinámica. Consiste en realizar un proyecto de investigación, el cual fue elegido por los propios alumnos que cursan la materia de termodinámica en la Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental de la UAEH, considerando la afinidad de la temática a su futuro ámbito profesional y con la dirección de parte del profesor. Con ello se mejora la interpretación de procesos geológicos y se logra que el alumno desarrolle empatía con la temática y su conexión con el ámbito de aplicación, obteniendo un aprendizaje grupal e individual, favoreciendo la construcción de conocimientos experimentales, no solo teóricos sino también prácticos. Mediante la simulación con programas computacionales de los casos de estudio, con los que obtuvieron características y propiedades termodinámicas de sus sistemas, generando un análisis de los datos generados y con lo que les permite establecer un dictamen, conclusión y solución a problemas que se puedan presentar en dichas aplicaciones termodinámicas.

Palabras clave: Enseñanza, Aprendizaje, Praxis, Termodinámica, Geología.

ABSTRACT

This paper presents two case studies in which a pedagogical praxis was applied, which was conducted simultaneously with the traditional class of Thermodynamics. It is to conduct a research project, which was elected by the students enrolled in the field of thermodynamics in the Bachelor of Engineering in Environmental Geology UAEH, considering the affinity of the issue to their future professional field and the direction of the teacher. This interpretation of geological processes is improved and achieved that students develop empathy with the theme and its connection with the scope, obtaining a group and individual learning, promoting the construction of experimental knowledge, not only theoretical but also practical. By simulating with computer programs, case studies, with which they obtained characteristics and thermodynamic properties of systems, generating an analysis of the data generated and allowing them to establish an opinion, conclusion and solution to problems that can be presented in these thermodynamic applications.

Keywords: Teaching, Learning, Praxis, Thermodynamics, Geology.

1. INTRODUCCIÓN

Existen temas considerados por los propios alumnos como complejos, por pertenecer a ciencias como la Matemática, Química o Física, dando pauta a que el alumno desarrolle apatía a la temática y generando dificultad en la enseñanza-aprendizaje, lo que provoca dificultad en la interpretación y correlación en el ámbito a desarrollarse de materias tan importantes [1]. La teoría del aprendizaje enunciada por Piaget, apoya el análisis del conocimiento dentro del ámbito experimental, creando así una praxis pedagógica la cual permita al docente efectuar el proceso de enseñanza-aprendizaje de manera que optimice el desarrollo cognitivo del alumno [2]. Es por eso, que ha surgido la necesidad de utilizar diferentes medios que atraigan la atención del alumno, tales como incorporar las TIC's como herramienta de estudio y en específico programas computacionales tales como TermoGraf, HSC Chemistry, Avogadro, Mathematic, entre otros. Que permiten formar un aprendizaje consolidado, evitando la falta de concordancia, y logrando la eficiencia en el entendimiento de la información adquirida. [3] Dada esta problemática se ha implementado en el aula de clases otras propuestas didácticas, como la utilización de programas computacionales, como apoyo en la adquisición de competencias básicas que el alumno necesita desarrollar para su buen desempeño en el ambiente laboral, obteniendo resultados e interpretación de los sistemas termodinámicos estudiados en la geología y que ayuden a resolver problemáticas aplicando conocimientos adquiridos durante la clase. En este trabajo se muestran dos casos de estudio termodinámicos aplicados a la geología; el primero en la interpretación del desarrollo de los depósitos supérgenos de oro (Au) en las zonas de oxidación en yacimientos de oro [4], como resultado del proceso sucede la migración de Au y por remoción de la ganga soluble y los sulfuros. Evidenciándolo mediante la evaluación de la energía molecular de cada especie química que pudiera formarse bajo las condiciones del estudio. El segundo caso de estudio se realizó el estudio de procesos mineralógicos que suceden durante el calentamiento del mineral ortosa y su posterior cambio de fase a Leucita considerando un proceso a presión constante y construyendo diagramas que ayudan a la interpretación. [7]

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

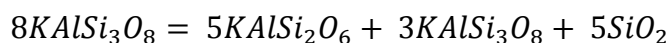
2.1. Primer caso de estudio

En este primer caso de estudio se analizó la interacción que presenta el oro nativo, aunque relativamente inerte puede presentarse en muchos depósitos de sulfuros y otras sulfosales, zonas oxidadas esencialmente en la misma condición de la mena primaria, pero en ciertas condiciones puede disolver el Au y formar complejos iónicos. Por otro lado, la energía molecular de los minerales que pueden formarse bajo estas condiciones, es una función de estado que solo depende de la composición química y por lo tanto es posible determinar cuáles serían las especies químicas favorecidas termodinámicamente en el ambiente químico presente. A partir del Au supérgeno que puede cristalizar a minerales hipógenos en este tipo de yacimientos que pueden ser generados; Oro nativo (Au), Aurostibnita (AuSb_2), Fischerita (Ag_3AuSe_2), Electrum (AuAg), y Aurocúprico (AuCu_3) [5] Para analizar la energía molecular de cada mineral se utilizó el programa computacional Avogadro, con el que se realiza el diseño de las moléculas, se optimiza la geometría y se calculó la energía molecular empleando el campo de fuerza UFF.

2.2. Segundo caso de estudio

En el segundo caso de estudio se realizó el estudio de las propiedades termodinámicas de la Ortosa y la Leucita, tales como entalpía de formación (ΔH_f) y Capacidad Calorífica (C_p). [4] Para analizar el cambio de fases entre la Ortosa a Leucita se consideró el equilibrio químico (Figura 1) entre las

especies químicas que están involucradas en el cambio de fase, y se obtuvieron los valores de las propiedades termodinámicas Energía Libre de Gibbs (ΔG) y la Constante de Equilibrio (K). Para la obtención de estos parámetros termodinámicos se utilizó el programa computacional de HSC Chemistry version 5.11. Con los datos obtenidos se construyó un diagrama de calentamiento y cambio de fase utilizando el programa computacional Microsoft Excel 2016 [6].



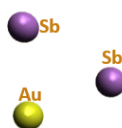
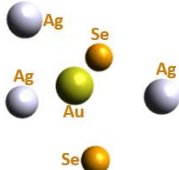
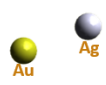
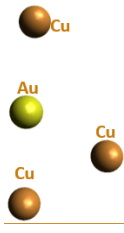
Ortosa Leucita Mezcla fundida

Figura 1. Equilibrio químico del cambio de fase entre Ortosa y Leucita.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los resultados del diseño, optimización de geometría y cálculo de energía molecular de cada mineral. Con ello le es posible al alumno identificar que la Fischerita es el mineral con menor energía molecular con 4.944 kJ/mol, en comparación con los otros minerales lo que puede correlacionarse con la mayor abundancia de estos depósitos de minerales asociados al Au.

Tabla 1. Diseño de moléculas del programa Avogadro, con su descripción.

Estructura	Nombre	Energía
	Au Nativo	0 kJ/mol
	Aurostibnita	-2.98779 kJ/mol
	Fischerita	-4.94365 kJ/mol
	Electrum	-0.156879 kJ/mol
	Aurocúprico	-0.199362 kJ/mol

En la Tabla 2 se muestran los resultados de C_p de la Ortosa entre 100 y 250°C, así como la $\Delta H_{reacción}$, $\Delta S_{reacción}$ y $\Delta G_{reacción}$, que se calcularon utilizando el programa HSC Chemistry a partir de estos resultados el alumno debió tratar y analizar los datos para el estudio del sistema de su interés.

Para determinar el calor para el calentamiento de la Ortocita (Q_c) se determina por regresión cuadrática la ecuación; $C_p = -0.0007T^2 + 0.5206T + 201.76$ (1) a partir del análisis de la variabilidad de la capacidad calorífica en función de la temperatura (Tabla 2) y de acuerdo a la definición de calor $dQ_c = C_p dT$ (2), se puede obtener $dQ_c = (-0.0007 T^2 + 0.5206T + 201.76)d$ (3).

Tabla 2. Resultados de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs de la reacción de cambio de fase. Los resultados demuestran que el sistema gana energía, siendo un proceso termodinámico.

$T / ^\circ C$	100	125	150	175	200	225	250
$C_p / kJmol^{-1}K^{-1}$	246.1	255.4	263.3	270.0	275.9	281.0	285.5
$\Delta H_{reacción} / kJmol^{-1}$							42.320
$\Delta S_{reacción} / JK^{-1}$							- 23.409
$\Delta G_{reacción} / kJmol^{-1}$							54.567

Por otro lado, el calor de cambio de fase que corresponde a la $\Delta H_{reacción}$, por lo que el calor total

$$dQ_T = \Delta H_{reacción} + (201.76 + 0.5206T - 0.0007T^2) dT \quad (4)$$

y finalmente se obtiene el calor total Q_T de 77.653 kJmol⁻¹ utilizando la ecuación integrada (5);

$$Q = \Delta H_{reacción} - \frac{0.0007}{3}(T_2 - T_1)^3 + \frac{0.5206}{2}(T_2 - T_1)^2 + 201.76(T_2 - T_1) \quad (5)$$

En la figura 1 se muestra el diagrama de calentamiento y cambio de fase construido a partir de los datos de la Tabla 2 que fueron obtenidos mediante la ec. 5, donde el calor total del proceso representa el área debajo de la curva y que se representa matemáticamente con la ecuación integrada. Finalmente, los valores de entropía y energía libre de Gibbs, indican que la reacción no se realiza de manera espontánea y que se encuentra favorecida a la formación de la Ortosa.

Es así como se demuestra en estos dos casos de estudio que el alumno, al utilizar éste tipo de herramienta didáctica (software) puede consolidar sus conocimientos, así como darle mayor importancia a éste tipo de temática viendo la correlación que existe con el medio que se va a desempeñar terminando su carrera profesional, dando resultados eficientes dentro de su ambiente laboral.

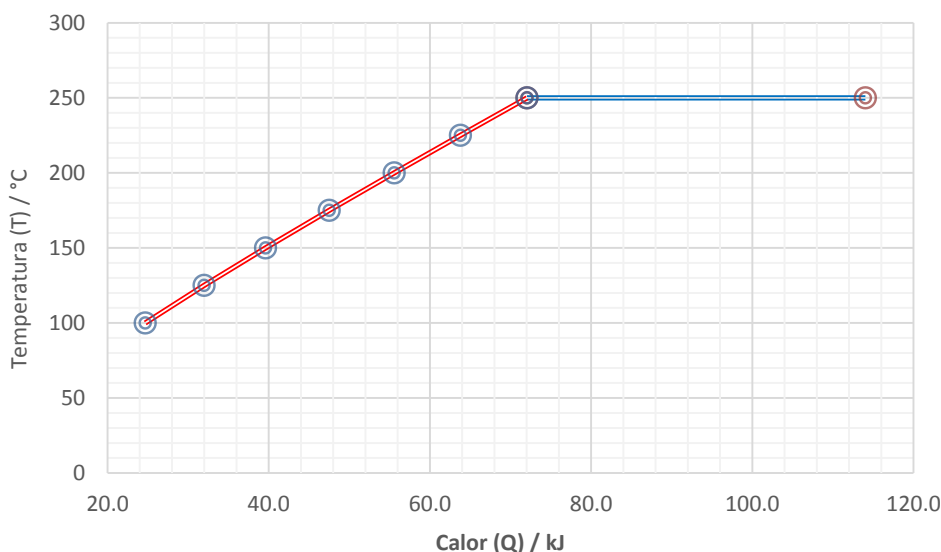


Figura 1. Se muestra el cambio de fases entre la ortosa y leucita considerando a Q. En Q_2 a temperatura se mantiene constante (250°C).

4. CONCLUSIONES

Se determinó que utilizando diferentes técnicas de enseñanza se corrobora que el alumno puede ver desarrollado su conocimiento dentro del ámbito experimental, logrando así que haya afinidad entre la temática denominada compleja y el alumno, como se puede observar en los casos de estudio los alumnos pudieron llegar a una conclusión satisfactoria que de acuerdo a la literatura preexistente [8], es concordante con resultados previos, provocando la formación de un conocimiento más sólido, de tal manera que cuando salgan al ambiente laboral sus conocimientos les sean útiles para la resolución de problemas en su ámbito de desarrollo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores IGMP, GARG y HAGV agradecen a la UAEH por los estudios de posgrado y por sus estudios de licenciatura respectivamente y JACM agradece a Conacyt, por el programa de Cátedras Conacyt.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Pozo, J.A. et al. (1991). Las ideas de los alumnos sobre la ciencia: una interpretación desde la psicología cognitiva. Enseñanza de las Ciencias, 9(1), pp. 83-94.
- [2] Wilson A.F., (1984), Origin of quartzfree gold nuggets and supergene gold found in laterites and soils — a review and some new observations, Australian Journal of Earth Sciences, Volume 31, Issue 3, pp. 303 – 316.
- [3] Pozo, J.A. et al. (1991). Las ideas de los alumnos sobre la ciencia: una interpretación desde la psicología cognitiva. Enseñanza de las Ciencias, 9(1), pp. 83-94.
- [4] A. Dongo: revista IIPSI, 2008, vol. 11, 167-181 pp.

- [5] Toselli, A., (2009), Elementos básicos de petrología ígnea: San Miguel de Tucumán, Mineralogical Society of America, 270 pp.
- [6] Best, M., (2003), Igneous and Metamorphic Petrology: Oxford, Blackwell Publishing, 758 pp.
- [7] Price, M., Walsh, K., (2005), Pocket Nature Rocks and Minerals: Great Britain, Dorling Kindersley, 224 pp.
- [8] Klein, C. (1993). Minerals and Rocks. John Wiley and Sons, New York.

III.5-GEOLOGÍA DEL SISTEMA DE VETAS POLIMETÁLICAS DEL DISTRITO MINERO TAVICHE, ESTADO DE OAXACA

Jesús Castro-Mora^{a*}, J.C. Escamilla-Casas^a, L. E. Ortiz-Hernández^b, E. Cruz-Chávez^c, Dorantes-Castro, C.G.^d

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

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

^cÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
kius_ec@yahoo.es

^d Instituto Politécnico Nacional, IPN, ESIA Ticomán, tesista de licenciatura
ing_geologa-ipn@hotmail.com

* Autor de correspondencia: jesus_castro11293@uaeh.edu.mx

RESUMEN

El Distrito Minero Taviche (DMT) se localiza en la porción central del estado de Oaxaca, en la región de los Valles Centrales, su historia se remonta a la época de la colonia, destacándose por su producción de oro. Geológicamente la zona de estudio presenta un predominio de rocas volcánicas y subvolcánicas, de composición félsica y afinidad calccalcalina de edad Terciaria, que hospedan un sistema de vetas polimetálicas de sulfuración baja-intermedia, las cuales atraviesan una columna estratigráfica representada por un basamento metamórfico de edad Grenvilliana, cubierto por una secuencia sedimentaria de edad Mesozoica. Las vetas estudiadas presentan mineralización económica de oro-plata, con contenidos de alta ley de metales base, cuya roca encajonante corresponde a un pórfido de composición ácida, el cual tiene la particularidad de presentar mineralización diseminada de sulfuros de cobre-molibdeno en contenidos considerados anómalos, por localizarse en la parte apical del mismo. Las características texturales observadas en los principales sistemas de vetas, de rumbo dominante NW-SE, en combinación con las paragénesis metálicas definidas, permiten establecer la posibilidad de un proceso de telescopeo en la evolución y emplazamiento de estas vetas mineralizadas.

Palabras Clave: Taviche, Subvolcánicas, Sulfuración, Grenvilliana, Telescopeo

ABSTRACT

The Taviche Mining District (TMD) is located in central Oaxaca, on the Central Valleys Region. The story of the mining district begins during colonial times due to its gold production. The geological framework of the studied area presents a prominent exposure of volcanic and subvolcanic rocks, mostly felsic and calck-alkaline affinity of Tertiary age, that host a polymetallic of low-intermediate sulfidation vein system that cross a stratigraphic column represented by a metamorphic basement of Grenvillian age covered by a Mesozoic sedimentary sequence. The vein studied holds economic gold-silver mineralization with high grade base metals contends, hosted on a felsic porphyry that is the wall

rock of the vein structures; the porphyry also presents disseminated copper-moly sulfides. Textural characteristics observed on the main vein systems, with dominant NW-SE strike direction, in combination with the metallic paragenetic associations, could establish the possibility of a telescoping process on the evolution and emplacement of the mineralized veins.

Key words: Taviche, Subvolcanics, Sulditation, Grenvillian, Telescoping

1. INTRODUCCIÓN

México posee una gran tradición minera, desde tiempos precolombinos ya se extraían metales para la fabricación de objetos artesanales [1]. Durante la época de la colonia, los españoles desarrollaron una importante actividad minera mediante la explotación de las vetas de plata y oro que se conocían en lo que hoy son grandes distritos mineros, como es el caso de Pachuca, Guanajuato, Zacatecas, Durango, por citar los de mayor relevancia. La exploración minera en México ha estado dirigida a yacimientos que se presentan justamente en estructuras en forma de vetas. El área de estudio se localiza, a 32 km al sureste de la Ciudad de Oaxaca de Juárez, jurisdicción del Distrito Político de Ocotlán de Morelos (figura 1).

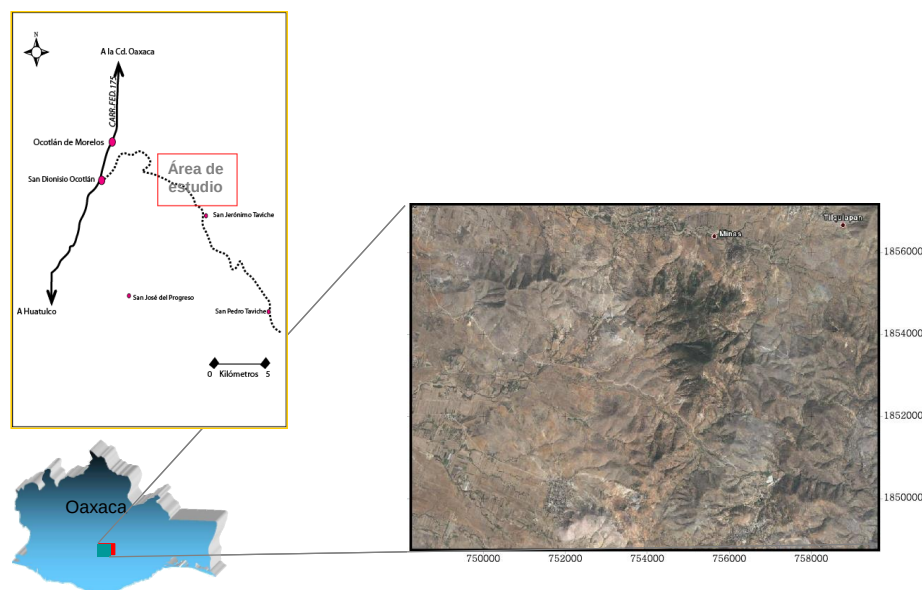


Figura 1. Mapa de Localización del DMT, estado de Oaxaca [2].

El Distrito Minero de Taviche (DMT) alberga sistemas de vetas polimetálicas que tienen un corrimiento preferencial en dirección NW-SE. Las vetas que existen se alojan en rocas porfídicas de composición félsica y edad Terciaria; se caracterizan por presentar longitudes de varios kilómetros, espesores que van desde medio metro, hasta 50 metros y profundidades que sobrepasan los 300m [2]. El presente estudio forma parte de una investigación doctoral [4], y pretende mostrar la importancia de las vetas y su contexto geológico regional.

1.1 Antecedentes

El DMT, es conocido por sus vetas de oro y plata; la mayoría de las minas datan de la época de la Conquista; sin embargo, su explotación más importante data de finales de los años 1800's y principios de los años 1900's. La explotación reciente de las minas de este Distrito se realizó durante los años 1960 a 1962, con actividad esporádica en los años 1980-1990 cuando la zona formaba parte de la entonces conocida como Zona de Reserva Minera Nacional Taviche establecida por el entonces Consejo de Recursos Minerales [5]. Actualmente, existe una mina en producción en la localidad de San José, municipio de Ocotlán de Morelos; esta mina es operada por Minera Cuzcatlán, que es subsidiaria de la empresa canadiense Fortuna Silver Mines. Diversas compañías mineras, principalmente canadienses, realizan intensas campañas de exploración en la zona, incluyendo barrenación a diamante para evaluar la continuidad y contenidos metálicos de las vetas y roca encajonante a profundidad. La información geológica y aquella referente a las antiguas minas del DMT se localiza en los archivos del Servicio Geológico Mexicano, que desarrolló la carta geológica Santa María Zoquitlán [9]. La mayor parte de esta información es inédita, una buena síntesis puede ser consultada en la Monografía Geológico-Minera del estado de Oaxaca [5].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y METODOLOGÍA

Para la realización del presente estudio se llevó a cabo la metodología que se enlista a continuación:

- Cartografía geológico-estructural a escala de semidetalle (1:10,000) y detalle (1:2,500), con apoyo de un sistema de información geográfica (ArcMap, 10).
- Muestreo de las unidades ígneas para análisis geoquímico de elementos mayores, así como para la elaboración de láminas delgadas y su correspondiente estudio petrográfico.
- Muestreo de esquirlas de roca para análisis geoquímicos en superficie, interior mina
- Toma de muestras de mineral de mena y obtención de superficies pulidas para análisis minerográficos
- Toma de datos estructurales para definir los principales sistemas de fracturas y fallas.

Los estudios petrográficos y minerográficos, fueron realizados en el laboratorio de Petrografía del Instituto de Geofísica de la UNAM, con un microscopio Zeiz Axioplan Imaging 2, la toma de fotomicrografías se realizó con la ayuda del *software* Image Focus, instalado en la computadora del laboratorio.

Los análisis geoquímicos incluyeron 35 elementos, éstos se realizaron en los laboratorios de *Als Chemex* en Vancouver, Canadá, así como también los análisis de elementos mayores y tierras raras, los cuales se graficaron con la ayuda del *software* IGPED.

2.1 Marco Geológico

Regionalmente el DMT se localiza dentro de la Provincia Geológica Zapoteca [14], la cual presenta como rocas basales una serie de rocas metamórficas de alto grado que se encuentran cubiertas por una secuencia compleja de rocas pre-Terciarias, que incluyen depósitos terrígenos de edad Jurásica, secuencias carbonatadas que van del Jurásico al Cretácico Superior, así como secuencias Cenozoicas muy variadas de ambiente continental. Parte fundamental del presente trabajo de investigación fue obtener el mapa geológico del área (figura 2), En lo que se refiere a la zona del DMT, se cuenta con pocos estudios geológicos acerca de la región, algunos son de carácter netamente cartográfico [9] y otros más enfocados a la caracterización isotópica y geoquímica de las rocas volcánicas a una escala regional [10]; otras investigaciones clásicas, a mayor escala, hacen referencia a la evolución tectónica

de este sector del sur de México [12] [13]. Las rocas ígneas Terciarias expuestas en el sur de México, han sido estudiadas a nivel de provincia magmática, para este caso, se cuenta con algunos datos geocronológicos y geoquímicos en diversas localidades aledañas a la zona de estudio [11].

Estratigráficamente, la suite de rocas ígneas, presenta como unidad más antigua a un *stock* granítico holocristalino (Ti) que muestra evidencias de una deformación incipiente, misma que podría estar vinculada a una actividad magmática sinorogénica y contemporánea con la orogenia Laramide, con lo cual su edad tentativa podría estar referida al Paleoceno-Eoceno [7].

Las rocas graníticas, se encuentran intrusionadas por rocas subvolcánicas (Tsp) de afinidad riodacítica (pórpidos), que llegan a desarrollar diques de composición aplítica que tienen relación cortante con los granitos.

Como cobertura del pórfido y de los granitos, existe una secuencia de rocas piroclásticas, representadas de la base a la cima por una unidad vulcanoclástica continental, compuesta por fragmentos de andesita aglutinados por una matriz tobácea (Tivc) de composición andesítica, sobre la cual se encuentra una unidad de tobas compactas de composición ácida a intermedia (unidades Tvi, Tva), las cuales a su vez están cubiertas por *lapillis* (Tst) con horizontes de ceniza y depósitos de caída libre (*ash flow air fall*), mismas que son cubiertas, de manera discordante por lavas de composición andesítico-basáltica y brechas volcánicas (Tsv), cuyos fragmentos se observan fuertemente cementados por sílice. Tal secuencia podría correlacionarse parcialmente con algunos miembros de la Formación Suchilquitongo [8], que aflora principalmente en la parte norte de los Valles Centrales de Oaxaca. Como unidad volcánica más reciente, se tiene la presencia de afloramientos restringidos de coladas basálticas (Qba) que cubren de manera discordante a toda la secuencia descrita, tales rocas están expuestas en las partes topográficamente más elevadas y, debido a su posición estratigráfica, se les asigna una edad probable Pliocénica (figura 3).

Se distinguen, de manera general, dos sistemas de falla, uno de tipo normal y otro de tipo lateral; tales sistemas estructurales tienen consecuencias importantes, ya sea como controles del depósito o emplazamiento de la mineralización, o bien como agentes que rompen o dislocan los cuerpos mineralizados (tabla 1). La estructura más prominente es la que en este trabajo se define como falla Yabeló [2], la cual corresponde a una falla de tipo normal de rumbo NE-SW con una componente de tipo lateral; la importancia de esta estructura radica en que disloca a los sistemas de vetas originales (definidas en el presente estudio como San Jorge y Chicharra), propiciando que actualmente se encuentren expuestos, tanto en el sector San Jorge (SE), como en el sector Chicharra (NW).

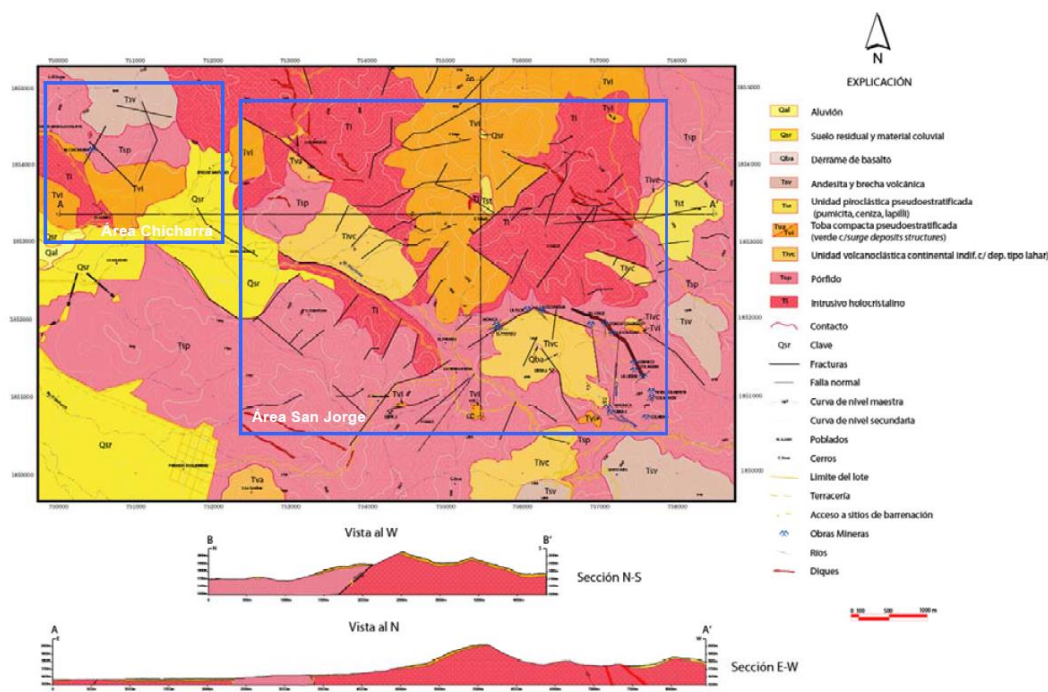


Figura 2. Mapa geológico del Distrito Minero Taviche (modificado de [3])

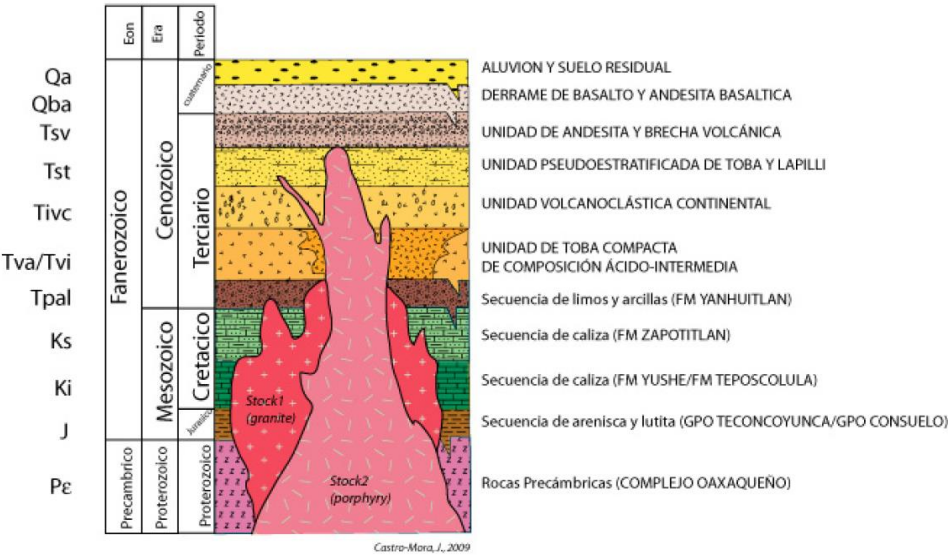


Figura 3. Columna estratigráfica del Distrito Minero Taviche, estado de Oaxaca [3].

Tabla 1. Principales sistemas de falla y fractura del Distrito Minero Taviche, estado de Oaxaca.

Sistema		San Jorge	Chicharra	Yabeló	Mónica y Paraíso	Sistema lateral 1	Sistema lateral 2	Veta-Falla
Fallas	Rumbo	30°-40° NW-SE	30° NW-SE	20°-40° NE-SW	44° NE-SW	08°-25° SE-NW	60°- 65° NW-SE	40°-52° NW-SE
	Buzamiento	65°-85° SW	70°-80° SW	-----	10°-20° SE	42° NW 30°-0° pitch	60°-80° SW 30-40° pitch	32°-52° SW
Fracturas	Rumbo	N-S	85° SW°	80° NW°	E-W	-----	-----	-----
	Buzamiento	90°	75° NW	50° SE	38° S	-----	-----	-----

2.2 Mineralización y Magmatismo asociado

Las vetas epitermales están alojadas dentro de una unidad litológica de tipo pórfido de edad Miocénica [4], cuya composición varía de riodacítica a andesítica. La mineralización que existe de Au-Ag +/- Cu presenta características de un depósito de baja sulfuración (tipo adularia-sericita) cuya mineralización se aloja en estructuras tipo veta (fotografía 1) de cuarzo en drusas (*cocks comb*) con mineralización de sulfuros; por su parte, la roca encajonante aparentemente se formó bajo condiciones de alta sulfuración (tipo ácido-sulfato), ya que los sulfuros que presenta se encuentran en forma diseminada, así como en un sistema de vetas multidireccionales de sílice tipo *stockwork* con texturas de cuarzo poroso (*vuggy*).



Fotografía 1. Sistema de vetas de cuarzo alojadas en estructuras silicificadas.

Los patrones de alteración hidrotermal se caracterizan por extensas áreas de alteración argílica avanzada (caolinita-alunita), sobre todo en aquellas donde está expuesto el pórfido con desarrollo de *stockwork*; mientras que la zona de vetas presenta predominantemente un patrón de alteración que varía de potásica a argílica intermedia e incluso sericitica, con horizontes de alteración caolinítica concentrada tanto al alto como al bajo de las vetas.

Las vetas del DMT presentan una dirección predominante NW 40°-70° SE con buzamientos que fluctúan entre 38° hasta 75° hacia el SW y cuyos espesores oscilan entre varios centímetros hasta mayores de 10m. La estructura más prominente (Crestón San Jorge) está expuesta por más de 2km.

El muestreo tanto en interior mina, como en superficie realizado en esta estructura reporta valores atractivos de oro, plata, cobre, zinc y plomo para las vetas: Au: 1-10g/t; Ag: 1g/t-100g/t; Cu: 1.3-3.09%; Zn: 1.05-14.95%; Pb: 1-29.3%), y valores anómalos en superficie de estos metales para el pórfido.

Otros sistemas secundarios de vetas han sido reconocidos; uno de dirección N-S y otro NE-SW (porción central del área estudiada), este último aparentemente posterior al sistema principal y con una mineralización más rica en cobre se desarrolla sobre una de las fallas más prominentes de la zona estudiada: la falla Yabeló, misma que disloca el sistema principal de vetas de rumbo NW-SE [2].

Las texturas que comúnmente se observan en las vetas son típicas de un ambiente de baja sulfuración, las cuales incluyen zonación bandeada de sílice calcedónica, texturas crustiformes con desarrollo de cuarzo tipo *drussy* y *cocks-comb*; así como brechas hidrotermales y texturas de recristalización (figura 4) que sugieren condiciones atípicas para un ambiente de baja sulfuración que requerirá mayor trabajo de investigación. El análisis textural de estas estructuras sugiere la existencia de múltiples fases de mineralización en un ambiente hidrotermal muy activo, producto de procesos de *overlapping* o bien de *telescopeo* [4].

La mineralogía de las vetas del DMT es polimetálica y relativamente simple, las descripciones, tanto de ejemplar de mano, como de láminas delgadas y superficies pulidas muestran asociaciones de galena-esfalerita-calcopirita y pirita que arrojan valores de oro-plata (figura 5). La mineralogía de ganga está representada fundamentalmente por cuarzo microcristalino, que varía a cuarzo cristalino bien desarrollado.

La zonación principal que muestran estos minerales en las estructuras tipo veta es la siguiente: i). cuarzo microcristalino, sericita y pirita en los respaldos de las vetas (*hangingwall* y *footwall*); ii). Calcita y cuarzo cristalino con paragénesis de sulfuros (esfalerita-galena) contenidos en las vetas, con valores de oro y plata y, iii). Metales base contenidos en fragmentos brechados de la roca encajonante.

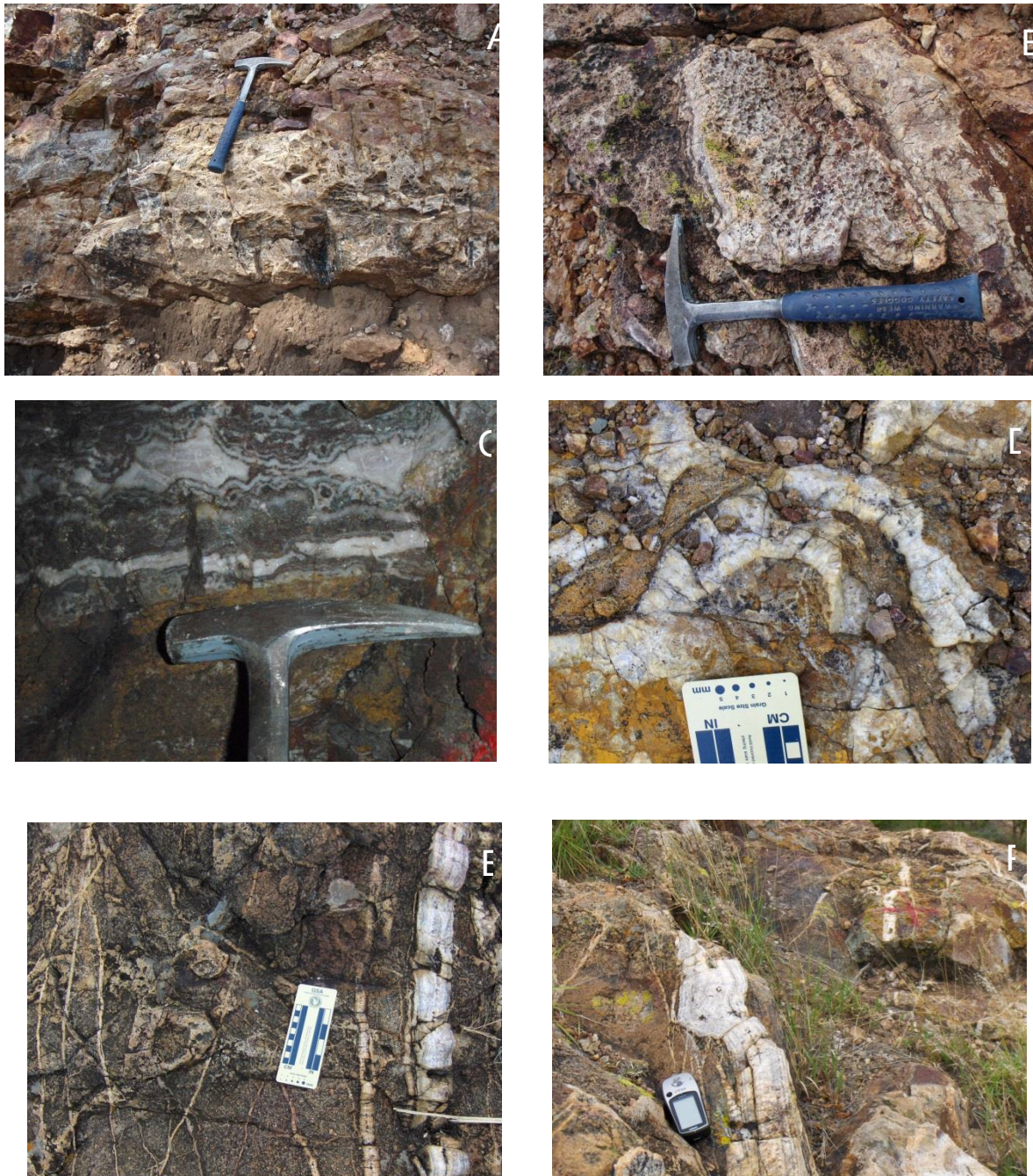


Figura 4. Obsérvese en A y B: vetas con sobreimposición de texturas vuggy; C y D: vetas de sílice bandeada; E y F: sistemas de vetas de cuarzo tipo stockwork.

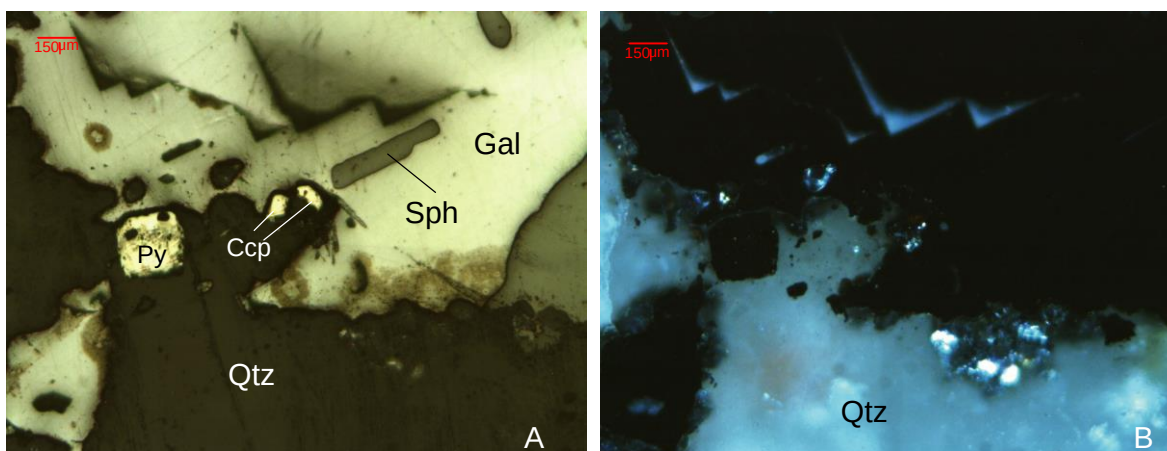


Figura 5. Muestra procedente de la Mina Colmena, localizada en el extremo sur del Distrito. La fotomicrografía corresponde a una vista al microscopio con luz reflejada (A) donde claramente se observa la mineralización de galena (Gal) calcopirita (ccp), esfalerita (Sph) y pirita (Py). En B: se aprecia en mismo campo pero con luz transmitida (nícoles cruzados) donde se aprecia que los metales descritos se alojan en una veta de cuarzo (Qtz).

El análisis geoquímico de las rocas plutónicas e intrusivas de ambiente somero (pórfidos), que afloran en el área de estudio, permitió conocer la serie magmática a la cual se asocian dichas rocas, obteniéndose que la totalidad de las muestras colectadas pertenecen a la serie magmática calcialcalina y, por tanto, a un ambiente tectónico de emplazamiento de arco volcánico asociado a zonas de subducción. Se colectaron cinco muestras para análisis geoquímico que incluyera elementos mayores expresados en óxidos (tabla 2); tres de ellas correspondiendo a las rocas intrusivas (granitos y pórfido), colectadas en la porción central de la zona de estudio, en el flanco NE del cerro conocido como Giavitune (754000E, 1852000N); las otras dos muestras analizadas corresponden a las coladas de lava y tobas compactas, que se localizan en el extremo SE de la zona de estudio, próximo al poblado de San Jerónimo Taviche (756200E, 1851700N).

Tabla 2: Geoquímica de elementos mayores y menores practicada a las muestras procedentes del DMT.

No CRPG	Demandeur	Ref Echantillon	Jcode	SiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	TiO2	P2O5
912171	CHEILLETZ	(porfido) LP/01	1	54.05	17.03	9.70	0.17	4.05	7.04	3.70	1.51	0.95	0.28
912172	CHEILLETZ	(granito) 6UT-1	2	68.23	14.44	3.03	0.07	1.17	2.91	3.78	4.16	0.50	0.11
912173	CHEILLETZ	(granito) D/01	3	53.01	17.94	8.94	0.16	3.79	8.33	3.19	0.71	0.96	0.27
912174	CHEILLETZ	(colada) TS-1	4	56.12	16.74	6.66	0.07	3.86	7.22	3.16	0.92	1.19	0.30
912175	CHEILLETZ	(colada) TS-2	5	56.96	16.11	6.62	0.11	3.69	7.44	2.99	0.22	1.01	0.22

Jcode	As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	Ga	Gd
1	3.957	343.6	<L.D.	<L.D.	<L.D.	32.85	23.24	12.26	2.207	61.72	3.917	2.255	1.195	18.9	4.241
2	3.392	722.9	1.931	<L.D.	0.169	64.7	6.437	28.55	2.951	29.31	3.748	1.929	1.067	20.06	4.434
3	<L.D.	296.4	<L.D.	<L.D.	<L.D.	25.65	21.63	23.36	0.157	87.01	3.536	2.015	1.237	20.01	3.869
4	1.885	380.1	1.158	<L.D.	<L.D.	45.64	18.52	104.1	1.353	45.74	3.127	1.404	1.576	22.45	4.301
5	2.668	290.1	1.369	<L.D.	0.154	42.43	16	51.01	2.497	15.65	3.95	2.101	1.364	20.42	4.488

Jcode	Ga	Hf	Ho	In	La	Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sb	Sm
1	1.482	3.833	0.777	<L.D.	14.61	0.372	0.668	3.131	19.44	10.79	5.8127	4.474	41.31	0.563	4.529
2	1.253	6.591	0.693	<L.D.	31.23	0.288	1.385	8.673	28.98	11.87	14.7901	7.746	165.5	<L.D.	5.532
3	1.577	2.55	0.707	<L.D.	10.99	0.324	0.782	2.416	16.42	14.42	3.7796	3.62	8.761	<L.D.	4.028
4	1.413	4.336	0.538	<L.D.	20.91	0.184	1.044	7.286	25.07	36.04	7.7717	5.983	12.81	0.245	5.176
5	1.385	4.382	0.758	<L.D.	19.68	0.317	0.848	6.948	22.78	13.77	7.8429	5.48	1.931	0.757	4.927

Jcode	Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr	% TOTAL
1	1.231	455.9	0.244	0.658	2.76	0.339	0.799	209.2	0.333	22.68	2.355	60.36	152.5	99.42
2	2.231	325.4	0.946	0.665	17.58	0.284	4.426	56.09	1.334	20.87	1.891	70.32	238.2	99.07
3	0.991	703.1	0.194	0.598	2.138	0.302	0.568	194.6	<L.D.	20.09	2.032	93.87	93.32	100.17
4	1.518	605.9	0.517	0.601	3.036	0.191	0.713	143.9	<L.D.	15.25	1.231	115.3	174.7	100.14
5	1.5	661.3	0.572	0.688	5.203	0.305	1.497	156.9	0.621	22.05	2.078	87.67	170.1	99.45

Tabla 3: Resultados del muestro geoquímico de elementos traza realizados a las estructuras (vetas) observadas en el interior de las principales minas (abandonadas) del DMT. (tomado de [6])

Obra Minera	Ley Media	Espesor metros	Au ppm	Ag ppm	Cu %	Pb %	Zn %
Gwinico	Media	2.03	1.72	21.58	0.04	0.77	1.00
	máxima	2.20	5.90	64.40	0.05	2.76	3.68
Colmenita	Media	1.23	0.13	16.27	0.01	0.25	0.68
	máxima	3.30	0.33	47.60	0.04	0.73	1.73
Conejo Colorado	Media	1.78	4.63	94.36	0.06	0.18	0.01
	máxima	1.30	6.92	94.40	0.03	0.08	0.00
La Liebre	Media	1.40	5.97	110.00	0.06	0.02	0.01
	máxima	1.61	1.41	84.66	0.03	0.42	0.25
Soledad	Media	1.60	3.24	258.00	0.03	1.28	0.69
	máxima	2.11	0.07	5.16	0.04	0.44	0.60
San jorge	Media	1.20	0.60	13.80	0.09	1.41	0.96
	máxima	1.80	0.08	11.00	0.09	1.05	1.88
Santa Maria	Media	2.11	1.45	40.71	0.43	3.01	0.52
	máxima	2.60	0.42	41.80	0.36	8.66	11.90
	Media	3.00	4.28	70.40	0.43	4.04	0.06
	máxima	1.70	4.66	82.13	0.03	0.32	0.33
	Media	1.60	24.50	515.00	0.03	0.48	0.63
	máxima	1.80	16.10	206.00	0.04	1.01	0.63
	Media	1.60	7.82	70.50	0.03	0.59	0.19
	máxima						

3. RESULTADOS

De los trabajos realizados, cartografía y muestreo se determinó que el DMT posee un gran potencial en términos de exploración de vetas a profundidad; los contenidos metálicos de las vetas que afloran y que se pueden observar en las diferentes obras mineras abandonadas, muestran valores que resultan de interés económico (tabla III).

Por su parte, el pórfido, que constituye la roca encajonante de las vetas, es una roca ampliamente expuesta en el DMT y muestra mineralización diseminada de sulfuros de cobre y hierro, lo que representaría la posibilidad de incrementar las reservas de mineral de cobre en la región.

La geoquímica reporta magmatismoa calcialcalino relacionado a zonas de subducción que generan magmatismo calcialcalino de arco (figura 6).

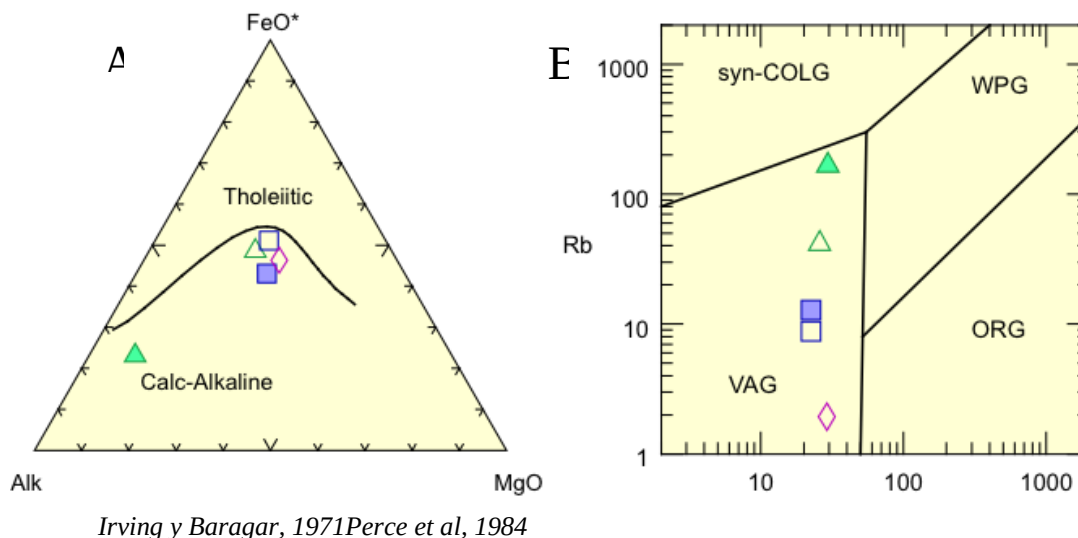


Figura 6. Gráficas obtenidas que muestran claramente A: El carácter calcialcalino de las rocas colectadas, relacionado a un ambiente tectónico de margen convergente (B). Los rectángulos representan a las coladas; los triángulos a las rocas graníticas y el rombo al pórfido. Los campos son: SynCOLG: granitos sincolisionales; **VAG: granitos de arco volcánico**; WPG: Granitos intraplaca; ORG: Granitos de dorsal oceánica.

4. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

El hecho de que en México se haya desarrollado una actividad minera a partir de vetas polimetálicas, ricas en plata, por más de 500 años, no significa que dichos recursos estén agotándose; por el contrario, se ha observado que con frecuencia las vetas se encuentran “ligadas” a sistemas porfídicos, sobre todo de cobre-molibdeno [16] que muchas de las veces se localizan estructuralmente próximos a la superficie, a través de procesos de telescopeo [17]. El DMT representa una zona que, además del interés propio de las vetas, podría tener relevancia en términos de investigación geológica.

Del presente trabajo se marcan las siguientes conclusiones:

- El trabajo realizado a la fecha prueba, razonablemente, que el DMT alberga un depósito de vetas polimetálicas de tipo epitermal, que se hospedan en rocas porfídicas de afinidad calcialcalina.
- La geoquímica de las muestras de estructuras mineralizadas prueba que existen contenidos de metales preciosos que son de interés económico, y que en algunos casos, coexisten con la presencia de

metales base, representados por asociaciones paragenéticas de esfalerita-galena-calcopirita, lo que significa que la teórica “zonación metálica” se encuentra yuxtapuesta y que tal situación se puede atribuir a un fenómeno de telescopio, o bien a cambios en las condiciones de pH de los fluidos mineralizantes, haciendo que el sistema constituya un depósito de sulfuración intermedia.

- El análisis de la geoquímica de las rocas procedentes del DMT muestra un carácter calcalcalino del magmatismo y una afinidad de emplazamiento de ambiente de arco magmático asociado a zonas de subducción, lo que no contrapone las características tectonomagmáticas de la mineralización del DMT con los ambientes pórfido-hidrotermales del cinturón de fuego del Circumpacífico [16].

De corroborarse que las vetas del DMT se hospedan en un sistema tipo pórfido de cobre-molibdeno se podría establecer una cierta continuidad de los sistemas porfídicos de Norte América con los de América del Sur, ya que aparentemente existe un “*lack*” de pórfidos en México [15], lo cual abriría grandes posibilidades para proyectos de exploración y establecería una conexión, *a priori*, con los sistemas porfídico-hidrotermales del continente Americano.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo brindado al Instituto de Geofísica de la UNAM, al Dr. Eduardo González-Partida Investigador titular del Centro de Geociencias de la UNAM, por los análisis de geoquímica de elementos mayores, a Newstrike Capital Inc. Por todo el apoyo brindado en las campañas de campo y a toda la comunidad de San Jerónimo Taviche por su hospitalidad.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. J.M. Bradomin: Monografía del estado de Oaxaca, 1991, 4a ed. José Ma Bradomin, 355 p.
- [2]. J. Castro-Mora: Geología del depósito epitermal Monte Albán (Au-Ag-Cu), Distrito Minero Taviche, estado de Oaxaca, 2007, XXVII Convención Internacional de Minería, octubre 2007, Veracruz, Ver, 8 p.
- [3]. J. Castro-Mora: Metalogénesis del Depósito San Jorge-Chicharra (Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Mo), Distrito Minero Taviche, estado de Oaxaca: Magmatismo Asociado y Modelo de Emplazamiento, 2010, Proyecto de Investigación doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, Inédito.
- [4]. J. Castro-Mora: Metalogénesis del Depósito San Jorge-Chicharra (Au, Ag, Pb, Zn, Cu, Mo), Distrito Minero Taviche, estado de Oaxaca: Magmatismo Asociado y Modelo de Emplazamiento, 2012, Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geofísica, en proceso.
- [5]. J. Castro-Mora y F. Arceo y Cabrilla: Monografía Geológico-Minera del estado de Oaxaca, 1996, Consejo de Recursos Minerales, SECOFI, ISBN 968-6710-68-X, 280 p.
- [6]. J. Castro-Mora, y G. Kearvell: Exploration activity Report Monte Alban Property, Oaxaca state, Mexico, 2008, Prepared for Aurea Mining Inc. 49 p. (inedito).
- [7]. P.E. Damon, M. Shafiqullah, K. F. Clark: Evolución de los arcos magmáticos en México y su relación con la metalogénesis, 1981, Universidad Nacional Autónoma de México, Revista del Instituto de Geología; vol 5 num. 2, pp. 238-223.
- [8]. I. Ferrusquía-Villafranca: Estudios geológico-paleontológicos en la región Mixteca; parte 1: Geología del área Tamazulapan-Teposcolula-Yanhuitlán, Mixteca Alta, estado de Oaxaca,

- México, 1976, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, Boletín 97, 153 p.
- [9]. J.L. García-Díaz, T de J. Torreblanca-Castro, M.F. Campa-Uranga, L. Onofre-Espinoza, J.Zárate-López, F.Arceo y Cabrilla: Carta Geológico-Minera, Santa María Zoquitlán, E14D-68, escala 1:50,000, 1997.
- [10]. R.G. Martínez-Serrano, G. Solís-Pichardo, L.E. Flores-Márquez, C. Macías-Romo, J. Delgado-Durán: Geochemical and Sr-Nd isotopic characterization of the Miocene volcanic events in the Sierra Madre del Sur, central and southeastern Oaxaca, Mexico, 2008, UNAM, Revista Mexicana de Ciencias Geológicas, v. 25, núm. 1, pp. 20-1.
- [11]. D.Morán-Zenteno, B. Matiny, G. Tolson, G. Solís-Pichardo, L. Alba-Aldave, M.S. Hernández-Bernal, C. Macías-Romo, R. Martínez-Serrano, P. Schaaf, S. Gilva-Romo: Geocronología y características geoquímicas de las rocas magmáticas terciarias de la Sierra Madre del Sur, 2000, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, v. LIII, No. 1, pp. 58-27.
- [12]. F. Ortega-Gutiérrez: Metamorphic belts of southern Mexico and their tectonic significance, 1981a, Geofísica Internacional, v. 20, No.3, pp. 202-177.
- [13]. F. Ortega-Gutiérrez: La evolución tectónica premisisípica del sur de México, 1981b, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, revista, v. 5, No. 2, pp. 157-140.
- [14]. F. Ortega-Gutiérrez, L.M. Mitre-Salazar, J. Roldán-Quintana, J.Aranda-Gómez, D.Morán-Zenteno, S.A. Alaniz-Álvarez, A.F. Nieto-Samaniego: Carta geológica de la República Mexicana, escala 1:2'000,000, 1992, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología y Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Consejo de Recursos Minerales, 5ª. Edición, 1 mapa con texto explicativo.
- [15]. M. Podozis: Mineralización y eventos orogénicos globales, Pórfidos Cupríferos “colisionales”, Curso Pórfidos Cupríferos, 2010, Universidad de Chile, handout, 26 p.
- [16]. R.H. Sillitoe: Porphyry Copper Systems, Economic Geology, Society of Economic Geologist, 2000, v. 105, núm 1, pp. 41-3.
- [17]. R.H. Sillitoe, y J.W. Hedenquist: Linkages between volcanotectonic settings, ore-fluid compositions and epithermal precious metal deposits. En: Simmons, S.F. y Graham I. (Eds). Volcanic, geothermal and ore-forming fluids; rulers and witnesses of processes within the earth, 2003, Society of Economic Geologist, Special publication, No. 10, pp. 343-315

III.6- SISTEMA BIOTECNOLÓGICO PARA REDUCCIÓN DE CROMO (VI) EN AGUAS RESIDUALES

Alejandra Tovar-Corona^{a*}; O. Vázquez-Cuchillo^b; F.B. Moreno-Luna^c, Diego Hernández-Tosca^a

^aIngeniería en Biotecnología, UPMP, Puebla, Puebla.

alejandra.tovar@metropoli.edu.mx

^bDepartamento de Ciencias Básicas, ITP, Puebla, Puebla.

odilon_vazquez_c@hotmail.com

^cInstituto Politécnico Nacional, SEPI-UPIITA, Gustavo A. Madero, México, D. F.

* Autor de correspondencia: alejandra.tovar@metropoli.edu.mx

RESUMEN

Debido a su toxicidad el Cr (VI) en aguas y sedimentos de ríos representa un serio problema de salud para las poblaciones que utilizan dichos afluentes, cuya exposición se relaciona con enfermedades tales como: retrasos en el desarrollo, diferentes tipos de cáncer, daño en riñones, e incluso, con casos de muerte [1, 2]. En el presente trabajo se describe la aplicación de un sistema bioreductor para la disminución de cromo hexavalente en aguas residuales, a través de un biofiltro compuesto por bagazo de *Agave potatorum* utilizado como soporte, extractos orgánicos polares ricos en ácido ascórbico, ácido cítrico y flavonoides, metabolitos con una alta capacidad antioxidante y el ligante *N*-donador Tris-(2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina, obtenido por química verde [3-5] y caracterizado por técnicas espectroscópicas de rutina: EM por impacto electrónico, IR y UV-Vis. El último componente presenta una importante actividad quelante sobre el ion Cr (VI) el cuál es reducido y adsorbido por el sistema de origen biotecnológico eliminándolo del agua con una eficiencia del 96%, evaluando los resultados por espectrofotometría UV-Vis.

Palabras Clave: Cromo (VI), biofiltro, quelante, antioxidantes, biotecnología

ABSTRACT

Due to its toxicity, the Cr (VI) in water and sediment of rivers represents a serious health problem for people who use these flowing, whose exposure is related to diseases such as delays in development, cases of different types of cancer, damage to kidneys, and even with cases of death [1, 2]. This paper describes the application of a system bioreductor for the decrease of hexavalent chromium in wastewater, through a bio filter composed of *Agave potatorum* fiber, polar organic extracts rich in ascorbic acid, citric acid and flavonoids, metabolites with a high antioxidant capacity and ligand *N*-donator Tris-(2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden) amino)ethyl)imine obtained by green chemistry [3-5] and characterized by spectroscopic techniques of routine: mass spectroscopy by electron impact, FT-IR and UV-Vis. The latter compound presents an important activity chelating over ion Cr (VI) that is reduced and absorbed by the biotechnology system on deleting it from the water with an efficiency of 95%, evaluating the results by UV-Vis spectrophotometry.

Keywords: Chrome (VI), bio filter, chelation, antioxidants, biotechnology.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de metales pesados en el medio ambiente es una fuente de contaminación y daño potencial para cualquier ser vivo, ya que debido a su alta estabilidad no pueden biodegradarse, por lo que sólo cambian de estado de oxidación y se combinan con otras sustancias, dando lugar a formas más tóxicas del metal por lo que los seres vivos son incapaces de bio-transformarlos (no se metabolizan) [6,7].

El cromo hexavalente, Cr (VI), es el contaminante principal en las aguas residuales provenientes de industrias metalúrgicas, galvanoplásticas y del cuero. Es carcinógeno y mutagénico, así como un agente altamente oxidante. Se difunde fácilmente en los suelos, ambientes acuáticos y a través de la piel [8-10].

La cuantificación del contenido de metales pesados se puede determinar en muestras de aire, suelo, agua, sedimentos y tejidos de organismos vivos a partir de técnicas espectrofotométricas. De acuerdo a los *Criterios Ecológicos de Calidad del Agua* (CE-CCA-001/89) los valores de Cr en agua permitidos en México es de 0.05 mg /L [5] por lo cual la concentración de dicho metal en la mayoría de cuerpos de agua supera el límite establecido [11].

Es debido a estas alarmantes cifras que en los últimos años las investigaciones se han centrado en desarrollar procesos para eliminar el cromo presente en aguas residuales industriales, entre los que podemos mencionar: intercambio iónico sobre resinas poliméricas, coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado y reducción; precipitación química y sedimentación [12-14]. En este sentido, la síntesis química de ligantes y el uso de reductores, pretende ser un aliado en el procesamiento y mejora en la calidad de aguas contaminadas con Cr (VI), disminuyendo considerablemente el impacto que tiene en la salud y medio ambiente [15-19].

En condiciones naturales el cromo se presenta casi siempre en forma trivalente y prácticamente todo el cromo hexavalente que existe es generado por las actividades humanas.

Las especies de Cr (VI) en solución acuosa son $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{HCrO}]^4-$ y su distribución depende del pH de la solución y de la concentración del metal [20]. Aunado a la actividad antropogénica normal, la extensa aplicación de este metal en la industria y manufactura ha permitido que sus niveles se eleven considerablemente [21,24]. Por otro lado, como resultado del proceso de reducción la especie de Cr (VI), se transforma a Cr^{3+} . Este catión, a un pH en condiciones ambientales precipita como hidróxido, $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Este hidróxido suele formarse en estado coloidal, con lo que permanece en suspensión o bien se adhiere a otras partículas sólidas mayores, precipitando e incorporándose en el sedimento. No obstante, si el pH es menor a 5, el ion Cr^{3+} no precipita, manteniéndose en disolución. De las dos especies que se encuentran en la naturaleza, la trivalente es relativamente benigna, mientras que la hexavalente es tóxica [25,26]. El Cr (VI) es de naturaleza aniónica y no es fuertemente adsorbido por el sedimento o la materia particulada, por ello es más móvil que el Cr (III) y no es propenso a sedimentar. Tiene tendencia a reaccionar fuertemente con sustancias oxidantes, moléculas orgánicas normalmente y formar Cr (III). El cual tiene una fuerte tendencia a formar complejos estables con especies orgánicas o inorgánicas cargadas negativamente [27,28].

En este trabajo presentamos un biofiltro que se basa en el uso de la capacidad reductora de los extractos naturales obtenidos de la cascara de naranja dulce (*Citrus sinensis*) y la actividad quelante de un ligante orgánico, a partir del cual podemos disminuir las concentraciones de cromo tóxico (Cr hexavalente) en aguas residuales contaminadas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y métodos

Los espectros de IR fueron registrados en un aparato Nicolet FT-IR Magna 700 en pastillas de KBr y de polietileno. Los espectros de masas mediante la técnica de impacto electrónico IE fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102A operado en el modo ion positivo a 70 eV, los espectros de masas FAB⁺ se registraron con un espectrómetro JEOL JMS AX505HA; los datos están expresados en unidades masa /carga (m/z). Los puntos de fusión fueron medidos utilizando un aparato Melt-Temp II y no están corregidos. Las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en placa fina, empleando cromatoplasmas analíticas de óxido de aluminio TLC60F₂₅₄ neutras de 0.54 mm de espesor. La extracción de la fase orgánica a partir del crudo de reacción se realizó mediante extracciones con acetato de etilo y agua tridestilada. La separación de las mezclas de reacción se efectuó mediante placa preparativa DC-Fertigplatten SIL G-100 UV₂₅₄, 1,0 mm. La placa preparativa se fue eluyendo con una proporción 7:3 de Hexano/Acetato de etilo, los cuales fueron previamente destilados.

2.2. Síntesis de base de Schiff L1 y preparación de solución ligante

Se sintetizó el ligante polidentado *N*-donador mediante condensación agregando cinamaldehído con la amina primaria en una proporción estequiométrica 3:1 equivalentes en un matraz de bola, dejando en agitación durante 24 horas, posteriormente se hicieron lavados con agua destilada y extracciones con acetato de etilo [29-31]. La solución amarilla resultante fue secada sobre Na₂SO₄ anhidro. Por último, se dejó cristalizando en una mezcla AcOEt/Hexano 1:1, obteniendo cristales amarillos con un rendimiento de 96%. A partir del compuesto obtenido, se preparó una solución $3 \cdot 10^{-3}$ M, utilizando 0.4g de ligante L1 Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden) amino) etil)imina y aforando a 250 ml con acetona como disolvente.

2.3. Desarrollo de biofiltro a partir de *Agave potatorum* y *Citrus sinensis*

La naranja dulce (*Citrus sinensis*) fue obtenida de manera comercial, seleccionando las frutas que presentaran color característico, que no presentaran manchas o abolladuras en la cascara.

Se pesaron 150 gr de cascara de naranja, se colocaron en el cartucho de extracción del equipo Soxhlet y se adicionaron 300 mL de etanol absoluto. Se colocó a reflujo con un tiempo de reacción de 3 horas con agitación. Una vez obtenido el extracto se concentró hasta obtener un volumen final de 50 mL utilizando vacío a presión reducida. Las muestras de *Agave potatorum* fueron hojas basales obtenidas de plantas cultivadas de 8 años de edad.

Obtenidas las hojas (100gr), se procedió a lavarlas cuidadosamente con agua tridestilada hasta obtener hojas libres de polvo, posteriormente se trituró hasta alcanzar una fase sólido líquido para ser posteriormente separada por filtración, la fase sólida (fibra) se deshidrató por convección natural para su posterior uso en la extracción. Posterior a esto se procedió a un secado en estufas a 80°C por 24hrs y la fibra seca se combinó con 50mL de la solución quelante-bioreductora, generando una masilla que fue empaquetada en una columna de vidrio.

Los 50mL de solución quelante-bioreductora fue obtenida utilizando distintas cantidades del extracto orgánico (0-25mL), 25mL del ligante L1 y completando la solución con agua tridestilada (0-25mL) hasta alcanzar un volumen constante de 50mL. Cada prueba se realizó por triplicado para garantizar la repetitividad de los resultados.

2.4. Técnica colorimétrica para cuantificación de cromo hexavalente [32]

Se pesaron 250 mg de difenilcarbazida y se disolvió en 50 mL de acetona. La solución se almacenó en frascos de color ámbar con tapa y recubierta de teflón; esta disolución es transparente al momento de prepararla, después toma un color amarillo claro. Se secó dicromato de potasio en horno a 105°C por 1hr., dejando enfriar en el desecador. Posteriormente se pesó 141,4 mg de dicromato de potasio, se disuelve con agua y se afora a 100mL. Un mililitro de esta disolución es equivalente a 500,0 µg de Cr (VI). Se adicionó una alícuota de 1 mL de la disolución madre de cromo (VI) a un matraz volumétrico de 100 mL y se aforó con agua destilada. 1 mL de esta disolución equivale a 5,0 µg de Cr (VI).

La muestra problema fue ajustada a pH<2 con ácido sulfúrico 0.2 N, se tomó una alícuota de 100 ml y se agregan 2 ml de la disolución de difenilcabazida, se mezcla y se deja reposar por 10 min para desarrollar el color completamente.

2.5. Curva de calibración

Se midieron volúmenes de disolución estándar de Cr (VI) 5,0 µg/mL entre 2,0 mL y 20,0 mL. de esta disolución con 10 disoluciones para obtener estándares en el intervalo de 10 ppm a 100 ppm de Cr (VI), en matraces aforados de 100 mL. Después se transfirieron a matraces Erlenmeyer de 250 mL; para agregar ácido sulfúrico 0,2 N hasta llegar pH<2 y se siguió el procedimiento que se indica a la muestra para el desarrollo de color, posteriormente se transfirió una alícuota de cada estándar a una celda de cuarzo de 1cm y se midió su absorbancia en el espectro UV-VIS a 540nm.

2.6. Evaluación quelante y bioreductora

Con la finalidad de evaluar la capacidad quelante y bioreductora de nuestros distintos componentes, llevamos a cabo tres experimentos (cada uno por triplicado), en el primero de ellos (Experimento A) se busca conocer la proporción metal-ligante ideal para poder obtener la mayor cantidad de complejos, suponiendo una unión 1:1 entre cada molécula orgánica y cada uno de los iones metálicos Cr^{6+} . Sin embargo, al tratarse de un ligante polidentado, se puede pensar en que dicha proporción cambie.

Posteriormente debido a los altos volúmenes (100mL) de solución problema y hasta 70mL de solución orgánica utilizados en el primer experimento de decidieron realizar procedimientos de prueba más alineados con la química verde (señalado como B) con un modelo a escala manejando volúmenes máximos de 5mL.

Por último, se integró el ligante orgánico, al sistema bioreductor y el bagazo de *Agave potatorum* para evaluar la eficacia del sistema biotecnológico desarrollado para la adsorción-reducción del metal tóxico (experimento C).

Experimento A

Se prepararon soluciones estándar de Cr (VI) con un volumen final de 100 ml, a las cuales se les agregó el ligante L1 en las proporciones descritas en la tabla 1. Estas soluciones se hicieron reaccionar de acuerdo a la técnica antes mencionada para el desarrollo de color y se leyeron a los 10 minutos en una celda de cuarzo a 540 nm.

Tabla1: Componentes de aguas modelo experimento A

Cr (VI) [100ppm]	SOLUCIÓN L1	Difenilcarbazida
100 ml	0 ml	2ml
33,3ml	66,6ml	2ml
50,0ml	50,0ml	2ml
66,6ml	33,3ml	2ml
45,0ml	25,0ml	2ml

Experimento B

Se realizó un segundo experimento alineándonos a la química verde, preparando soluciones modelo a escala con 5 ml como volumen final, se tomaron alícuotas de la disolución estándar de Cr (VI) y de la solución de ligante con las proporciones señaladas en la tabla 2. A cada una de las muestras se les hicieron reaccionar de acuerdo a la técnica para el desarrollo de color y se leyeron en celda de cuarzo a 540 nm a los 10 minutos. Se dejan reposar las soluciones 24 hrs, se agitan por 10 min y se repite la lectura

Tabla2: Componentes de aguas modelo experimento B

Cr (VI) [100ppm]	LIGANTE L1	DIFENILCABAZIDA
5,0ml	0 ml	0,1ml
4,5 ml	0,5ml	0,1 ml
4,0 ml	1,0 ml	0,1 ml
3,5 ml	1,5 ml	0,1ml
3,0 ml	2,0 ml	0,1 ml
2,5ml	2,5 ml	0,1 ml
2,0ml	3,0 ml	0,1 ml
1,5ml	3,5ml	0,1 ml
1,0ml	4,0ml	0,1 ml
0,5ml	4,5ml	0,1 ml

Experimento C

La mezcla preparada según la descripción del apartado 2.3 y según las proporciones señaladas en la tabla 3, se dejó secar a temperatura ambiente y fue colocada en columnas cromatográficas de vidrio.

Sobre la misma se hicieron pasar 50mL de una solución estandar de Cromo (VI) con una concentración de 100ppm, la cual fue recuperada y tratada de acuerdo a la norma correspondiente para conocer su concentración por espectrofotometría UV-Vis.

Tabla 3: Proporciones de mezcla quelante-bioreductora

No.	Solución Ligante L1	Extracto orgánico (mL)	H2O (mL)
1		0	25
2		5	20

3	25 mL	10	15
4		15	10
5		20	5
6		25	0

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ligante L1 Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden) amino)etil)imina

El ligante L1 se obtuvo con un rendimiento del 96% como un sólido cristalino amarillo con p.f=85°C en su espectroscopia FT-IR se encuentran bandas de absorción con frecuencias de 1666.49 cm^{-1} (ν) C=N; 1624.752 cm^{-1} (ν) (C=C), 1115.654 cm^{-1} (ν) (C-N); 680.10 cm^{-1} (ν) (C-H) fuera de plano. En el espectro de masas por impacto electrónico se observa el ion molecular del compuesto $m/z = M^+ + \text{H}_2\text{O} = 501$ y confirmando la formula molecular propuesta $\text{C}_{33}\text{H}_{36}\text{N}_4$. Los picos con relación m/z 258,155, 90, 31,27, corresponden a los fragmentos ($M^+ - 243$) $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_4^+$, (-346) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4^+$, ($M^+ - 411$) $\text{C}_7\text{H}_6^{2+}$, ($M^+ - 470$) C_2H_6^+ , ($M^+ - 474$) $\text{C}_2\text{H}_2^{4+}$. Estos parámetros permiten determinar cuantitativamente los componentes del ligante sintetizado *N*-donador, los cuales representan la abundancia de los diferentes tipos de iones en función de la relación masa/carga de cada uno de ellos presentes en el sistema orgánico.

3.2 Curva de calibración

Se realizaron diluciones con diferentes concentraciones de cromo hexavalente que fueron desde aquella que tenía 10ppm hasta la que su concentración era de 100ppm de dicho metal, posteriormente se sometió a la técnica de desarrollo de color para realizar las lecturas de absorbancia en el espectrofotómetro UV-VIS, después de hacer las lecturas de absorbancia a 540nm observadas en la tabla 4, este grafico no ayudo como referencia para determinar la cantidad de Cr (VI) presente las siguientes muestras estudiadas [32].

Tabla 4: Curva de calibración $A_{540\text{nm}}$

[Cr ⁶⁺]ppm	$A_{10 \text{ min}}$
10	0.0128
20	0.0526
30	0.1194
40	0.2054
50	0.2335
60	0.3123
70	0.3492
80	0.4064
90	0.4592
100	0.5882

Espectro 1. UV-VIS curva de calibración.

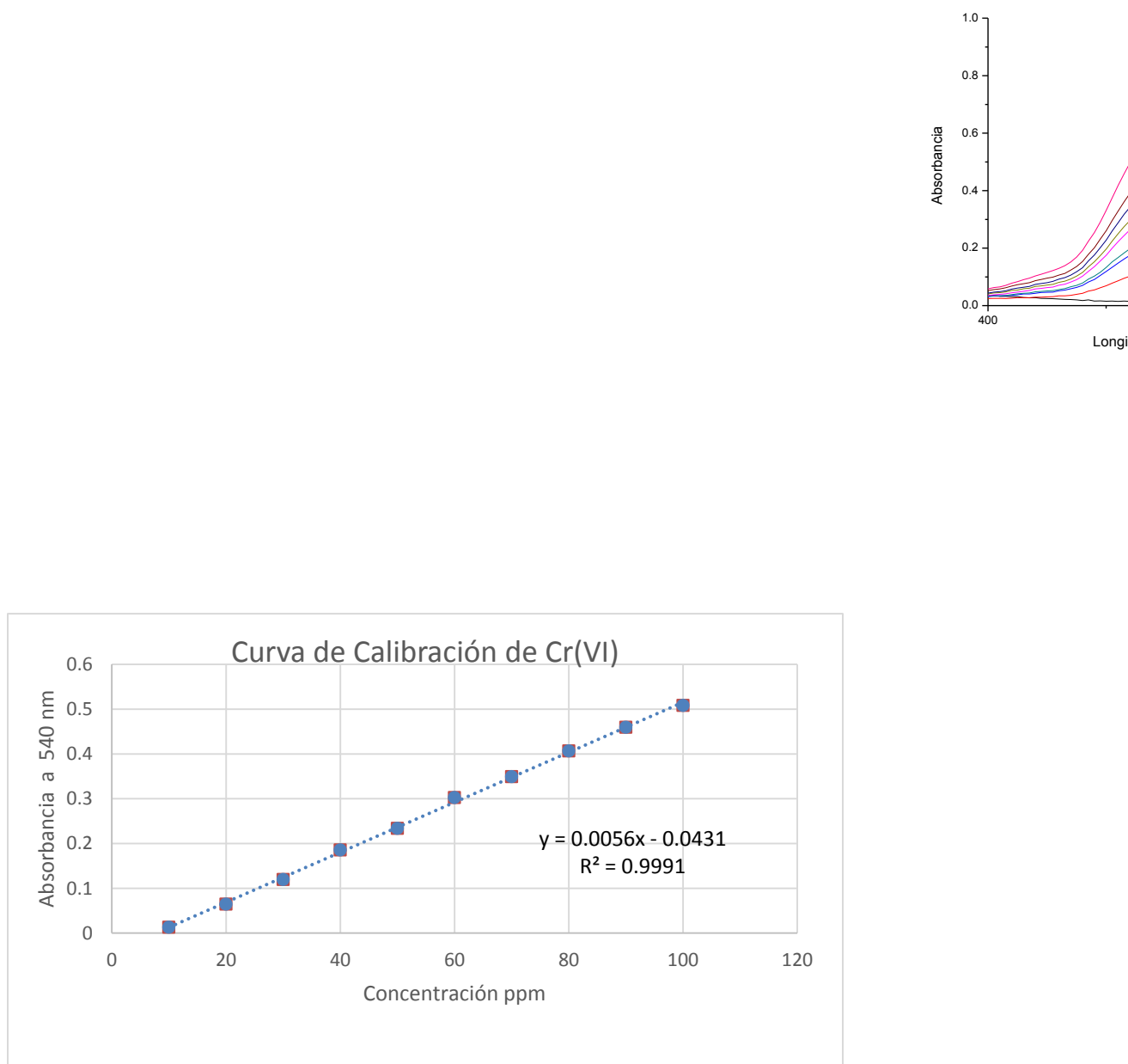
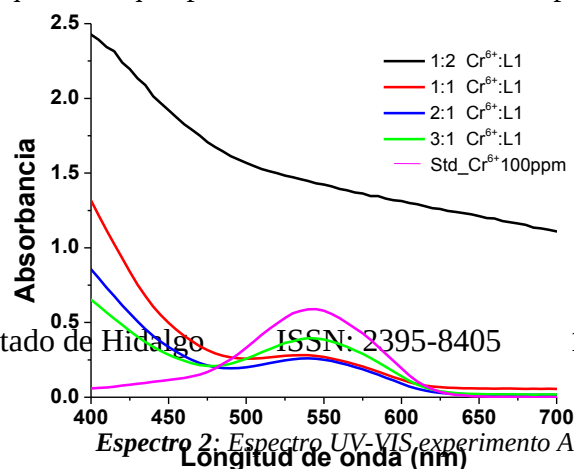


Figura 1. Curva de calibración de Cr.

3.3 Experimento A

En el espectro 2 verificamos que el ligante sintetizado tiene la capacidad de reducir en diferentes proporciones la cantidad de Cr(VI) gracias al efecto quelante que presenta, formando un complejo metal-ligante, el cual macroscópicamente se puede observar en forma de precipitado. Las muestras que contenían una mayor cantidad de ligante respecto al Cr, no mostraron lectura a 540nm, puesto que prevalecía la cantidad de ligante y el cromo hexavalente es atrapado en su totalidad; mientras que aquellas en las que había una cantidad menor



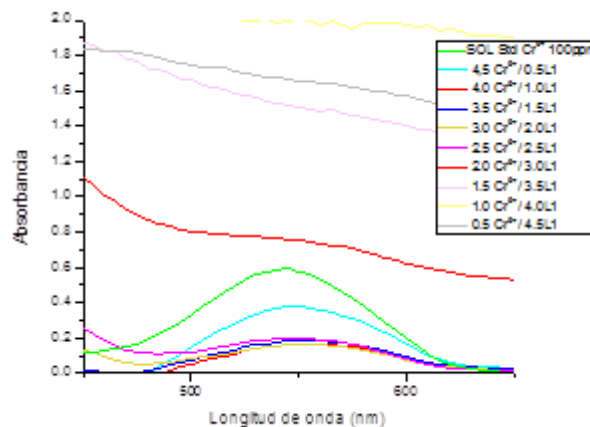
de ligante contra la cantidad de Cr (VI) (muestras 2:1 y 3:1), mostraron una reducción considerable, siendo aquella que contiene 2:1 equivalentes de Cr (VI):L1 (curva color azul). La efectividad de la actividad quelante se evaluó con base en la curva de calibración correspondiente de acuerdo a la norma NMX-044, observando una disminución del ion hexavalente hasta en un 87%, esto nos permite verificar no sólo la eliminación del ion libre en aguas modelo sino la proporcionalidad quelante superior a la proporción 1:1 comprobando que nuestro ligante tiene un mayor efecto quelante que el esperado.

3.3 Experimento B

Se trabajaron disoluciones a escala con un volumen final de 5ml apegándonos al fundamento del experimento A. Repitiendo la metodología, se tiene una dilución estándar 100 ppm de Cr (VI), otra cuya cantidad de cromo es la misma al ligante, así como en las que hay un exceso de L1 y otras donde prevalece en mayor proporción el Cr (VI) con respecto al ligante (Tabla 4). La curva de color verde es nuestro estándar con una concentración de 100ppm de Cr VI, las muestras que están bajo esta curva son aquellas donde existe una concentración igual o menor de ligante con respecto al metal, en las cuales se observa una disminución en la concentración del Cr hexavalente. Por lo tanto se reitera que la capacidad quelante de metales pesados del ligante Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina L1, es realmente efectiva ya que se reduce hasta en un 87%, gracias a la formación de quelatos que precipitan y a los cuales posteriormente se les puede hacer un diferente tratamiento de purificación para el control de contaminación por dicho metal.

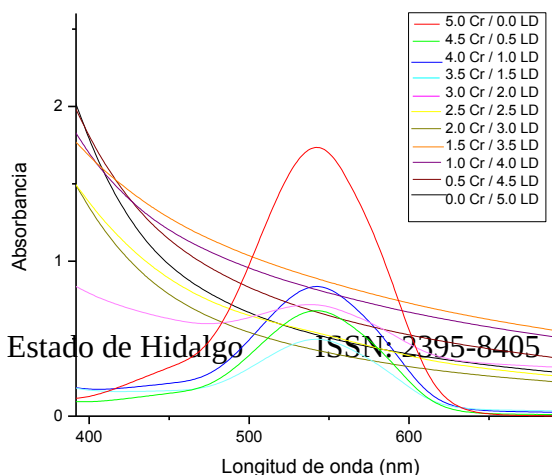
Tabla 5. Absorbancias T_{10min} y T_{24hrs} experimento B

No.	A $\lambda=540nm$ 10 min	A $\lambda=540nm$ 24 hrs.
1	0,588	0,588
2	0,368	0,314
3	0,155	0,199
4	0,177	0,260
5	0,157	0,204
6	0,195	0,225
7	0,764	0,149
8	1,522	0,053
9	1,986	0,373
10	1,671	0,106



Espectro 3. UV-VIS Experimento B ($t=10$ min).

Las muestras 7, 8, 9, 10 contienen un exceso de ligante, por lo tanto ya no se observa en la presencia de Cr (VI) en estas aguas modelo ya que prevalece L1. Los agentes quelantes

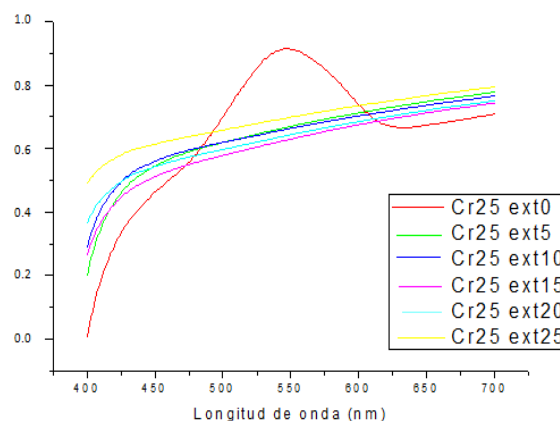


poseen diversas características, como la gran estabilidad en la formación de complejos sin toxicidad partiendo de elementos que si son tóxicos como el Cr (VI), por tal razón se decidió dejar en reposo durante 24 horas estas aguas modelo para cerciorar que se cumpla dicha propiedad, pasado este tiempo se realizaron las lecturas de absorbancia (espectro 4).

Espectro 4: UV-VIS Experimento B (t=24hrs).

3.4 Experimento C

La solución pasada por el biofiltro no presenta la absorción característica a los 540nm lo que corrobora la eliminación cuantitativa del ion Cr^{6+} , el sistema estudiado mostró propiedades de adsorción comparables a las de la alúmina comercial (97%) de eliminación de Cr(VI) [33,34]. En todas las repeticiones, la columna que mostró la menor absorbancia es la que contiene la mezcla 4: 25ml de ligante L1/ 15 mL de extracto bioreductor/ 10mL de H_2O soportados sobre el adsorbente de *Agave portatorum* (ver tabla 3), obteniendo una efectividad de reducción- adsorción hasta del 96%, lo que nos permite estandarizar las proporciones en nuestro biofiltro.



Espectro 5. UV-Vis experimento C

Cabe mencionar que el color natural de la solución bioreductora genera un color característico (café) en la solución resultante por lo que se observa una absorbancia interferente típica. Por otro lado el espectro obtenido nos muestra la gran estabilidad del complejo formado por el ligante L1 y el Cr (VI), al igual que en el experimento A, donde en cada disolución se muestra la reducción en la concentración de Cr hexavalente, al dejar reaccionar por mayor tiempo nuestros componentes en estudio se tuvo una mayor interacción entre los pares electrónicos libres de los nitrógenos presentes en el ligante Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina con el ácido de Lewis (Cr(VI)) y una reducción casi total en la concentración de cromo hexavalente.

4. CONCLUSIONES

El presente estudio permitió establecer el enorme potencial de un producto biotecnológico en la adsorción/eliminación de Cr(VI) en medio acuoso, en concentraciones de metal equivalentes a las halladas en aguas residuales provenientes de industrias en México. Este biofiltro se desarrolló a partir de la bagazo de *Agave potatorum* como adsorbente, extracto etanólico de *Citrus sinensis* y el ligante orgánico Tris (2-(((1E, 2E)-3-fenilaliliden)amino)etil)imina el cual fue sintetizado mediante procesos sustentables y se caracterizó con métodos espectrofotométricos infrarrojo, ultravioleta-visible y espectrometría de masas. Al evaluar la actividad quelante de dicho ligante frente a Cr (VI) en aguas

modelo de concentración conocida mediante el seguimiento por espectrofotometría ultravioleta-visible, de acuerdo a la NORMA OFICIAL MEXICANA NMX-AA-044-SCFI-2001 se obtuvo una efectividad de hasta el 96% en la remoción de Cr (VI). Además se integró con un adsorbente orgánico realizado a partir de bagazo de *Agave potatorum* y el extracto etanólico obtenido a partir de *Citrus sinensis*, dicho sistema además de la propiedad quelante tiene adicionado un sistema bioreductor natural convirtiendo al ion tóxico Cr(VI) en iones biocompatibles, asegurando no solo el saneamiento acuoso sino la disminución en la toxicidad de los sedimentos.

AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue desarrollado gracias al financiamiento PRODEP DSA/103.5/15/10800 y de la Universidad Politécnica Metropolitana de Puebla, así como con la colaboración del Instituto Tecnológico Nacional (Campus Puebla).

REFERENCIAS

- [1] Oze, C., Bird, D. K., & Fendorf, S. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2013, 104(16), 6544-6549.
- [2] Martínez, R. M. Q., Chacón, G. S., Arias, H. R., Prieto, J. R. E., Licón, C. H., & Acosta, J. C. Evaluación de parámetros físico químicos y contenido de metales en sedimentos de la Laguna de Bustillos en Chihuahua, México. Investigación no publicada, 2011.
- [3] Anastas, P. a. (2000). Green Chemistry: Theory and Practice. J. C. *Green Chemistry: Theory and Practice*, New York, Oxford University, pp. 30-36.
- [4] Newman Stephen G., Jensen Klays F. *Green Chem.*, 2013, 15, 1456-1472
- [5] Clark James, Sheldon Roger, Raston Colin, Poliakoff Martyn, Leitner Walter, *Green Chem.*, 2014,16, 18-23
- [6] Gutiérrez, R. L., Rubio-Arias, H., Quintana, R., Ortega, J. A., & Gutierrez, M. *International journal of environmental research and public health*, 2008, 5(2), 91-98.
- [7] Reyes-Gutiérrez, L. R., Romero-Guzmán, E. T., Olmos-Salinas, M. G., & Rodríguez-Castillo, R. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 2009, 26(1), 104-116.
- [8] Fiedler, S., Siebe, C., Herre, A., Roth, B., Cram, S., & Stahr, K., *Water, air, and soil pollution*, 2009, 197(1-4), 35-47.
- [9] Rubio-Arias, H., Quintana, C., Jimenez-Castro, J., Quintana, R., & Gutierrez, M. *International journal of environmental research and public health*, 2010, 7(5), 2071-2084.
- [10] Rubio-Arias, H., Rey, N. I., Quintana, R. M., Nevarez, G., & Palacios, O. *International journal of environmental research and public health*, 2011, 8(6), 2386-2400. 6
- [11] Villalobos-Aragón, A., Ellis, A. S., Armienta, M. A., Morton-Bermea, O., & Johnson, T. M. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(9), 1783-1794.
- [12] Steffy, D. A., Nichols, A. C., Morgan, L. J., & Gibbs, R. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2013, 224(11), 1-11.

- [13] Wise Jr, J. P., Wise, J. T., Wise, C. F., Wise, S. S., Gianios Jr, C., Xie, H., & Wise Sr, J. P. *Environmental science & technology*, 2015, 48(5), 2997-3006.
- [14] Cai, Y., Rooker, J. R., Gill, G. A., & Turner, J. P. *Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2007, 64(3), 458-469.
- [15] Guentzel, J. L., Portilla, E., Keith, K. M., & Keith, E. O. *Science of the Total Environment*, 2007, 388(1), 316-324.
- [16] Trefry, J. H., Trocine, R. P., McElvaine, M. L., Rember, R. D., & Hawkins, L. T. *Environmental geology*, 2007, 53(2), 375-385.
- [17] García-Hernández, J., Cadena-Cárdenas, L., Betancourt-Lozano, M., García-De-La-Parra, L. M., García-Rico, L., & Márquez-Farías, F. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 2007, 89(3), 507-522. 7
- [18] Lewis, M., & Chancy, C. *Chemosphere*, 2008, 70(11), 2016-2024.
- [19] Gutiérrez-Galindo, E. A., Casas-Beltrán, D. A., Muñoz-Barbosa, A., Daesslé, L. W., Segovia-Zavala, J. A., Macías-Zamora, J. V., & Orozco-Borbón, M. V. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2008, 80(2), 123-127.
- [20] DeLaune, R. D., Devai, I., Hou, A., & Jugsujinda, A. *Soil & Sediment Contamination*, 2008, 17(2), 98-106.
- [21] Osuna-Martínez, C. C., Páez-Osuna, F., & Alonso-Rodríguez, R. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2012, 85(3), 339-343.
- [22] Shah, A. Q., Kazi, T. G., Baig, J. A., Afridi, H. I., Kandhro, G. A., Khan, S., & Wadhwa, S. K. *Food and Chemical Toxicology*, 2010, 48(6), 1550-1554.
- [23] Leal-Acosta, M. L., Shumilin, E., Mirlean, N., Sapozhnikov, D., & Gordeev, V. *Bulletin of environmental contamination and toxicology*, 2010, 85(6), 609-613.
- [24] Macias Medrano, R., Hinojosa Reyes, L., Hernandez-Ramirez, A., & Acuna-Askar, K. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 2010, 55(4), 486-490.
- [25] Trasande, L., Cortes, J. E., Landrigan, P. J., Abercrombie, M. I., Bopp, R. F., & Cifuentes, E. *Environmental Health*, 2010, 9(1),
- [26] Páez-Osuna, F., Calderón-Campuzano, M. F., Soto-Jiménez, M. F., & Ruelas-Inzunza, J. *Marine pollution bulletin*, 2011, 62(6), 1320-1323.
- [27] Evan P. Beaumier, Brennan S. Billow, Amrendra K. Singh, Shannon M. Biros and Aaron L. Odom *Chem. Sci.*, 2016, 7, 2532-2536
- [28] Jie Liu, Yuan-Ye Bao, Ye Liu, Wei-Min Ren, Xiao-Bing Lu, *Polym. Chem.*, 2013, 4, 1439-1444
- [29] Guo, B. L.-J.-G.-P.-Y. *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 392, 4987-4994.
- [30] Bao-Lin Liu, Yan-Xia Wang, Fan-Hong Kong, Ruo-Jie Tao, *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 392, 469-472
- [31] Kusai Alomar, Vincent Gaumet, Magali Allain, Pascal Richomme, Gilles Bouet, *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 433-439
- [32] CONAGUA, *Norma Mexicana NMX-AA-044-SCFI-2014 Análisis de agua, medición de cromo hexavalente en aguas naturales, salinas residuales y residuales tratadas-Método de Prueba*, 2014.

[33]Vargas-Nieto C., Carriazo J.G., Castillo E., *Ing. Investig*, 2011, 31,154-162.

[34]Glorias-García F., Arriaga-Merced J.M., Roa-Morales G., Varela-Guerrero V., Barrera-Díaz C.E., Bilveu B., *Journal on Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20, 2477-2483

TÓPICO IV: MATERIALES CERÁMICOS Y COMPÓSITOS

IV.1-PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE BiFeO_3 OBTENIDO POR MECANOSÍNTESIS

F. Pedro-García^{a,*}, F. Sánchez-De Jesús^a, A. M. Bolarín-Miró^a, C. A. Cortés-Escobedo^b, A. Barba-Pingarrón^c

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

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Ciudad de México, 02250, México
claudia.alicia.cortes@gmail.com

^cFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Ciudad de México
arbapin5@gmail.com

* Autor de correspondencia: frnndopdro@hotmail.com

RESUMEN

Las ferritas de bismuto, BiFeO_3 (BFO) con estructura perovskita y grupo espacial $R3c$, son los únicos cerámicos multiferroicos conocidos hasta ahora que presentan orden ferromagnético y ferroeléctrico simultáneo a temperatura por encima de la ambiente. Este orden es muy frágil, y se ve afectado por el método de procesamiento, es por ello, que en este trabajo se muestra el efecto del tiempo de molienda de alta energía, desde 0 hasta 420 min, sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de BFO sintetizado mediante esta técnica. Mezclas estequiométricas de óxidos metálicos se sometieron a molienda de alta energía y posterior tratamiento térmico a 650 °C durante 2 h. Se empleó difracción de rayos X y magnetometría de muestra vibrante para caracterizar los materiales sintetizados. Se obtuvieron exitosamente partículas nanocristalinas de BFO con estructura romboedral tipo perovskita después de 270 min de molienda y tratamiento térmico. Las partículas de BFO presentaron comportamiento antiferromagnético a temperatura ambiente, con valores de magnetización similares a los reportados por otros métodos. Al incrementar el tiempo de molienda es más fácil obtener la fase pura de BiFeO_3 asistida con el tratamiento térmico.

Palabras Clave: Mecanosíntesis, BiFeO_3 , ferritas, multiferroico, magnetismo

ABSTRACT

Bismuth ferrites, BiFeO_3 (BFO) with perovskite structure and space group $R3c$ nowadays are the only multiferroic ceramic known having simultaneous ferromagnetic and ferroelectric order at temperature above ambient. This order is very fragile, and is affected by the processing method is therefore that the effect of time of high energy milling is shown in this work, from 0 to 420 min, on the crystal structure and magnetic properties BFO synthesized by this technique. Stoichiometric mixtures of metal oxides were subjected to high energy ball milling and subsequent heat treatment at 650 °C for 2 h. X-ray diffraction and vibrating sample magnetometry were used to characterize the synthesized materials. BFO nanocrystalline particles successfully obtained with rhombohedral perovskite structure after 270 min milling time and heat treatment. BFO particles showed antiferromagnetic behavior at room

temperature, with magnetization values similar to those reported by other methods. By increasing the milling time is easier to obtain pure phase BiFeO_3 assisted with heat treatment.

Keywords: Mechano-synthesis, BiFeO_3 , ferrites, multiferroic, magnetism.

1. INTRODUCCIÓN

La ferrita de bismuto con formula BiFeO_3 (BFO), tienen una estructura cristalina tipo perovskita con formula ABX_3 [1] distorsionada en la dirección [111], dicha distorsión le genera un comportamiento multiferroico, término que se le atribuye a materiales que presentan simultáneamente dos o tres comportamientos ferroicos: ferroelectricidad, ferromagnetismo y ferroelasticidad [2]. En la BFO la polarización electrónica es causada por el par electrónico libre del Bi^{3+} que ocupa el sitio A de la estructura cristalina de la perovskita, mientras que la magnetización tiene su origen de la posición B dada por el Fe^{3+} el cual posee electrones desapareados en orbitales d [3]. Además de esto, la BFO es el único material cerámico que presentan dicho comportamiento multiferroico a temperatura por encima de la temperatura ambiente, incrementado el interés en su estudio dado que este comportamiento amplía el rango de sus aplicaciones. La BFO presenta un comportamiento de orden antiferromagnético tipo G (indica que los momentos magnéticos son cancelados porque unos presentan espín paralelo y otros antiparalelo), con una elevada temperatura de transición ferroeléctrica o temperatura de Curie de 800 a 1000°C (T_c) y una alta temperatura de transición antiferromagnetismo o de Néel, de 370°C (T_N). [4]

Existen diferentes formas de sintetizar la ferrita de bismuto haciendo posible obtenerla en estado nanocristalino o hasta en tamaños de partícula nanométricos, se han reportado trabajos de síntesis por combustión [5], sonoquímica [6], Sol-Gel [7], co-precipitación [8], mecano-síntesis [9-11], entre otros, de todo ellos destaca el método mecánico por su sencillez, versatilidad, no emplea ningún solvente para su síntesis, por lo tanto es un tanto más económico y no existe en él etapa de separación del sólidos.

Es por lo anterior que en el objetivo de este trabajo es sintetizar ferrita de bismuto por el método de mecano-síntesis partiendo de mezclas estequiométricas de óxidos metálicos de bismuto y hierro III, evaluar los diferentes tiempos de molienda de 0 a 420 minutos y relacionar estos tiempos con su estructura cristalina y comportamiento magnético, antes y después de ser sometidos a tratamiento térmico.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso para obtener la ferrita de bismuto (BiFeO_3) fue mediante mecano-síntesis (MS) de una mezcla estequiométrica de polvos de óxidos comerciales de bismuto (Bi_2O_3) y de hierro III (Fe_2O_3), durante diferentes tiempos de molienda de 0, 1.5, 3, 5 y 7 h en un molino de alta energía Spex 8000D miller/mix, posteriormente se caracterizaron las diferentes muestras. Primero se utilizó difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro con fuente de Cu para comprobar la formación de las fases de la BFO, seguido con su caracterización magnética mediante un magnetómetro de muestra vibrante (MMV) marca Microsense modelo V7 aplicando un campo máximo de 18 kOe. Para completar la síntesis de la BFO se sometieron las mezclas molidas durante 3, 5 y 7 h, a tratamiento térmico a 650°C

durante 2 h. Las muestras tratadas térmicamente, se caracterizaron mediante DRX y MMV. Las muestras tratadas térmicamente se caracterizaron mediante DRX y MMV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de las mezclas estequiométricas de polvos sometidos a molienda mecánica, incluyendo como referencia, la mezcla de los precursores sin molienda (0 h). En el difractograma correspondiente a la mezcla, tal como se esperaba, se pueden observar las fases de los óxidos de partida: óxido de bismuto (ICSD #96-901-2547) y óxido de hierro (ICSD #96-900-9783). El Bi_2O_3 presenta sus picos característicos en 27.78° y 33.41° correspondientes a los planos $(1\bar{2}0)$ y (200) , respectivamente. El Fe_2O_3 presenta sus picos característicos en 24.56° y 33.12° correspondientes a los planos (011) y (211) . Como se puede observar, el primer efecto de la molienda de alta energía es un ensanchamiento de los picos, disminución de su intensidad y un incremento del ruido, lo cual se asocia a disminución en el tamaño de cristal y proceso de amorfización de las fases cristalinas. Después de 1.5 h de molienda ya se observa estos fenómenos, junto con el comienzo de una fase, no identificada, posiblemente como un inicio en la interacción entre los precursores. Es en tiempos de molienda de 3 h donde se identifica una fase intermedia $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ICSD #96-900-8149), la cual posee una estructura cúbica formada a partir de la distorsión de la hematita.

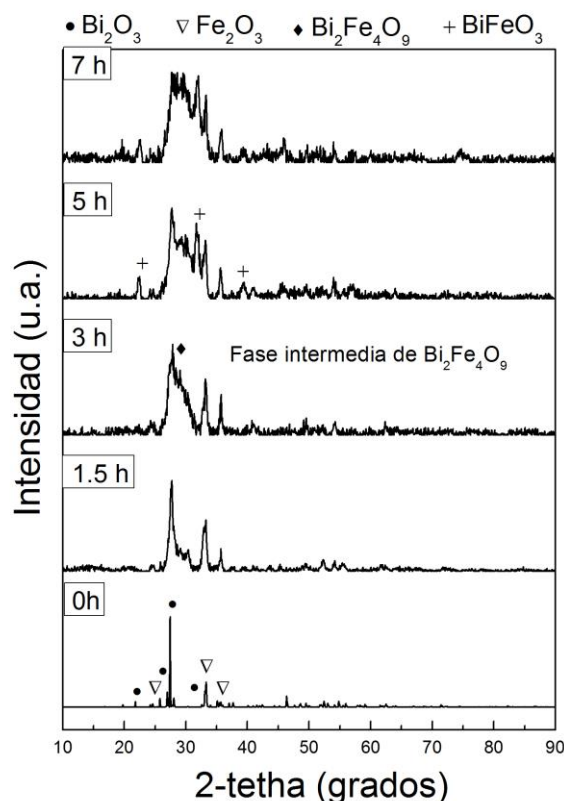


Figura 1. Difractogramas de los polvos sometidos a molienda mecánica a diferentes tiempos de molienda que van desde la mezcla. 1.5, 3, 5 y 7 horas.

Y como se puede apreciar en la Figura 1, es hasta tiempos de molienda a 5 horas donde comienza a distinguirse un pico característico de la ferrita de bismuto, la cual presenta sus picos principales a 24.36° y 32.46° . Adicionalmente, aún se observan los picos de los óxidos precursores que van perdiendo intensidad, lo cual indica la formación parcial de la BFO. Después de 7 horas de molienda, el difractograma correspondiente a esta muestra, presenta menor intensidad en los picos de los óxidos de partida al igual que un incremento de los picos característicos de la ferrita de bismuto correspondientes a los planos (1 0 2) y (2 1 0) de los ángulos 22.36° y 32.46° .

En la Figura 2 se presentan los ciclos de histéresis magnética de los polvos de partida en el cual se observa el comportamiento ferrimagnético del óxido de hierro, y el óxido de bismuto que presenta una pendiente negativa del ciclo, lo cual indica comportamiento diamagnético. Además, se presenta en la misma figura, el ciclo de histéresis magnético de la mezcla homogénea de los polvos precursores, donde se puede apreciar una disminución de la magnetización específica, debido que esta propiedad es directamente proporcional al peso de cada componente de la mezcla, por lo tanto, a la combinación de la fase ferrimagnética del Fe_2O_3 con la fase diamagnética del Bi_2O_3 produce un material ferrimagnético débil. Por proporciones de mezclas el cálculo teórico en la magnetización específica de la mezcla tiene valores aproximado de 1 emu/g, tal como obtuvo en los resultados experimentales.

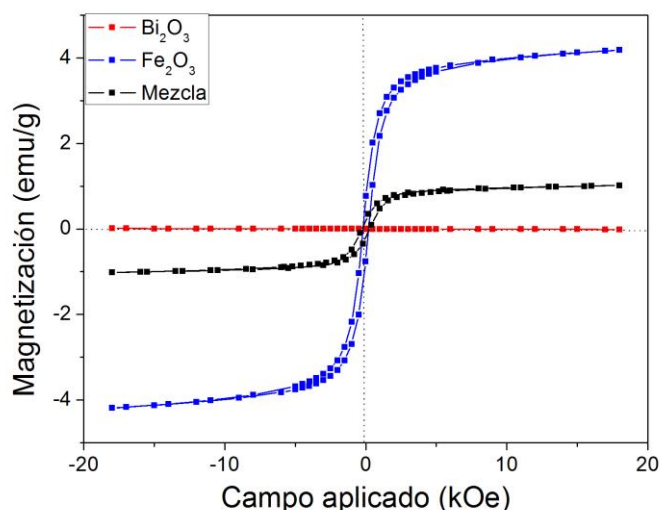


Figura 2. Ciclos de histéresis de los polvos precursores, Bi_2O_3 , Fe_2O_3 y mezcla.

En la Figura 3 se presentan los ciclos de histéresis magnético para las mezclas sometidas a los diferentes tiempos de molienda, donde se puede ver que a 1.5 h de molienda se tiene un comportamiento muy similar al observado en la Figura 2 con el difractograma de la mezcla en el cual la magnetización, comportamiento ferrimagnético débil con una magnetización específica alrededor de 1 emu/g, y una coercitividad cerca de los 300 Oe, por lo que no hay un cambio significativo respecto a los valores que presentó la mezcla, lo cual se puede atribuir a que a cuando se emplea 1.5 h de molienda no se produce la síntesis de ninguna nueva fase, sólo un refinamiento de tamaño de partícula y de cristal. Después de 3 horas de molienda, de acuerdo a los DRX mostrados en la Figura 1, se distingue la presencia de una fase de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ la cual produce el aumento de la magnetización específica, lo cual coincide con los resultados obtenidos en el ciclo de histéresis. Con 5 horas de molienda se percibe una disminución en la magnetización específica, dicho decremento se atribuye, en concordancia con los resultados de DRX, que ya inicia la cristalización de la fase de BiFeO_3 , la cual tiene un comportamiento antiferromagnético tipo G a temperatura ambiente, esto por el ordenamiento

de los iones de Fe^{3+} . Cuando la mezcla se somete a 7 horas de molienda, el comportamiento antiferromagnético es más evidente, debido a que disminuye notablemente la magnetización específica, pero aún se aprecia un comportamiento ferrimagnético débil, lo cual confirma los resultados de DRX, que la BFO no se ha formado.

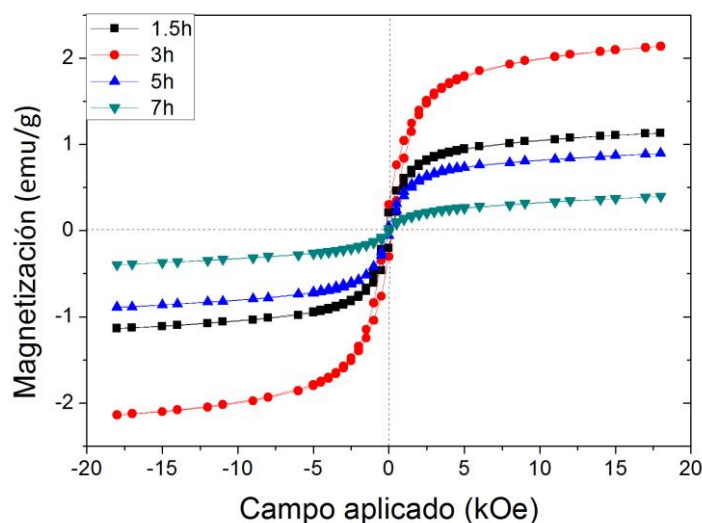


Figura 3. Ciclos de histéresis magnética de mezclas de óxidos sometidos a diferentes tiempos de molienda: 0, 1.5, 3, 5 y 7 horas.

En la Figura 4 se presenta una ampliación del ciclo de histéresis magnético para observar el comportamiento de la coercitividad, donde se observa que se produce una disminución en la coercitividad al incrementar el tiempo de molienda, desde 200 Oe hasta 100 Oe para 7h y 1.5 h, respectivamente.

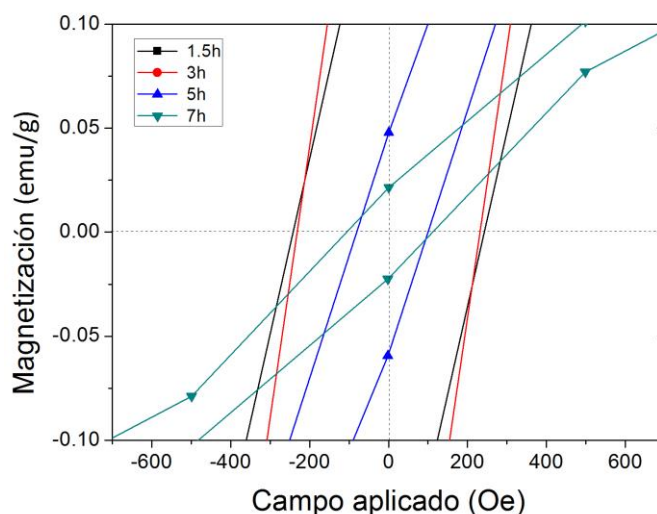


Figura 4. Acercamiento al ciclo de histéresis magnética de mezclas de óxidos de bismuto y hierro sometidos a molienda de alta energía durante 0, 1.5, 3 y 7 horas.

Los resultados mostrando hasta el momento confirman que con molienda de alta energía, en las condiciones analizadas, no es suficiente para sintetizar completamente la BFO, motivo por el cual, los polvos molidos se sometieron a tratamiento térmico a 650°C durante 2 h. En la Figura 5 se muestran los difractogramas de las mezclas de polvos sometido a 3, 5 y 7 horas seguido de un tratamiento térmico a 650°C durante 2 h, donde se observa que a tiempos de molienda de 5 y 7 horas, se obtuvo la fase pura de ferrita de bismuto, BiFeO_3 (ICSD #86-900-1518) con estructural romboedral, grupo espacial $R3c$. Sin embargo, para tiempo de molienda de 3 horas, se aprecia la presencia de pequeñas proporciones de las fases precursoras: óxidos de bismuto y hierro, lo cual se atribuye a que la activación mecánica no fue suficiente para las condiciones de tratamiento térmico, por lo que es preciso emplear tiempos de molienda mayores de 3h para garantizar la síntesis de 100% de BFO, aún a tiempos de molienda de 5 h se puede apreciar que la intensidad del pico ubicado en el ángulo 24.36° presenta un incremento en su intensidad que en el difractograma a 7 h en el que vuelve a perder intensidad, este fenómeno se atribuye a que a tiempos de molienda de 5 h no se completa en su totalidad la fase estable de ferrita de bismuto.

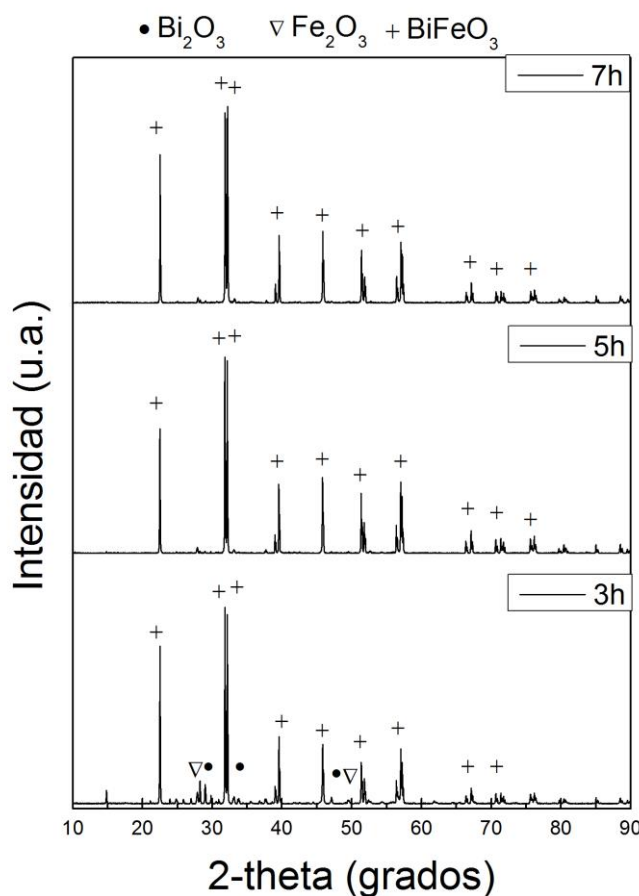


Figura 5. Difractogramas de mezcla de polvos sometidos a molienda durante 3, 5 y 7 h seguido de tratamiento térmico a 650°C durante 2h.

Tabla 1. Resultados del refinamiento Rietveld

	Resultados
Tamaño de cristal	70 nm
Parametro de red a	3.952 Å
Ángulo	98.6°

Con el fin de confirmar la síntesis de la BFO con estructura perovskita (romboedral), que es la que presenta el comportamiento multiferroico, se analizaron las mezclas molidas durante diferentes tiempos (3, 5 y 7 h) y tratadas térmicamente a 650°C durante 2 h a través del ciclo de histéresis magnético a temperatura ambiente, los cuales se muestran en la Figura 6. En los ciclos de histéresis se observa que para todos los casos, independiente del tiempo de molienda, al aplicar el tratamiento térmico el material cambia de un comportamiento ferrimagnético débil a un comportamiento antiferromagnético tipo G, típico de la ferrita de bismuto pura con estructura romboedral, presentando en todos los casos una magnetización a 18 kOe de 0.1 emu/g y una coercitividad de 0.2 kOe.

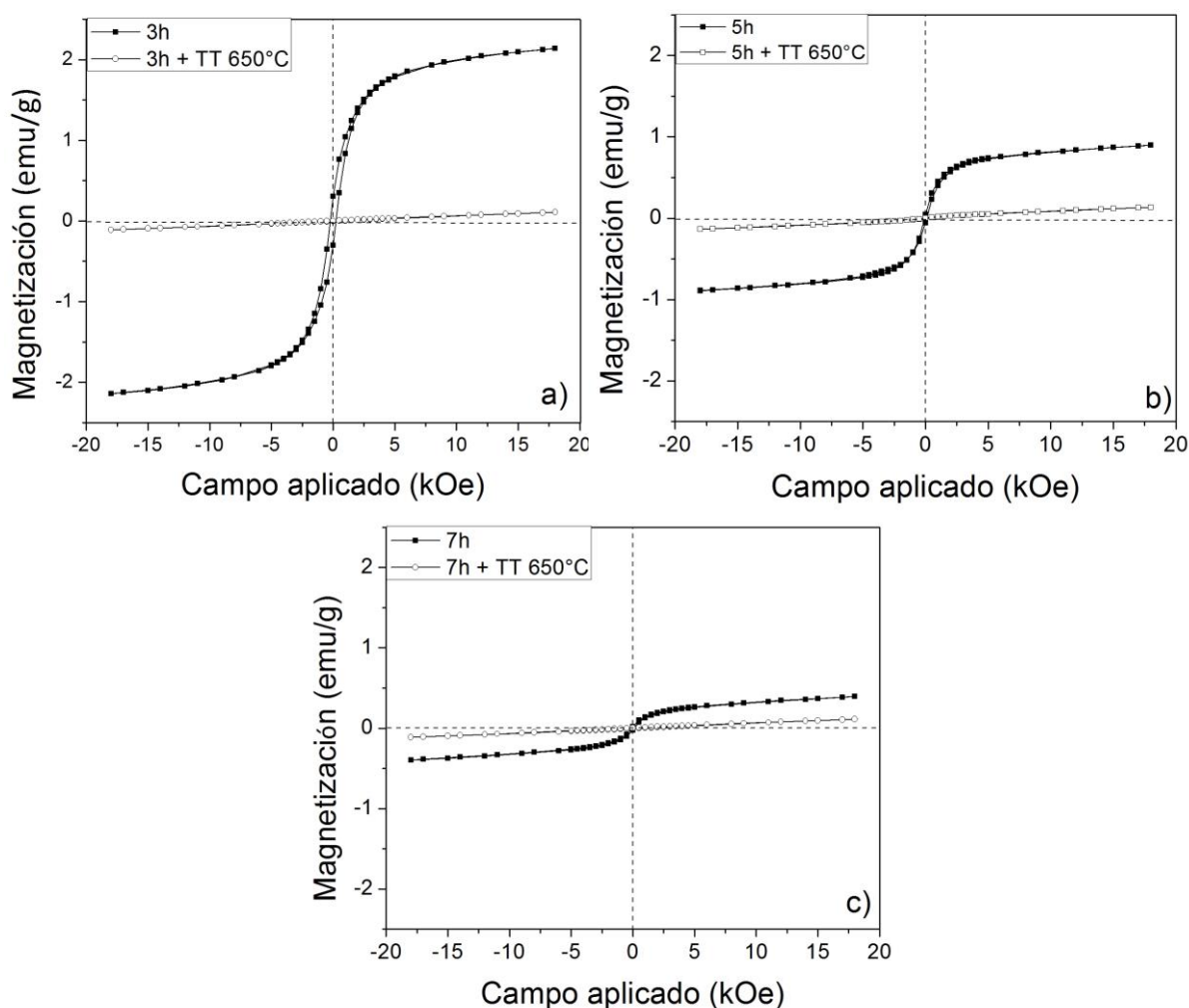


Figura 6. Ciclos de histéresis magnéticos de mezclas de polvos sometidos a diferentes tiempos de molienda: (a) 3, (b) 5 y (c) 7 horas y tratados térmicamente a 650 °C durante 2h.

4. CONCLUSIONES

La molienda de alta energía de mezclas de óxidos durante tiempos inferiores a 7 h, no es suficiente para promover la formación de la BFO, siendo necesaria la aplicación de un tratamiento térmico de la mezcla activada mecánicamente. Es posible obtener ferrita de bismuto (BiFeO_3) pura mediante molienda de alta energía durante 5 horas seguido de un tratamiento térmico durante 2 horas a 650°C . A su vez se concluye que la molienda de energía por tiempos inferiores a 3 h y tratamiento térmico a 650°C no forma completamente la BFO, siendo necesario mayor activación. La ferrita de bismuto obtenida por activación mecánica asistida por tratamiento térmico presenta un comportamiento antiferromagnético tipo G, con valores de magnetización específica y campo coercitivo similar a los reportados para este material por otros métodos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] R.H. Mitchell: Perovskites, modern and ancient. Thunder Bay, Ontario: Almaz Press; 2002.
- [2] O. Muller and R. Roy: The major ternary structural families. Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag; 1974.
- [3] L.G. Tejuca and J.L.G Fierro: Properties and applications of perovskite-type oxides. New York: Marcel Dekker, Inc; 1993.
- [4] A. Navrotsky and D.J. Weidner DJ. Perovskite: a structure of great interest to geophysics and materials science. Geophysical monograph series, vol. 45. American Geophysical Union; 1989.
- [5] T.J. Park, G.C. Papaefthymiou, A.J. Viescas, A.R. Moodenbaugh and S.S. Wong: Nano Lett, 2007, vol. 7, pp. 766-72.
- [6] N. Das, R. Majumdar, A. Sen and H. S, Maiti: Mater Lett., 2007, vol.61, pp.2100-4.
- [7] S. Ghosh, S. Dasgupta, A. Sen, H.S. Maiti: Am. J. Ceram. Soc., 2005, vol. 88, pp. 1349-52.
- [8] D.P. Dutta, O.D. Jayakumar, A.K. Tyagi, K.G. Girija, C.G.S. Pillaia, G. Sharma: Nanoscale, 2010, vol. 2, pp. 1149-54.
- [9] A. Moure, J. Tartaj, C. Moure: Journal of Alloys and Compounds, 2011, vol. 2, pp. 7042–7046.
- [10] I. Szafraniak, M. Połomska, B. Hilczer, A. Pietraszko, L. Kepínski: Journal of the European Ceramic Society, 2007, vol. 27, pp. 4399–4402.
- [11] A.A. Cristóbal, P.M. Botta: Materials Chemistry and Physics., 2013, vol.139, pp.931-935.

IV.2-ESTRUCTURA CRISTALINA Y CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA DE $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ OBTENIDA MEDIANTE MECANOSÍNTESIS.

Y. Ramírez-Rodríguez^{a,*}, A. M. Bolarín-Miró^a, F. Sánchez-De Jesús^a, C. A. Cortés-Escobedo^b, L.E. Hernández-Cruz^a, A. Barba-Pingarrón^c

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México, Tel. +527717172000 ext. 2280.

anabolarin@msn.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Distrito Federal, 02250, México

^cFacultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Ciudad de México

* Autor de correspondencia: yeseniamirezpj@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presentan resultados sobre la estructura cristalina y caracterización magnética de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$), obtenidas mediante mecano-síntesis. Mezclas estequiométricas de polvos de óxidos metálicos, Mn_2O_3 , Nd_2O_3 y Na_2O , se sometieron a molienda de alta energía modificando el tiempo de molienda hasta 300 min. Se empleó difracción de rayos X y refinamiento Rietveld para monitorear la transformación de fase en función del tiempo y la composición mientras que la técnica de magnetometría de muestra vibrante, MMV, se empleó para la caracterización magnética. Los resultados muestran que es posible obtener las diferentes manganitas con estructura perovskita romboedra $R3c$ directamente del proceso de mecano-síntesis sin tratamiento térmico posterior, empleando una relación en peso bolas:polvo de 10:1, después de 240 min de molienda, la síntesis se completa para todos los niveles de dopaje (x), manteniendo la estructura perovskita. Sin embargo, al incrementar la proporción de Na^+ se produce una distorsión de la estructura cristalina, lo cual provoca una modificación en las propiedades magnéticas. La magnetización específica se incrementa al dopar la manganita, presentando un máximo para $x=0.10$, lo cual se asocia a la sustitución heterovalente del Na^+ por Nd^{3+} que provoca vacancias y distorsiones estructurales por el cambio de radio iónico y carga.

Palabras clave: Mecano-síntesis, Manganitas, Difracción de Rayos X, Propiedades magnéticas, Caracterización.

ABSTRACT

In this work are reported results of crystal structure analyses and magnetic properties of $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, ($0 < x < 0.3$, $\Delta x = 0.05$) obtained by mechano-synthesis. Stoichiometric mixture of metallic oxides Mn_2O_3 , Nd_2O_3 and Na_2O were milled using a highball mill up to 300 min. X-ray powder diffraction and Rietveld refinement were used to monitor the phase transformation as a function of the milling time and composition, while the technique vibrating sample magnetometry, VSM, was used to magnetically

characterized the powders. The results show that it is possible to obtain the manganites with rhombohedral perovskite structure $R3c$ directly by mechanosynthesis, using a weight ratio of balls to powder of 10:1. After 270 min. of milling time, the synthesis is completed; the time is independent of the sodium-doping level. However, increase of the Na^+ content leads to a distortion of the crystal structure which modified the magnetic properties. The specific magnetization increases when the manganite is doped, showing a maximum for $x=0.10$, which is associated with the heterovalent substitution of Na^+ by Nd^{3+} that causes vacancies and structural distortions due to differences in radii and charge.

Keywords: Mechanosynthesis, Manganites, X-ray diffraction, Magnetic properties, Characterization.

1. INTRODUCCIÓN

Las manganitas son óxidos de manganeso pseudo-cúbicos, su estructura cristalina es del tipo perovskita con fórmula general $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$, donde A es un elemento de tierra rara como La, Nd, Tb y B es un ión divalente o monovalente como Ca, Ba, K, Ag o Sr. Los estudios sobre manganitas se iniciaron en los años 50's por Jonker, Vansaten y Zener, ésta fue la primera vez que se correlacionaron los cambios en la conductividad eléctrica y el cambio en el orden magnético del material [1]. Las manganitas se han estudiado por muchos años y su interés se ha revivido a raíz del descubrimiento de que en algunos miembros de esta familia presentan una gran disminución de la resistividad cuando se les aplica un campo magnético; a este fenómeno se le conoce como magneto-resistencia colosal [2].

Las manganitas con estructura perovskita pueden cristalizar en diferentes grupos espaciales, el cual depende principalmente de los iones que se incorporen en la estructura, especialmente cuando éstas son dopadas ya sea en sitios A y B, de tal modo que pueden encontrarse manganitas ($\text{A}_{1-x}\text{R}_x\text{MnO}_3$) del tipo cúbica, ortorrómbicas, romboédricas y hexagonales. El tipo de geometría que adquirirá la manganita está definido por el factor de Goldsmith o factor de tolerancia, el cual se calcula a través de la siguiente expresión (1):

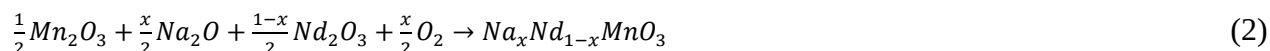
$$\tau = \frac{r_R + r_O}{\sqrt{2}(r_{\text{Mn}} + r_O)} \quad (1)$$

Donde r_R : radio iónico de la tierra rara, R^{3+} , r_{Mn} : radio iónico del Mn^{3+} , r_O : radio iónico del O^{2-} . De tal modo que si $\tau = 1$ cristaliza una perovskita cúbica, si $\tau < 0.96$ se formará una celda ortorrómbica y si $0.96 < \tau < 1$ se formará una red distorsionada romboédrica [3]. Este aspecto en particular es uno de los principales objetivos de este trabajo de investigación, ya que esta compleja estructura cristalina favorece y determina el comportamiento morfológico, microestructural, ferroeléctrico y magnético de la familia de materiales del tipo multiferroicos [4]. La composición $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ cristaliza en una celda ortorrómbica, por lo que sus propiedades magnéticas y eléctricas están en función del ángulo de enlace Mn-O-Mn y de la misma manera también está en función del radio iónico de la tierra rara, siendo que para un rango de dopaje, $0.2 < x < 0.5$ estos materiales presentan una transición de fase, de una fase paramagnética a una ferromagnética, originado por el comportamiento metálico mediante el mecanismo del doble intercambio entre los iones Mn^{3+} y Mn^{4+} [5].

Los métodos que se emplean para la síntesis de este tipo de materiales son diversos, tales como: descomposición térmica, coprecipitación, vía hidrotermal, sol-gel y mecano-síntesis, siendo ésta última la técnica de síntesis utilizada en este trabajo para la obtención de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, por ser un método versátil, económico y el cual permite la obtención de polvos nanométricos por reacción en estado sólido. Las condiciones experimentales estudiadas fueron tiempos de molienda de 1 a 12 horas y posterior tratamiento a temperaturas hasta 950°C [6]. Es por lo anterior, que el objetivo de este trabajo es sintetizar polvo de NdMnO_3 mediante mecano-síntesis, evaluando el efecto del tiempo de molienda sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas. Paralelamente a la síntesis, en el presente trabajo se analizó el efecto del nivel de dopaje sobre las propiedades magnéticas de la manganita $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$, con rangos de x que van desde 0.05- 0.3 a un tiempo de molienda de 270 minutos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ por el método de mecano-síntesis a partir de polvos de óxidos de neodimio (Nd_2O_3), manganeso (Mn_2O_3) y calcio (CaO). Los óxidos se mezclaron en las cantidades estequiométricas de acuerdo a la reacción (2), variando el porcentaje de sodio desde $x=0.05$ a $x=0.3$ con incrementos de 0.05. Se empleó una relación en peso de bolas: polvo de 12:1 y atmósfera oxidante (aire) a temperatura ambiente.



La mezcla inicial de Nd_2O_3 y Mn_2O_3 se llevó a cabo en un molino SPEX 8000D de alta energía con dos viales de acero de 60cm^3 de volumen y balines de acero de 10 mm de diámetro durante tiempos de 30, 60, 90, 120, 180, 240, 270 y 300 minutos. Posteriormente se llevó a cabo la síntesis de los polvos con CaO como precursor modificando los valores de x desde 0 hasta 0.3, manteniendo el tiempo de molienda de 270 minutos.

Una vez obtenidas las manganitas con distintos niveles de dopaje se sometieron a caracterización de la estructura cristalina y propiedades magnéticas mediante difracción de rayos X (DRX- Siemens D5000) y magnetometría de muestras vibrante (MMV-MicroSense EV7), respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de la mezcla de Nd_2O_3 y Mn_2O_3 sometida a diferentes tiempos de molienda, desde 30 minutos hasta 5 horas, adicionalmente se incluye el difractograma de la mezcla de polvos sin molienda (designada como mezcla). Tal como se puede apreciar y de acuerdo a los patrones de difracción, la mezcla de polvos precursores son picos finos, típicos de materiales cristalinos, y consiste en óxidos de neodimio y manganeso.

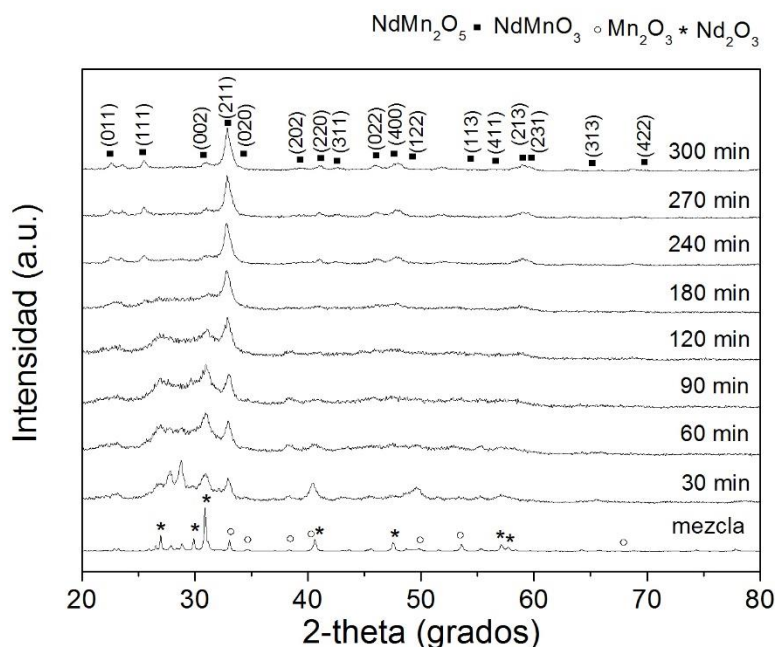


Figura 1. Difractograma de mezclas de óxidos precursores ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$) molidas durante diferentes tiempos, de 30 a 300 min. Se incluye la mezcla sin molienda.

Del análisis de los difractogramas mostrados en la Figura 1, se observa que los polvos de partida consisten en una mezcla de los óxidos precursores: Mn_2O_3 (ICSD 9007520, *Pcab*) y Nd_2O_3 (ICSD 2002849, *P63/mmc*). Paralelamente, se aprecia que al incrementar el tiempo de molienda, se produce un ensanchamiento de los picos y una disminución de su intensidad, lo cual informa sobre una transformación de fase (desapareciendo algunas de las que inicialmente se tenían) junto con una disminución del tamaño de cristal, como consecuencia del proceso de molienda de alta energía.

El proceso de formación se completa a partir de 240 min. de molienda de alta energía, debido a que ya no es posible distinguir la presencia de picos de difracción correspondiente a los polvos de partida, y adicionalmente, ya no hay cambios en el difractograma, independiente de que se lleve a mayor tiempo de molienda.

Las propiedades magnéticas obtenidas de las mismas muestras se pueden extraer de los ciclos de histéresis magnéticos presentados en la Figura 2, donde se puede observar el comportamiento magnético de mezclas de Nd_2O_3 junto con Mn_2O_3 molidas durante diferentes tiempos para sintetizar la manganita de neodimio (NdMnO_3).

Como se observa en la figura 2, el ciclo de histéresis de las mezclas de precursores, Nd_2O_3 y Mn_2O_3 , presenta la curva de histéresis típica de un material paramagnético, algo esperable dado que los óxidos de partida presentan este mismo orden paramagnético.

Al someter las mezclas a molienda e iniciarse el proceso de formación de la solución sólida, el comportamiento cambia a ferrimagnético débil, indicando la transformación de fase detectada previamente mediante DRX. Las curvas correspondientes a tiempos de moliendas diferentes presentan valores de magnetización de saturación (M_s) en el rango de 1 a 1.5 emu/g. Adicionalmente, es posible observar en la Figura 2, disminuciones y aumentos en la saturación de magnetización conforme se

incrementa el tiempo de molienda, un factor que explica la disminución en la magnetización de saturación, es debida a los defectos de la red cristalina en la estructura de la manganita NdMnO_3 , la cual podrá presentar leves desplazamientos de alineamiento catiónico, que podrán afectar la estructura del ordenamiento de spin.

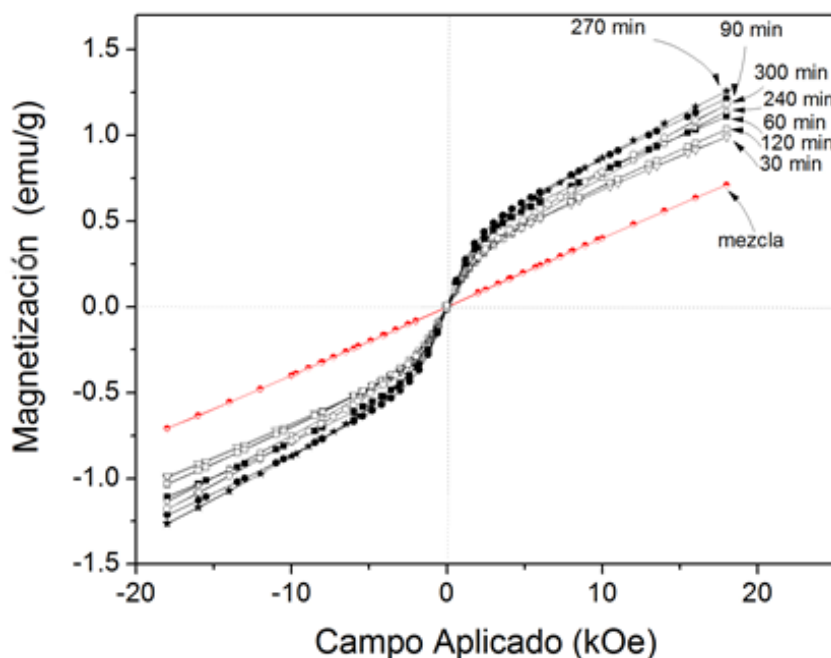


Figura 2. Ciclo de histéresis magnético de las mezclas de precursores Nd_2O_3 y Mn_2O_3 molidos durante diferentes tiempos para obtener NdMnO_3 .

En la Figura 3 se presentan los difractogramas correspondientes a las mezclas de óxidos de partida, en los cuales se ha incorporado Na^+ para dopar la manganita. Las mezclas estequiométricas se molieron durante 270 min. en atmósfera de aire. En los difractogramas se puede observar que todos mantienen la estructura ortorrómbica, independiente del nivel de dopaje. Paralelamente, se aprecia que al aumentar el nivel de dopaje, se produce un desplazamiento de sus picos de difracción hacia mayores ángulos, lo cual se detecta claramente en su pico principal a 33° de 2-theta. Lo anterior confirma la introducción de los iones de Na^+ en la estructura de la manganita debido a la diferencia de radios iónicos de los iones Nd^{3+} y Na^+ , al aumentar la sustitución entre ellos se originan cambios más fuertes en las distancias interatómicas de la estructura, ya que el dopaje induce distorsiones que modifican las propiedades magnéticas. Adicionalmente, fue verificada la sustitución mediante el patrón de difracción correspondiente a la manganita dopada, confirmando la introducción de átomos de Na^+ en la estructura de la manganita (PDF #7221313, *Pbnm*).

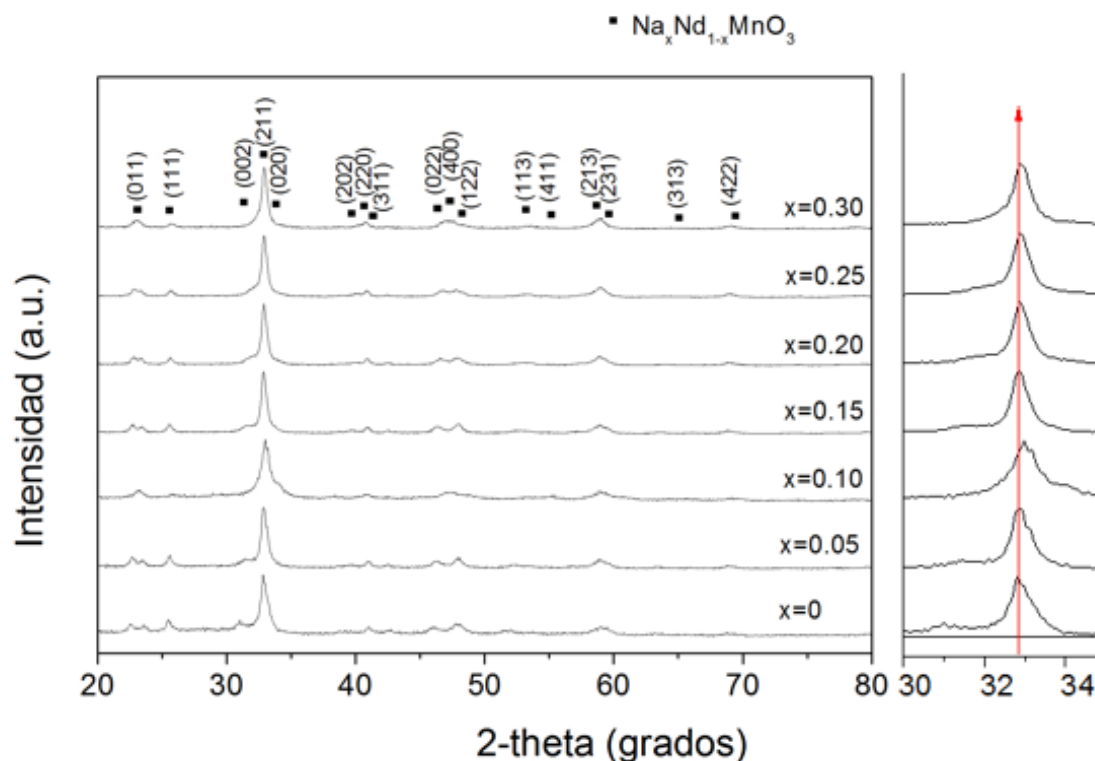


Figura 3. Difractogramas de mezcla de óxidos ($\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}$) molidas durante tiempos de 270 minutos. Se incluye la mezcla sin dopaje con molienda de 270 minutos.

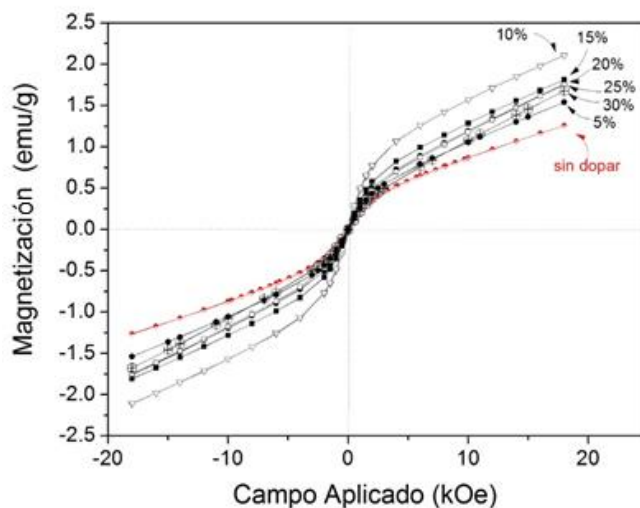


Figura 4. Ciclo de histéresis magnético de las mezclas de precursores Nd_2O_3 , Mn_2O_3 y Na_2O , molidos durante 270 min., modificando el % de Na_2O , para obtener $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$).

Es importante conocer el límite de solubilidad adecuado de los cationes Na^+ dentro de la estructura estudiada, pues esto determina la cantidad de Na^+ permitida dentro de la estructura, la existencia de un rango de esta cantidad es de gran importancia pues de lo contrario se debilita el transporte de carga y el

ordenamiento de los orbitales, disminuyendo las propiedades eléctricas y magnéticas de los materiales. Finalmente, en la Figura 4 se muestran los ciclos de histéresis magnético de las mezclas con tiempo de molienda de 270 minutos para obtener $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$). Se observa que las curvas correspondientes a niveles de dopaje diferentes presentan valores de magnetización de saturación (M_s) en el rango de 1 a 2.5 emu/g, obteniendo un valor más elevado de magnetización con un porcentaje de dopaje del 10% molar, indicando que al aumentar el nivel de dopaje las propiedades magnéticas tienden a disminuir, pero la presencia de iones de Na^+ , en cualquier nivel, incrementa la magnetización específica.

4. CONCLUSIONES

Se prepararon exitosamente manganitas del tipo $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.3$, $\Delta x = 0.05$) mediante molienda de alta energía a partir de mezclas de óxidos, sin necesidad de tratamiento térmico posterior. Todas las manganitas presentaron estructura cristalina ortorrómbica, independiente del nivel de dopaje con Na^+ . Las manganitas sintetizadas mostraron un comportamiento ferromagnético débil, donde la presencia de sodio en la estructura cristalina mejoró ligeramente la magnetización específica. En las manganitas investigadas en este trabajo se obtuvo la formación de la fase $\text{Na}_x\text{Nd}_{1-x}\text{MnO}_3$ que presenta como comportamiento magnético dominante al fenómeno ferromagnético en lugar del fenómeno antiferromagnético normalmente reportado en la literatura y observado cuando se dopa con un ion divalente.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] N.A. Hernández, T.A. Hernández, I.A. Dzul. Revista Mexicana de Física: Ferromagnetismo en manganitas sustituidas con plata de estructura perovskita., 2011, vol. 57, pp. 214-211.
- [2] R. Jiménez, A. Mariño, H. Sánchez: Rev. Acad. Colomb. Cienc: Magneto-resistencia colosal en manganitas de tipo $\text{La}_{1-x}\text{D}_x\text{MnO}_3$ con $\text{D}=\text{Ba}, \text{Ca}$, 2002, vol. 26, pp. 211-207.
- [3] Y. Romaguera: (2012). Propiedades estructurales, dinámicas y magnéticas de láminas delgadas de manganitas producidas por el método de sol-gel (Tesis doctoral). Facultad de Ciencias Universidad de Porto, Portugal.
- [4] C. J. Curiale: (2008). Nanohilos y nanotubos magnéticos (Tesis doctoral). Universidad Nacional de Cuyo, Laboratorio de resonancias magnéticas, Argentina.
- [5] B. P. Flores: (2014). Síntesis y caracterización de BiFeO_3 dopado con Pr, Tb y Er mediante depósito químico (Tesis de maestría). Instituto Politécnico Nacional, México.
- [6] A.A. Cristóbal and P. Mota: (2010). Síntesis mecanoquímica y caracterización de BiMnO_3 nanocristalino. Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales: Mar del Plata, Argentina.

IV.3-ELABORACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PARA LA CARACTERIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO DOPADOS CON BORO Y PLATA.

J. A. Azpeitia Vera^{a*}, V.E. Reyes Cruz^a, A.A. Melo Lopez^a, F. Legorreta García^a, M.A. Veloz Rodríguez^a, P. González Morones^b.

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000 ext. 2282.

^b Centro de Investigación en Química Aplicada, Laboratorio de Materiales Avanzados, Blvd Enrique Reyna No. 140, Col. San José de los Cerritos, C.P. 25294 Saltillo, Coahuila.

* Autor de correspondencia: antonio.azpeitia@gmail.com

RESUMEN

Las técnicas electroquímicas como la voltamperometría y el uso de los electrodos de pasta de carbono (EPC) constituyen una herramienta útil para obtener resultados de caracterización reproducibles. En este estudio, se evalúa la actividad catalítica de nanotubos de carbono dopados con Ag y B (NTC/Ph₃P+Ag & NTC/Ph₃P+B) para la generación de hidrogeno (H₂). Los NTC dopados fueron caracterizados mediante las técnicas FTIR, SEM con EDS. Dichos resultados indicaron la presencia de grupos funcionales, su composición química y su morfología. Por otra parte, se evaluó la actividad catalítica de dichos compuestos utilizando estudios voltamperométricos. Estos resultados indicaron que el EPC-NTC/Ph₃P+Ag presenta una caída mayor de la corriente catódica con lo cual se pudo observar una mejor evolución de H₂, en comparación con EPC-NTC/Ph₃P+B y el EPC-NTC/Ph₃P.

Palabras Clave: Electrodos de pasta de carbono, nanotubos de carbono, hidrogeno, voltamperometría cíclica

ABSTRACT

Electrochemical techniques such as the use of voltammetry and the carbon paste electrodes (EPC) are a useful tool for characterization reproducible results. In this study, the catalytic activity of carbon nanotubes doped with Ag is evaluated and B (NTC/Ph₃P+Ag & NTC/Ph₃P+B) for generating hydrogen (H₂). Doped CNTs were characterized by the FTIR, SEM with EDS techniques. These results indicated the presence of functional groups, chemical composition and morphology. On the other hand, the catalytic activity of such compounds was evaluated using voltammetric studies. These results indicated that the EPC-NTC/Ph₃P+Ag has a greater drop in the cathode current with which it was observed a better evolution of H₂, compared with EPC-NTC/Ph₃P+B and the EPC-NTC/Ph₃P.

Keywords: Electrode paste carbon, carbon nanotubes, hydrogen, cyclic voltammetry.

1. INTRODUCCIÓN

Los electrodos de pasta de carbono (EPC) fueron introducidos por Adams a finales de los años 50 [1,2].

Las primeras modificaciones se llevaron a cabo en 1964 con los estudios de Kuwana y colaboradores en los que se incorporaban compuestos como ferroceno, antraquinona o 5-aminobenzofenona en el aglutinante líquido de la pasta [3,4]. En los últimos años los electrodos de pasta de carbono son los empleados con fines analíticos cuantitativos por su sencillez, versatilidad y facilidad de construcción, además de tener una buena reproducibilidad.

Se han publicado algunos trabajos sobre el empleo de electrodos modificados de pasta de carbono en análisis voltamperométrico, destacando la de Kalcher [5] en la que se describen diversos métodos de modificación y diferentes tipos de interacción entre sustrato y modificador. Los modificadores utilizados en mezcla directa deben reunir las siguientes condiciones: a) Ser insolubles o al menos adsorberse fuertemente sobre los componentes de la pasta de manera que se evite su disolución sobre la superficie del electrodo durante los experimentos y b) no sufrir transformaciones electroquímicas dentro del margen de potencial de la respuesta voltamperométrica de las especies analizadas, excepto en las aplicaciones catalíticas.

La modificación de electrodos de pasta de carbono ha dado lugar a la aparición de un gran número de trabajos en los últimos años. La finalidad de las modificaciones realizadas se ajusta básicamente a alguna de las áreas de aplicación que se han discutido en el apartado anterior, siendo actualmente de gran interés el análisis de reacciones catalíticas, especialmente las que van enfocadas a la aplicación en energías alternas como la generación de H_2 .

Por otro lado, los nanotubos de carbono (NTC) han atraído el interés creciente como electrocatalizadores, debido a sus excelentes propiedades físico-químicas, incluyendo su alta conductividad eléctrica, estabilidad estructural y resistencia a la corrosión tanto en soluciones ácidas y básicas [6, 7, 8]. Varios investigadores, coinciden que la generación de grupos funcionales carboxilos e hidroxilos son importantes para la incorporación de moléculas y nanopartículas metálicas (Ag, Au, B, Co, Cu, Pb, Ru) al área superficial de los NTC con el objetivo de mejorar sus propiedades y ampliar sus aplicaciones en medicina, industrias químicas y automotrices, sobre todo para la generación de energía y en su aplicación como catalizadores [9].

Es por ello que en este trabajo se describe la síntesis y caracterización de los híbridos del tipo NTC/ Ph_3P+M ($M= Ag$ o B). Donde se presenta el estudio voltamperométrico de un electrodo de pasta de carbono modificado con los híbridos de Boro y Plata (EPC-NTC/ Ph_3P+M), para poder evaluar su capacidad como catalizador en la evolución de H_2 en medio de $NaNO_3$.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de NTC/ Ph_3P con Ag y B

Se utilizaron NTC grado reactivo fabricados por Nano-lab, con una pureza de 97%, para obtener NTC/ Ph_3P dopado (híbrido) con un microondas Anton Para monowave 300. Para dopar al híbrido NTC/ Ph_3P con nanopartículas de Ag y B, se realizó una termorreducción con H_2O en el microondas, siguiendo agitación y potencia constantes.

Para la caracterización de los híbridos, en el análisis FTIR se utilizó un espectrómetro de infrarrojo de la marca Thermo Nicolet, modelo MAGNA 550, para los estudios de análisis elemental y morfología, se ocupó un microscopio electrónico de barrido (SEM) con de la marca JEOL[®], modelo JSM-74101F.

2.2 Preparación de los electrodos de pasta de carbono modificados: EPC-NTC, EPC-NTC/Ph₃P, EPC-NTC/Ph₃+Ag y EPC-NTC/Ph₃P+B

La elaboración de los EPC se realizó de la siguiente manera; para el electrodo de trabajo se utilizaron electrodos de pasta de carbono modificados, preparados con NTC sin dopar y dopados con Ag y B, estos electrodos se prepararon mezclando grafito (GF), muestra de NTC dopado o sin dopar, en proporción 50:50 en peso (wt) con 0.3 mL de aceite de silicón. Los componentes fueron mezclados hasta homogenizar en un mortero de ágata. La pasta resultante se colocó en un tubo de 7cm de longitud con 0.2 cm de diámetro interno, un alambre de platino hace el contacto eléctrico con el EPC modificado y el potencióstato. Para cada experimento la superficie del EPC modificado fue removida para asegurar la reproducibilidad de la respuesta electroquímica. Las partes elementales de un electrodo de trabajo constan de una punta o superficie de contacto, como material de soporte un tubo de polipropileno para la pasta homogénea, la cual entra en contacto con un electrodo de platino (ver figura 1).



Figura 1. Partes de un Electrodo de Pasta de Carbono.

2.3 Estudio electroquímico

Los estudios voltamperométricos, se realizaron con una celda electroquímica típica de tres electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo los EPC con NTC dopados, como contraelectrodo se utilizó un electrodo dimensionalmente estable (DSA) y como referencia un electrodo de Calomel Saturado (SCE) inmerso en un capilar de Luggin, acoplados a un Potenciostato/Galvanostato marca PAR modelo 263 A manejado con el software Power Suite versión 3.1, como electrólito soporte se utilizó una solución de NaNO₃ al 0.1 M, manteniendo un pH entre 6-7.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización morfológica y química los híbridos de NTC

La figura 2 muestra las imágenes de SEM sobre la superficie de los NTC dopados con Boro y Plata. En los NTC dopados con Boro (fig. 2A y 2B) se observa una película con espesor de 10-20 nm que corresponde a un recubrimiento con presencia de nanopartículas metálicas de B. Mientras que los NTC

dopados con plata (fig. 2C y 2D), se observaron pequeñas zonas con recubrimiento metálico y zonas con aglomerados de nano partículas de Ag, en las cavidades del NTC en forma de racimo.

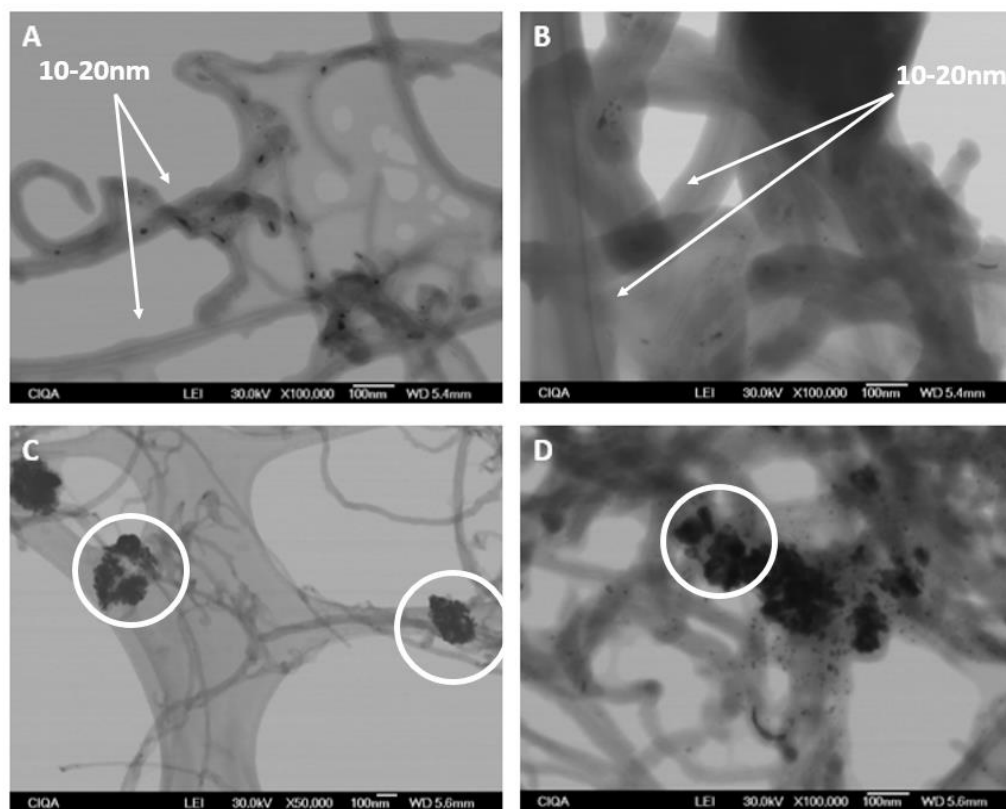


Figura 2. Micrografías SEM de los híbridos recubiertos con Boro en forma de recubrimiento (NTC/Ph₃P +B); fig. 2A y con zonas recubiertas y zonas con aglomerados de Plata NTC/Ph₃P +Ag 2B fig. 2C y 2D.

En la figura 3A, se observa el espectro correspondiente a los NTC-COOH los cuales presentan las bandas características del -COOH, para el enlace -OH se observaron las flexiones fuera y dentro del plano en 3500 y 1200 cm⁻¹. Las bandas para los enlaces -C=O y -C-O se encuentran en 1713 y 1200 cm⁻¹, en comparación con los NTC puros que no presentan grupos funcionales. Mientras que para la figura 3B, se observan los espectros de Ph₃P y el híbrido NTC/Ph₃P en los cuales se aprecian las bandas características del -P-H en 1460 y 690 cm⁻¹, dejando en evidencia la presencia del -C-P en la banda 1075. Además, se muestran los picos característicos de los enlaces -C-M (siendo M un metal) en 1030 y 3745 cm⁻¹. Para el híbrido NTC/PH₃P+Ag se muestra la flexión en 2500 cm⁻¹ atribuida a la plata en estado basal.

Para corroborar el análisis FTIR, se realizó un análisis elemental sobre los híbridos dopados con Ag y B, resultados que se muestran en la tabla 1, donde se observa el porcentaje en masa del fosforo proveniente de la Ph₃P y los contenidos de Ag y B de los recubrimientos metálicos.

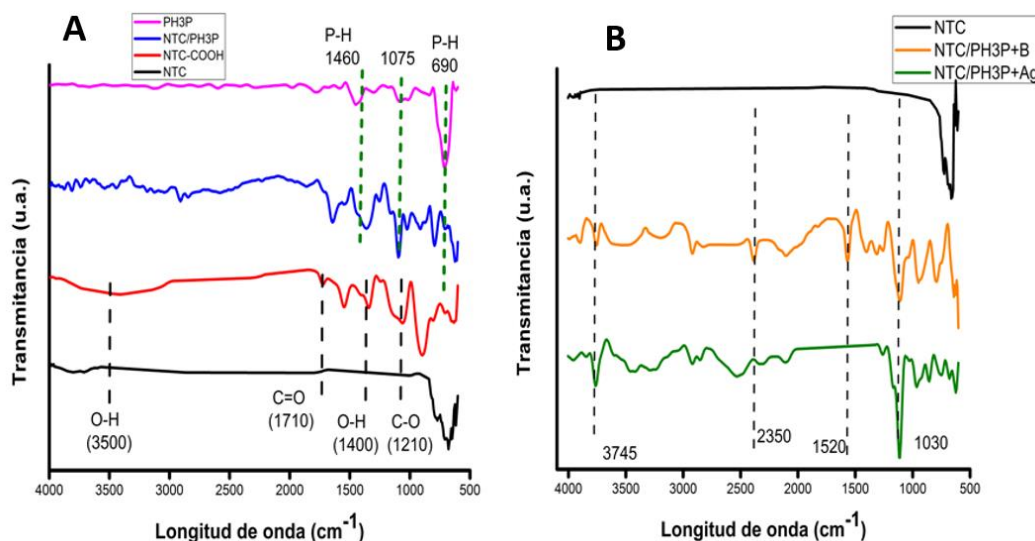


Figura 3. Espectros de FTIR, en la figura 3A se muestra los NTC-COOH y NTC/Ph₃P en comparación con los blancos NTC y Ph₃P puros. Mientras que en la figura 3B, se muestran los híbridos NTC/Ph₃P +B y NTC/Ph₃P+Ag en comparación con un NTC puro.

Tabla 1. Análisis elemental de los híbridos NTC/Ph₃P, NTC/Ph₃P +Ag y NTC/Ph₃P +B

Muestra	% wt			
	C	P	Ag	B
NTC/Ph ₃ P	98.91	1.09	---	---
NTC/Ph ₃ P +Ag	80.81	0.18	19.01	---
NTC/Ph ₃ P +B	90.83	0.15	---	9.02

3.2 Análisis Voltamperométrico

La figura 4 muestra los voltamperogramas de los EPC- NTC/Ph₃P dopados con Ag y B, iniciando el barrido en sentido catódico a una velocidad de barrido de 25 mV/s en un electrolito de 0.1 M de NaNO₃. La ventana de electroactividad se fijó entre los potenciales de -2.5V a 1.5 V.

En la figura 4A, se observa que en el EPC- Ph₃P, no presentan procesos de reducción. Mientras que, en los voltamperogramas de los ECP- NTC y EPC-NTC/Ph₃P, se muestran procesos de reducción en el intervalo de -0.9 V a -1.3 V vs SCE atribuidos a la evolución de hidrógeno. Sin embargo, cuando se adiciona Ag al EPC-NTC/Ph₃P, se observa que existe una caída mayor de la corriente catódica con respecto al que no contiene Ag (-0.62 mA - -0.28 mA, respectivamente), correspondiente a una reacción típica de evolución de H₂. En la figura 4B, se observa nuevamente que EPC-Ph₃P no muestra un proceso de reducción, mientras que los EPC-NTC se aprecia una caída en la corriente catódica a partir de un potencial de -1.3 V. Por otra parte, la curva voltamperométrica del EPC- NTC/Ph₃P +B, presenta un proceso de reducción a potenciales más catódicos (-1.42 V) y tiene una corriente catódica menor que el EPC- NTC/Ph₃P (-0.1 mA y de -0.3 mA respectivamente). Finalmente, se observa que el

EPC-NTC/Ph₃P+Ag (fig. 4A) tiene una mayor corriente de reducción atribuida a la evolución típica de H₂ que el EPC- NTC/Ph₃P+B (fig. 4B).

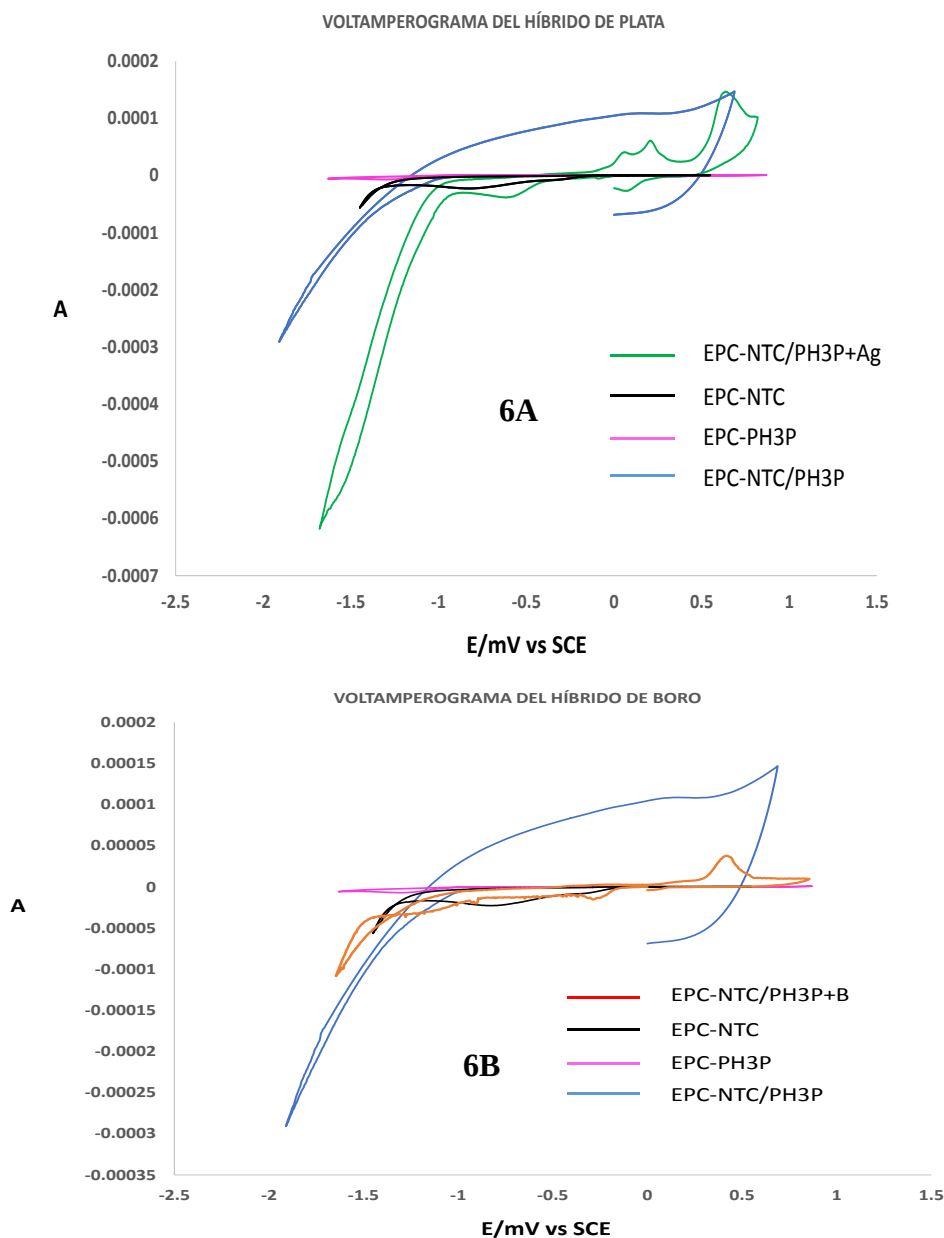


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en un 4A) EPC-NTC/Ph₃P +Ag y 4B) EPC-NTC/Ph₃P +B, iniciando en dirección catódica, a una velocidad de barrido de 25 mVs⁻¹, comparados con sus precursores.

4. CONCLUSIONES

La elaboración de electrodos de pasta de carbono es una técnica fácil y económica, además su desempeño mediante la técnica de voltamperometría constituye una buena alternativa para el estudio de

reacciones catalíticas como la que se demostró en el presente estudio, cuyos resultados indicaron que el EPC-NTC/Ph₃P+Ag presenta una mejor evolución de H₂, en comparación con el EPC-NTC/Ph₃P+B. Sin embargo, cuando se compara el EPC-NTC/Ph₃P que no contiene metal con el EPC-NTC/Ph₃P +B, éste presentó mejores resultados de reducción de H₂.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo otorgado al expositor en sus estudios de doctorado, al CIQA por la caracterización de los híbridos, y al grupo de trabajo del Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz por el apoyo a esta investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Patriarche, G. J., Kauffmann, J. M., & Viré, J. C. (1983). *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 1(4), 469-474.
- [2] Urbaniczky, C., & Lundström, K. (1984). *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 176 (1), 169-182.
- [3] Kuwana, T., & French, W. G. (1964). *Analytical Chemistry*, 36(1), 241-242.
- [4] Schultz, F. A., & Kuwana, T. (1965). *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1959), 10(2), 95-103.
- [5] Kalcher, K. (1990). *Electroanalysis*, 2(6), 419-433.
- [6] D.P. He, C. Zeng, C. Xu, N.C. Cheng, H.G. Li, S.C. Mu, M. Pan, *Langmuir*, 27 (2011), pp. 5582–5588.
- [7] D.P. He, S.C. Mu, M. Pan, *Carbon*, 49 (2011), pp. 82–88
- [8] W.M. Zhang, P. Sherrell, A.I. Minett, J.M. Razal, *J. Chen, Energy Environ. Sci.*, 3 (2010), pp. 1286–1293.
- [9] T. Charinpanitkul, A. Soottitantawat, N. Tonano, W. Tanthapanichakoon, *Mater, Chem. Phys.* 116 (2009) 125-128.

IV.4-DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE BaTiO₃ DOPADO CON Gd³⁺

J. P. Hernández-Lara^{a*}, M. Pérez-Labra^a, F. R. Barrientos-Hernández^a, J. A. Romero-Serrano^b, E. O. Ávila-Dávila^c, Pandiyan Thangarasu^d, A. Hernández-Ramírez^b

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH.
juanp_hernandezlara@hotmail.com

^b Departamento de Metalurgia y Materiales, ESIQIE-IPN.
romeroipn@hotmail.com

^c Departamento de Ingeniería Mecánica, Instituto Tecnológico de Pachuca.
avila_davila_erika@hotmail.com

^d Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), México
pandiyan@unam.mx

*Autor de correspondencia: juanp_hernandezlara@hotmail.com

RESUMEN

Electrocerámicos base BaTiO₃ dopado con Gd³⁺ (Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O₃) fueron sintetizados mediante reacción en estado sólido con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 , Gd³⁺ (% peso). Las mezclas de los polvos precursores fueron decarbonatadas a 900°C durante 12 horas y posteriormente sinterizadas a 1400°C por 8 horas. Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase BaTiO₃ predominantemente tetragonal. La capacitancia de los pellets sinterizados fue medida a 1 kHz; estos valores permitieron calcular la permitividad relativa (ϵ) de los electrocerámicos, en la cual se observó un decremento de (ϵ) con el aumento de Gd³⁺, y una disminución de la temperatura de Curie (T_c). Los resultados de MEB-EDS de los materiales sinterizados mostraron una microestructura uniforme constituida por partículas de gama circular.

Palabras Clave: Electrocerámicos, Gd³⁺, Dopaje, Permitividad relativa.

ABSTRACT

BaTiO₃ electroceramics doped with Gd³⁺ (Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O₃) were synthesized using solid state reaction method with $x = 0.001, 0.005, 0.05$ and 0.25 , Gd³⁺ (wt%). The powders precursor mixtures were decarbonated at 900 °C for 12 hours and then sintered at 1400 °C for 8 hours. The results obtained by XRD revealed the predominantly tetragonal BaTiO₃ phase. Capacitance of pellets sintered was measured 1 kHz of frequency; these values allowed to calculate the relative permittivity (ϵ) of electroceramics, in which a decrease of ϵ with increasing Gd³⁺, and a decrease in the Curie temperature (T_c) was observed. The results of SEM-EDS of the sintered material showed a uniform microstructure constituted by acicular range particles.

Keywords: Electroceramics, Gd³⁺, doped, relative permittivity.

1. INTRODUCCIÓN

El titanato de bario (BaTiO_3) es un material con propiedades ferroeléctricas muy importantes, normalmente se obtiene a través de la mezcla de óxidos puros de TiO_2 y BaCO_3 , obteniéndose partículas grandes y requiriendo altas temperaturas para su síntesis [1].

El BaTiO_3 es un material ferroeléctrico con una distorsión tetragonal característica de la estructura perovskita cúbica y es extremadamente interesante desde el punto de vista del estado sólido, debido a que su estructura es más simple que la de cualquier otro ferroeléctrico conocido. Entre las propiedades más sobresalientes que presenta el BaTiO_3 se pueden destacar su estabilidad tanto química como mecánica, sus propiedades ferroeléctricas a temperatura ambiente y su fácil sintetizado considerando su uso como cerámica policristalina [2]. La distorsión ferroeléctrica del BaTiO_3 se ve facilitada por el gran tamaño del catión Ba. El origen de su propiedad ferroeléctrica se debe a un desplazamiento de los átomos de Ti y el efecto es muy sensible a las distancias interatómicas (parámetro de red). [3]

Por otro lado, los cerámicos base BaTiO_3 presentan una alta constante dieléctrica y exhiben interesantes propiedades semiconductoras cuando son modificados utilizando aditivos (donores) adecuados. [4]

Los dopantes juegan un papel importante en el equilibrio de la química de defectos de los titanatos tipo perovskita. La incorporación de impurezas isovalentes no tiene algún efecto en la población de defectos; sin embargo, las impurezas anisovalentes (valencia diferente a la de aquellos que reemplaza) requieren de la formación de defectos de compensación de carga opuesta para mantener la neutralidad eléctrica. Si el catión de reemplazo tiene valencia menor que el original, podrían liberarse huecos electrónicos, y si el catión de reemplazo tiene una valencia mayor que el catión original, podrían liberarse electrones. La conductividad está, por lo tanto, estrechamente relacionada a la existencia de estos defectos iónicos, tales como vacancias catiónicas y aniónicas e intersticios catiónicos y aniónicos. [5-8]

Una cantidad apropiada de dopante en el BaTiO_3 puede mejorar las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas del sistema. [7, 9, 10]

El dopaje del BaTiO_3 ha sido estudiado por varios autores [10,11] y se ha encontrado, por ejemplo, que el efecto positivo de temperatura de coeficiente de resistividad, (PTCR) en BaTiO_3 dopado con donores (cuando la sustitución se produce en los sitios de Ba) se puede aumentar significativamente por la adición de pequeñas cantidades de dopantes.

Por otra parte, los dopantes pueden influir en la temperatura de la transición de fase ferroeléctrica (T_c) [16]. Por lo anterior, la investigación de los efectos de los dopantes juega un papel decisivo en la comprensión de la naturaleza y en la optimización de las propiedades de los materiales cerámicos de BaTiO_3 .

El principal objetivo de este trabajo de investigación es evaluar las propiedades eléctricas (permitividad relativa (ϵ)) de materiales cerámicos base BaTiO_3 dopado con Gd^{3+} sintetizados mediante el método de reacción de estado sólido. Así como el efecto de la cantidad de dopante en la temperatura de Curie (T_c).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Muestras de BaTiO_3 dopadas con Gd^{3+} fueron preparadas de acuerdo al mecanismo $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ utilizando el método de síntesis reacción en estado sólido. La molienda de BaCO_3 (Sigma-Aldrich N° CAS 513-77-9, 99,9%), TiO_2 (Sigma-Aldrich, CAS No.13463-67-7 99,9%), y Gd_2O_3 (Sigma-Aldrich, CAS N° 278513- 25G 99,9%) se realizó en un mortero de ágata con acetona como medio de control y composiciones de $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 Gd^{3+} (% en peso). Previo a la molienda, los polvos precursores (BaCO_3 , TiO_2 y Gd_2O_3) fueron secados en una Mufla LINDBERG a 200°C antes de ser

pesados en una báscula analítica. Posteriormente la mezcla fue colocada en un crisol de alúmina y fue decarbonatada a 900 °C durante 12 hrs. A continuación, se sinterizó en un crisol de platino a 1400 °C durante 8 horas en un horno FURNACE THERMOLYNE modelo 46200.

La fabricación de los pellets con los polvos ya sinterizados consistió en colocar aproximadamente 5 grs. en un dado de acero inoxidable de 10 mm de diámetro el cual fue compactado uniaxialmente en una prensa hidráulica con una presión de 6 psi en frío. Los pellets en verde obtenidos se sinterizaron a 1400°C durante 4 horas para obtener cerámicos densos los cuales fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido (JEOL 6300), Difracción de rayos-X (Equinox 2000) y Gw Instek LCR-816 para los cálculos de propiedades eléctricas.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Difracción de Rayos X

De los resultados obtenidos de las muestras analizadas por difracción de rayos x se puede observar en la Figura 1 que los espectros exhiben un doble pico a $2\theta \approx 45$, lo cual es indicativo de la existencia de fase tetragonal ferroelectrica (JCPDS 050626) para los difractogramas en las cuatro composiciones de Gd^{3+} ($0.001 \leq x \leq 0.25$).

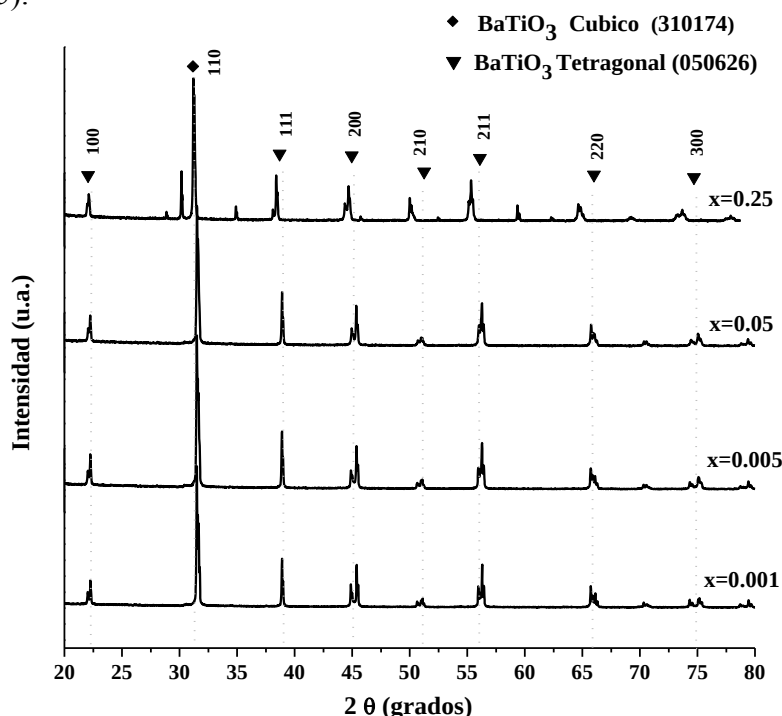


Figura 1. Difractogramas para polvos $Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$ sinterizados a 1400 °C durante 8 horas para diferentes valores de x.

El desplazamiento observado para las reflexiones hacia ángulos menores a $2\theta = 65,7$ y $x \geq 0,25$ puede ser atribuido a la diferencia existente de radios iónicos entre gadolinio y titanio ($r(Gd^{3+}) = 1,02 \text{ Å}$, $r(Ti^{4+}) = 0,68 \text{ Å}$) lo que provocaría una expansión de red.

También, puede observarse de la Figura 1 la presencia de una fase secundaria no identificada en el pico $2\theta \approx 32$ cuando el contenido Gd^{3+} fue $x = 0.25$.

3.2 Propiedades Dieléctricas. Capacitancia y Permitividad Eléctrica

La constante dieléctrica o permitividad relativa (ϵ) es una medida de la permitividad estática relativa de un material, que se define como la permitividad absoluta dividida por la constante dieléctrica. Calculada como:

$$P = \frac{C \cdot h}{A \cdot \epsilon_0} \quad (1)$$

Donde C es la capacitancia (faradios), h es el espesor de la muestra (m), A es el área superficial de la muestra (m^2) y ϵ_0 = permitividad en el vacío ($8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$).

Entre las principales propiedades de los materiales ferroeléctricos se encuentra la dependencia de (ϵ) con campos eléctricos continuos. Esta propiedad es la base del funcionamiento de capacitores y dispositivos sintonizables, utilizados, por citar un ejemplo, en dispositivos para comunicaciones inalámbricas. Tales aplicaciones requieren de materiales que posean bajas pérdidas dieléctricas, alta dependencia de (ϵ) con el campo eléctrico (sintonizabilidad) y una adecuada (ϵ). Estas propiedades han sido reportadas en materiales con estructura cristalina tipo perovskita como es el caso del titanato de bario, BaTiO_3 . [12-13] Para adecuar las propiedades del BT a los requerimientos de una determinada aplicación, se realizan sustituciones iónicas isovalentes en la posición del Ti^{4+} o del Ba^{2+} [14], en este caso, la utilización de Gd^{3+} . La polarización espontánea, además de ser reversible con un campo eléctrico, tiende a disminuir con el incremento de la temperatura, anulándose completamente a una temperatura T_C (Temperatura de Curie).

La Figura 2 muestra los valores obtenidos de capacitancia a 1KHz de frecuencia. El valor máximo obtenido corresponde a la composición de BaTiO_3 con $x = 0.001 \text{ Gd}^{3+}$. Se puede observar también que en esta composición presenta un nuevo cambio de pendiente a 151.25°C , a partir de la cual la capacitancia toma valores decrecientes nuevamente. Este mismo comportamiento lo presentaron las gráficas con $x = 0.005$ y 0.05 a 179.7°C , y ha sido reportado por otros autores. [15,16]

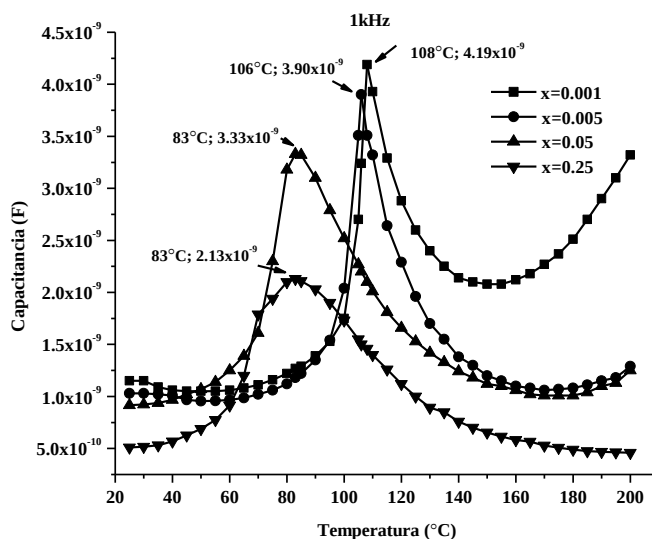


Figura 2. Capacitancia vs temperatura de capacitores preparados de $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ to 1 kHz; $0.001 \leq x \leq 0.25$.

La Figura 3 muestra los resultados de permitividad relativa (ϵ) (constante dieléctrica) obtenida en 1 kHz de frecuencia para las composiciones preparadas en el intervalo de $0.001 \leq x \leq 0.25$. Los valores máximos de (ϵ) se registraron para las muestras con $x = 0.001$, y 0.005 con 10474.35 y 9746.04

respectivamente. Estos valores de (ϵ) son altos, lo cual es deseable de acuerdo a lo anteriormente explicado. También son similares a los reportados por Barrientos et al [15] para electrocerámicos base BaTiO_3 dopados con Nb. Sin embargo, la temperatura de Curie reportada para los compuestos de Nb fue de 90°C .

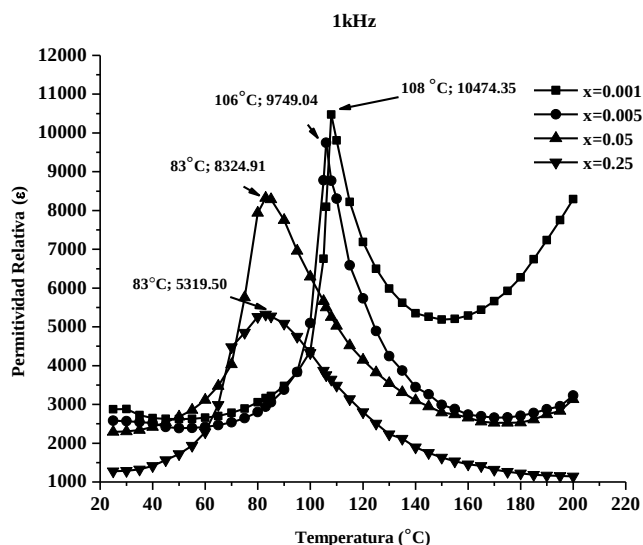


Figura 3. Permittividad relativa vs temperatura de capacitores preparados de $\text{Ba}_{1-x}\text{Gd}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3$ to 1 kHz; $0.001 \leq x \leq 0.25$.

La grafica mostrada en la Figura 4 muestra la evolución de la temperatura de Curie (T_c) con respecto a la cantidad de Gd^{3+} como dopante en los electrocerámicos base BaTiO_3 .

La temperatura de Curie del BaTiO_3 es aproximadamente 130°C si la muestra es pura, que sólo se ha conseguido en cerámicas en forma policristalina. Pero por lo general esto no se logra, por lo que la temperatura de Curie que se suele obtener se encuentra alrededor de los 120°C para monocristales. Esto denota la dificultad para estudiar el material, pues los resultados obtenidos difieren de unos autores a otros.

Por debajo de esta temperatura (T_c), la estructura cristalina cambia, de forma que la celda Cúbica Simple, pasa a ser una celda Tetragonal, hasta los 5 o 0°C según las impurezas, donde sufre una nueva transición de fase. En este rango de temperaturas, aparece una polarización espontanea en la dirección $\langle 100 \rangle$ (esto implica seis posibles direcciones de polarización) y el grupo puntual es el 4mm.

La grafica mostrada en la Figura 4 muestra la evolución de la temperatura de Curie (T_c) con respecto a la cantidad de Gd^{3+} como dopante en los electrocerámicos base BaTiO_3 .

La temperatura de Curie del BaTiO_3 es aproximadamente 130°C si la muestra es pura, que sólo se ha conseguido en cerámicas en forma policristalina. Pero por lo general esto no se logra, por lo que la temperatura de Curie que se suele obtener se encuentra alrededor de los 120°C para monocristales. Esto denota la dificultad para estudiar el material, pues los resultados obtenidos difieren de unos autores a otros.

Por encima de la temperatura T_c la red cristalina posee una estructura cúbica. En esta fase, conocida como fase paraeléctrica, el material no posee polarización espontánea debido a que su configuración iónica es centro-simétrica [13].

La fase ferroeléctrica se caracteriza por un ciclo de histéresis en la dependencia de la polarización P con el campo eléctrico E, mientras que en la fase paraeléctrica la dependencia de la polarización con el campo es reversible. Por debajo de esta temperatura (T_c), la estructura cristalina cambia, de forma que

la celda Cúbica Simple, pasa a ser una celda Tetragonal, hasta los 5 o 0 °C según las impurezas, donde sufre una nueva transición de fase. En este rango de temperaturas, aparece una polarización espontánea en la dirección <100> (esto implica seis posibles direcciones de polarización) y el grupo puntual es el 4mm

La Figura 4 muestra que las temperaturas de Curie obtenidas para las muestras analizadas en esta investigación mostraron valores menores a 110°C, efecto producido por el contenido de Gd^{3+} en el $BaTiO_3$, que, como puede observarse, a medida que se incrementa la cantidad de dopante disminuye Tc. De esta manera, la temperatura a la que el compuesto experimentará la transición de estructura cristalina de romboédrica a cubica simple será menor que en el compuesto puro, generando polarización espontánea a temperaturas menores que 120°C.

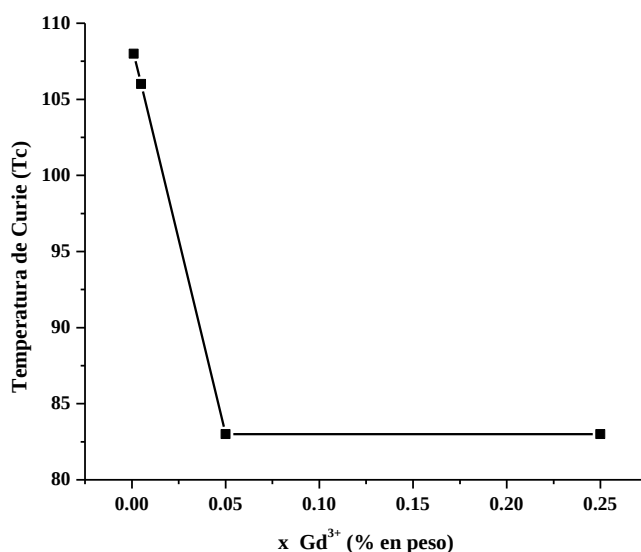


Figura 4. Temperatura de Curie vs Gd^{3+} (%en peso).

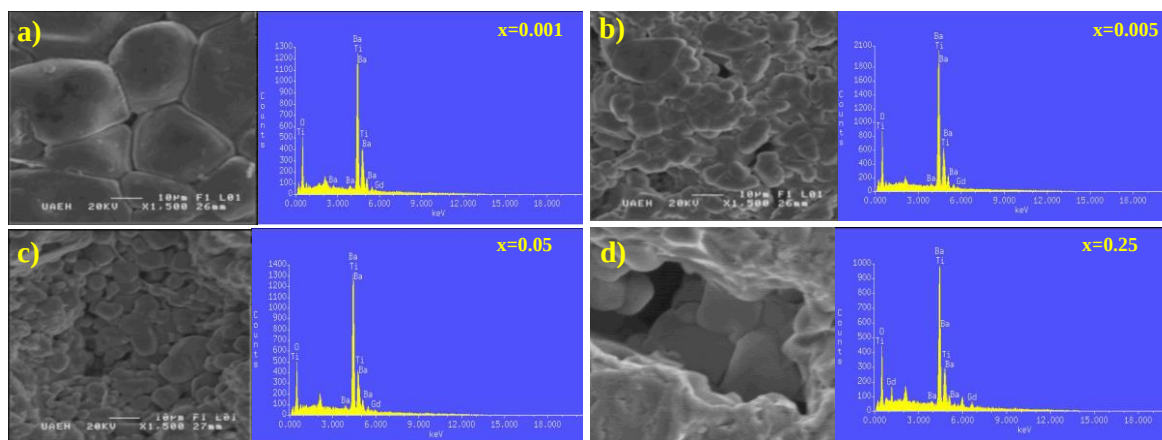


Figura 5. Micrografías MEB-EDS de $BaTiO_3$, dopadas con Gd^{3+} . a) $x = 0.001$, b) $x = 0.005$, c) $x = 0.05$ y d) $x = 0.25$.

3.3 Morfología y Microestructura

La Figura 5 a), b), c) y d) muestra imágenes obtenidas por MEB-EDS de las muestras sintetizadas de $BaTiO_3$ dopadas con Gd^{3+} sinterizadas a 1400 °C para las muestras con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25

respectivamente. La presencia de Gd^{3+} se puede observar en el espectro EDS y se aprecia que no influye drásticamente en la microestructura. Todas las muestras revelan tamaños de grano comparables de alrededor de $10\ \mu m$ (Figura 5 b), c) y d)). Sólo para el caso de $x = 0.001$ (Figura 5 a)), se puede observar el tamaño de grano mayor que $10\ \mu m$. También se puede observar que la microestructura es relativamente homogénea con cantidades de porosidad inter-granular. Lo anterior es acorde a lo reportado por otros autores [15].

CONCLUSIONES

Se determinaron las propiedades eléctricas de electrocerámicos base $BaTiO_3$ dopados con Gd^{3+} ($Ba_{1-x}Gd_xTi_{1-x/4}O_3$) sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido con $x = 0.001, 0.005, 0.05$ y 0.25 , Gd^{3+} (% peso). Los resultados obtenidos mediante DRX revelaron la fase $BaTiO_3$ predominantemente tetragonal. La capacitancia de los electrocerámicos sintetizados fue medida a $1\ kHz$ de frecuencia; estos valores permitieron calcular su permitividad relativa (ϵ). Los valores máximos de (ϵ) se registraron para las muestras con $x = 0.001$, y 0.005 con 10474.35 y 9746.04 . También se observó un decremento de (ϵ) con el aumento de Gd^{3+} , y una disminución de la temperatura de Curie (T_c). Los resultados de MEB-EDS de los materiales sinterizados mostraron una microestructura uniforme constituida por partículas de gama circular.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Fernández P. C., Rivera F. E., Rodríguez P. J.: 2008, 75, vol. 156, pp. 223-230.
- [2] Shirane J.: *Ferroelectric Crystals*, Dover Edition, 1993.
- [3] W. D. Kingery: *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, New York, 1960.
- [4] Brozowski E., Castro M.S.: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 20, pp. 2347-2351.
- [5] D. M. Smyth: *The Defect Chemistry of Metal Oxides*, Oxford University Press, 2000.
- [6] L. M. Levinson: *Electronic Ceramics*, Marcel Dekker Inc, NY, 1988.
- [7] H. Yanagida: *The Chemistry of Ceramics*, John Wiley & Sons, Tokyo, 1996.
- [8] R. C. Buchanan: *Ceramic Materials for Electronics; Processing, Properties and Applications*, second edition, Urbana Illinois, pp. 47-49. 1998
- [9] M. Kahn: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1971, vol. 54, pp.455-457.
- [10] H. M. Chan: *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, vol. 69 (6) pp.507-10.
- [11] J. Nowotny: *Ceramics International*, 1994, vol. 20, pp. 265-75.
- [12] S. Gevorgian: *Ferroelectrics in microwave tunable devices* 2009.
- [13] M. E. Lines, A. M. Glass: *Principles and applications of ferroelectric* Oxford, 2001.
- [14] T. Maiti, R. G 91, 1769 (2008).
- [15] F.R. Barrientos Hernández, I. A. Lira Hernández, C. Gómez Yáñez, A. Arenas Flores, R. Cabrera Sierra, M. Pérez Labra: (2014) 583, 587-592.
- [16] J. P. Hernández-Lara, M. Pérez-Labra, F. R. Barrientos-Hernández, J. A. Romero-Serrano, E. O. Ávila-Dávila, Pandiyan Thangarasu, I. Resendiz-Corona: *Synthesis, structural and electrical properties of $BaTiO_3$ doped with Gd^{3+}* . *Mex. J. Mat. Sci. Eng.* 3(2016)7-12.

TÓPICO V: ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN

V.1-REDUCCIÓN DE Fe PRESENTE EN ARCILLAS CAOLINÍTICAS

A.A Melo López^a, M.A. Veloz Rodríguez^{*a}, V.E. Reyes Cruz^a, J.A. Cobos Murcia^{a, b}, J. Hernández Ávila^a, J.A. Azpeitia Vera^a.

¹ Universidad 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, Hidalgo, C.P. 42184, México.

² Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940, México.

* Autor de correspondencia: maveloz70@yahoo.com.mx

RESUMEN

En este trabajo, se abordará la problemática industrial de la disminución ó eliminación del Fe que se encuentra en las arcillas, mediante estudios del efecto del uso del ultrasonido para facilitar la disponibilidad de Fe durante la purificación electroquímica de 2 tipos de arcillas del estado de Hidalgo, México. Las 2 arcillas en estudio fueron caracterizadas por ICP para obtener el porcentaje de compuestos metálicos en ellas. También fueron estudiadas por técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronoamperometría. Dichos estudios mostraron que la densidad de corriente de reducción se incrementó cuando se realizó el uso del ultrasonido en la muestra CFL para los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos; lo cual indica que existe una mayor transformación de masa que sin el uso del ultrasonido; dicho en otras palabras mayor depósito de hierro. Por otra parte, se caracterizó por SEM el depósito obtenido sobre la superficie del electrodo de trabajo (Ag), indicándonos un porcentaje mayor de Fe en la muestra CFL que utilizó ultrasonido. Con esto se validan los resultados de los estudios electroquímicos. Finalmente, se caracterizaron las muestras por DRX al final del proceso electroquímico para determinar la disminución de las fases de Fe presentes al inicio de la muestra.

Keywords: Purificación de arcillas, depósito de hierro, tratamiento ultrasónico, voltamperometría, cronoamperometría.

ABSTRACT

In this work, the industrial problems of the Fe diminish or elimination in the clays are approached by studies of the effect of the ultrasound use, to facilitate Fe availability during purification process of two clays of Hidalgo State in Mexico. Those two clays were characterized by ICP to obtain the percentage of the metal compounds in them. Also, the clays were studied by using Voltammetry and Chronoamperometry electrochemical techniques. Such studies showed that the reduction current density, in the voltammetric and chronoamperometric tests, increased in the CFL sample when ultrasound was used, indicating more mass transformation than without ultrasonic treatment; in other

words, more Fe deposited. On the other hand, the deposit obtained on the surface of the working electrode (Ag electrode) was characterized by SEM, indicating higher Fe quantity deposited when the ultrasound was used in the CFL sample. With these observations, the results of the electrochemical tests were validated. Finally, the two samples were characterized by DRX at the end of the electrochemical process to establish the diminishing on the Fe phases present respect to the initial sample.

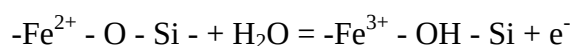
Keywords: Clay Purification, Fe deposit, Ultrasonic treatment, Voltammetry, Chronoamperometry.

1. INTRODUCCIÓN

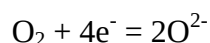
Las arcillas constituyen la principal materia prima para las industrias de cerámicos, pinturas, cementos, cosméticos, etc. Éstas aparecen en todo tipo de formación rocosa, desde la más antigua a la más reciente, y en formaciones ígneas y sedimentarias de todo tipo. Las arcillas son filosilicatos laminares bidimensionales de la familia de las esmectitas. Su estructura básica está formada por tetraedros de Si^{4+} y octaedros donde el metal M puede ser ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} o Fe^{2+} y Fe^{3+}) [1]. Esta estructura puede ser modificada con el uso del ultrasonido para algunas aplicaciones en específico. Estas arcillas, usualmente están acompañadas de otros minerales como impurezas tales como el cuarzo, anatasa y sobre todo con hierro en forma de óxidos hidratados o como elemento intercrystalino por remplazo. Como consecuencia de ello, sus características físicas, químicas y mineralógicas varían ampliamente, incluso entre las capas de un mismo depósito arcilloso. Por tanto, en cualquier industria de las ya mencionadas anteriormente, el control de la calidad de sus productos empieza por la caracterización de sus arcillas.

Una de las características más importantes a evaluar en las arcillas es la composición química y mineralógica, dado que ella influye directamente en las propiedades de los productos en dichas industrias. Por ejemplo, en la industria cerámica, las arcillas con alto contenido de caolinita van a permitir obtener productos cerámicos con carácter refractario, coloración clara y buena resistencia mecánica, [2]; por otro lado, el alto contenido de Fe en la composición química de las arcillas en sus diferentes fases cristalográficas como oxihidróxido férrico amorfo ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), maghemita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita ($-\text{FeOOH}$), hematita ($-\text{Fe}_2\text{O}_3$) y goethita (FeOOH); puede ser perjudicial para esta industria y muchas más (cemento, cosméticos, pinturas, papel, etc.) ya que le confiere un color a las arcillas que va desde beige hasta tonos rojizos, siendo esto uno de los principales problemas a resolver en la industria minera.

El hierro en las rocas se presenta en estado divalente y se libera a través de una reacción combinada hidrolítica oxidativa del tipo [3]:



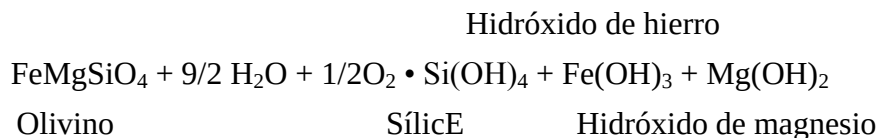
En la cual el oxígeno atmosférico capta el electrón:



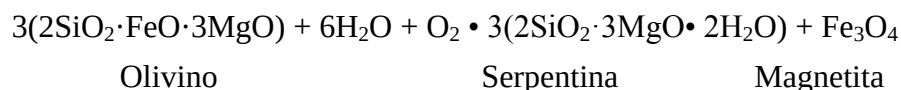
La oxidación provoca la pérdida de electrones del catión con lo que se modifican el tamaño y la carga del mismo. Ello causa un desequilibrio en la estructura del mineral, lo que obliga al catión a abandonar la red, dejando un hueco hacia donde puede ser atraído un H^+ , la solubilidad del hierro es radicalmente modificada por la oxidación. El Fe^{2+} en la forma catiónica o como hidróxido $\text{Fe}(\text{OH})_2$ es relativamente

fácil de remover del medio en solución; en cambio, ante la presencia de oxígeno y si el pH es superior a 3.5, el Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} que precipita como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ de muy baja solubilidad [4].

La descomposición del olivino es un buen ejemplo de una oxidación asociada a una hidratación que da lugar a la formación de óxidos e hidróxidos de hierro:



En ocasiones aparecen, como productos intermedios, la serpentina y la magnetita, pero si sigue oxidándose e hidratándose dará sucesivamente hematita y goethita o estilpnosiderita [5]:

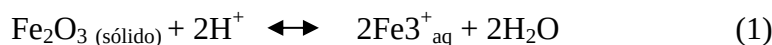


La formación de óxidos de hierro en el suelo es afectada por la materia orgánica y por las bacterias. El hierro forma quelatos metálicos con la materia orgánica y algunas bacterias participan en el ciclo del hierro. La distribución de hierro extraíble depende de la presencia de la materia orgánica.

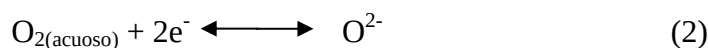
La solubilidad del hierro en el suelo depende de la disolución de los oxihidróxidos de Fe(III), de los procesos hidrolíticos, de la formación de complejos del hierro y del potencial redox. En resumen, la solubilidad del hierro puede ser significativamente afectada por la formación de otros compuestos de hierro, como sulfatos, sulfuros y carbonatos [5, 6].

La reacción del hierro en los procesos de alteración depende del sistema Eh-pH del medio ambiente y del estado de oxidación de estos compuestos. Valores bajos de pH 5 y del potencial redox favorecen las formas ferrosas; pH de 8 ó valores redox crea un medio ambiente estable para hierro férrico. El potencial de electrodo para Fe(II)/Fe(III) es -0.771 V [7].

Actualmente, el proceso industrial para la purificación o desferriificación de arcillas consiste en la disolución selectiva del ion férrico (Fe^{3+}) en una solución ácida con pH del orden de 1.0 en (1). Los cuales pueden estar en forma de granos, separados o bien en forma de películas adheridas a los granos de otros minerales.



A pesar de las condiciones de acidez la reacción de reducción del ion férrico es fuertemente reversible generando un proceso de blanqueo altamente ineficiente [8]. Dicha reversibilidad es asociada a una reacción de competencia, producto de la reducción del oxígeno disuelto en el agua en (2) incrementando los potenciales de concentración de hidrosulfito para alcanzar los niveles de blanqueo que industrialmente se requieren [8, 9].



Esta competencia fue relacionada por Muñoz García [8] con la aparición de precipitados de Fe en forma de sulfatos hidratados de hierro y jarositas que vuelven a dar coloración a los minerales de arcilla que han sido blanqueados.

Por otro lado, Panias y colaboradores [10] reportan que algunos ácidos débiles forman complejos selectivamente con los iones de Fe, como el caso del ácido oxálico que al combinarse el ion oxalato con el hierro, se forma el oxalato de hierro, como complejo en medio acuoso en (3).



Además, este proceso genera demasiados riesgos bajo la mirada de las actuales regulaciones ambientales y de desarrollo minero sostenible, por lo que se hace indispensable implementar nuevas técnicas, con menor consumo de agua y energía.

Es por ello, que en este trabajo de investigación, se profundiza sobre el estudio de esta problemática para facilitar la extracción del hierro que se encuentra alojado entre las placas tetraédricas y octaédricas, mediante estudios del efecto del uso del ultrasonido durante la purificación electroquímica de 2 tipos de arcillas del estado de Hidalgo, México. El parámetro a evaluar es el porcentaje de remoción de impurezas principalmente, óxidos de hierro. Con este estudio se pretende aportar conocimientos para la optimización del proceso para la purificación de arcillas y aumentar la cantidad de arcillas útiles para ser aplicadas en los distintos sectores industriales que lo demandan.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las muestras utilizadas fueron 2 arcillas caoliníticas denominadas Flores (CFL) y Escondida (ACE), la composición química inicial fue determinada en un Espectrofotómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP). Posteriormente, las muestras fueron tratadas dentro del baño ultrasónico a temperatura ambiente durante 90 minutos de exposición en un baño ultrasónico marca Branson modelo 3510, de 100W de potencia a 42kHz de frecuencia, antes de realizar los estudios electroquímicos. Tanto los estudios voltamperométricos como cronoamperométricos, se realizaron con una celda electroquímica típica de tres electrodos. Se utilizó como electrodo de trabajo una placa de Plata de alta pureza, como contraelectrodo se utilizó un electrodo dimensionalmente estable (DSA) y como referencia un electrodo de Calomel Saturado (SCE) inmerso en un capilar de Luggin. Se realizaron voltamperometrías cíclicas y posteriormente, cronoamperometrías donde se realizaron depósitos potenciostáticos a -1300 mV durante 3600 s. La caracterización de los depósitos adheridos al electrodo de trabajo se llevó a cabo utilizando la técnica de dispersión de energías dispersivas de Rayos X (EDS) con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Jeol y modelo JSM 6300. El análisis de caracterización de las fases mineralógicas se realizó mediante difracción de rayos X, con un difractómetro de rayos Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K α y comparadas con un software Match versión 3.2.2.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis cuantitativo de las muestras de entrada

La tabla 1 muestra los resultados del análisis cuantitativo por (ICP) de las muestras de arcillas CFL y ACE.

Tabla 1. Composición química de las arcillas CFL y ACE

MUESTRA	Al	Zr	Fe	Ti	Ca	Si
CFL	23.65	0.08	2.28	0.71	0	52.81
ACE	29.4	0.04	3.57	0.56	0.01	56.82

En la tabla 1 se observa que la muestra ACE presenta un mayor contenido de Fe. La composición química de la arcilla ACE nos indica que ésta arcilla tenga muchas limitaciones en las industrias del papel, cerámica, pintura o farmacéutica, debido a la cantidad de impurezas y la tonalidad que pueda dar al final del proceso. Mientras que, la arcilla CFL puede ser utilizada en algunas aplicaciones

industriales pero con ciertas restricciones, de acuerdo a los controles de calidad de cada industria; debido a la cantidad de Fe presente en la arcilla.

3.2 Estudio Voltamperométrico Cíclico

A continuación se muestra en las Figuras 1, los voltamperogramas de las arcillas en estudio, (CFL, fig. 1a) y (ACE, fig. 1b). Sin tratamiento y con tratamiento ultrasónico.

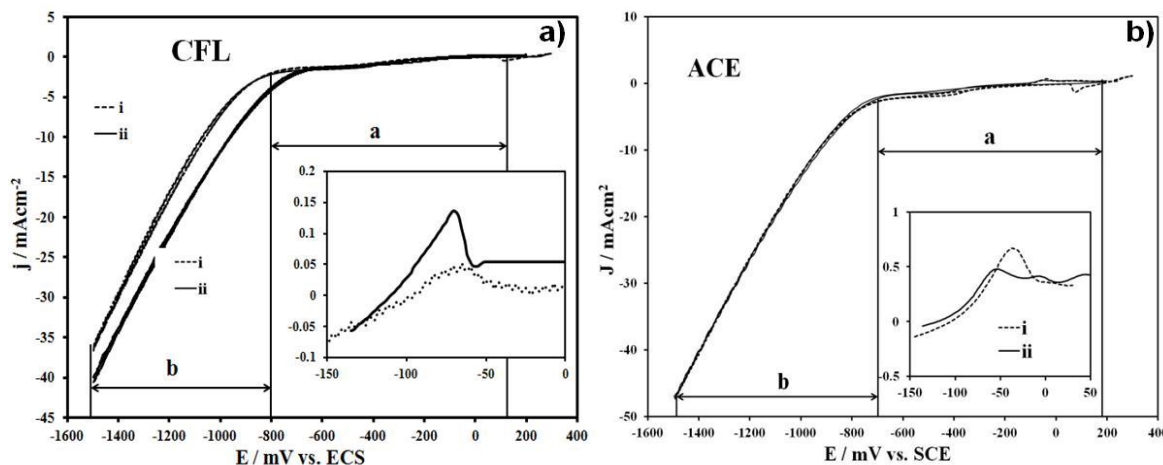


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de las arcillas: Flores (CFL, fig. 1a) y Escondida (ACE, fig. 1b), en una ventana de potencial de -1600 a 400 mV, iniciando en dirección catódica a una velocidad de barrido de 25 mVs⁻¹. Sin emplear (i) y empleando (ii) el tratamiento ultrasónico.

La Figura 1a, se aprecia que ambos voltamperogramas ocurren 2 procesos de reducción, el primero en el intervalo (a) de 140 a -800 mV y (b) de -800 a -1500 mV vs SCE. Que son asociados a la reducción del medio electrolítico y de los óxidos de Fe, respectivamente. Cuando se invierte el barrido de potencial en sentido anódico, se aprecia en el intervalo de -150 a 74 mV vs SCE (ver ampliación fig. 1a) la oxidación de la especie de hierro reducida durante el barrido catódico. Por otra parte, se observa que la arcilla sin el tratamiento ultrasónico presenta una menor corriente de oxidación respecto a la que fue tratada con ultrasonido, 0.05 mA y 0.13 mA, respectivamente (ver ampliación fig. 1a); atribuido a que se tiene un menor depósito de Fe durante el barrido catódico.

La Figura 2 muestra los voltamperogramas cíclicos de la arcilla caolinítica Escondida (ACE), en la cual se observan en ambos voltamperogramas 2 procesos de reducción, el primero en el intervalo (a) de 180 a -710 mV y (b) de -710 a -1500 mV vs SCE, que son asociados a la reducción del medio electrolítico y de los óxidos de Fe, respectivamente. Al invertir el barrido de potencial en sentido anódico, se observa en el intervalo de -100 a 50 mV vs SCE (ver ampliación fig. 1b) la oxidación de la especie de hierro reducida durante el barrido catódico. Proceso que ha sido caracterizado y reportado anteriormente [11].

Asimismo, se observa que la arcilla sin el tratamiento ultrasónico presenta una mayor corriente de oxidación respecto a la que fue tratada con ultrasonido, 0.4 mA y 0.7 mA, respectivamente (ver ampliación, fig. 1b); atribuido a que se tiene a mayor de depósito de Fe durante el barrido catódico.

Con el fin de corroborar el efecto que tiene el tratamiento ultrasónico sobre la concentración de Fe en las muestras de arcilla, se realiza un estudio cronoamperométrico para las 2 arcillas en estudio a tiempos largos de 3600 s imponiendo el mismo potencial de -1300 mV vs SCE.

3.3 Estudio cronoamperométrico con pretratamiento ultrasónico

En la figura 2, se muestran los transitorios cronoamperométricos de las dispersiones de arcillas (CFL, fig. 2^a y ACE, fig. 2b).

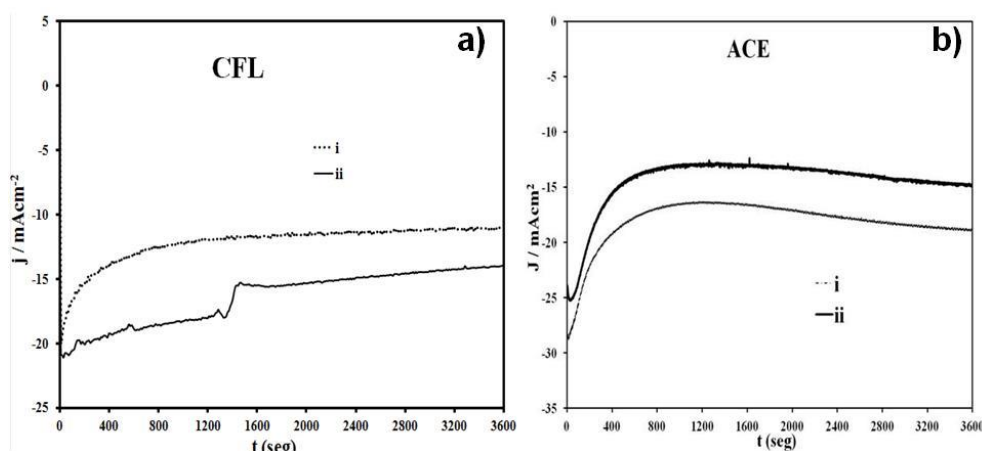


Figura 2. Transitorios cronoamperométricos a un potencial impuesto de -1300 mV durante 3600 s en el sistema Ag/disolución de arcilla caolínica Flores (CFL fig. 2a) y arcilla Escondida (ACE fig. 2b). Sin tratamiento (i) y con tratamiento ultrasónico (ii).

En la figura 2, se observa en las 2 arcillas en estudio el comportamiento típico de caída exponencial de la corriente durante los procesos capacitivos asociados a la adsorción y polarización de especies sobre la superficie del electrodo a tiempos cortos. Además, se observa el característico comportamiento de la nucleación de metales con el incremento de la corriente faradaica [12]. En la figura 2a de la arcilla CFL, se observa que la corriente de reducción de la especie de Fe con el tratamiento ultrasónico (ii) es mayor que las que no fueron tratadas (i). Lo que nos indica que existe un mayor depósito de la especie reducida con el tratamiento ultrasónico y concuerdan con los estudios voltamperométricos. Sin embargo, para la arcilla ACE fig.2b, se aprecia que la corriente de reducción de la especie de Fe sin tratamiento ultrasónico (i) es mayor que aquella con el tratamiento ultrasónico (ii) durante todo el tiempo de electrólisis. Este resultado indica que hay una mayor masa transformada y depositada sobre el electrodo de Ag sin tratamiento ultrasónico, lo cual también concuerda con los resultados del estudio voltamperométrico.

3.4 Caracterización de los depósitos

Una vez obtenidos los depósitos de las arcillas estudiadas, se evalúan estos codepósitos adheridos sobre la superficie del electrodo mediante Microscopia Electrónica de Barrido EDS.

En la Tabla 2, se muestra el contenido del depósito de Fe que es el metal de interés de este trabajo. Dicho depósito, sin el tratamiento del ultrasonido presentan un menor porcentaje de masa depositada de Fe para la arcilla CFL que cuando se hace el tratamiento ultrasónico. En la arcilla ACE, se aprecia que

sucede lo contrario en comparación con la arcilla CFL, la muestra que fue tratada con el tratamiento ultrasónico presento un menor contenido de Fe. Estos resultados son congruentes con los obtenidos en los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos.

Tabla 2. Composición química de los depósitos proveniente de las arcillas (CFL y ACE) por EDS

<i>Muestra</i>	<i>% en peso de Fe</i>
<i>CFL sin ltrasonido</i>	<i>0.67</i>
<i>CFL con ltrasonido</i>	<i>2.09</i>
<i>ACE sin ltrasonido</i>	<i>9.79</i>
<i>ACE con ltrasonido</i>	<i>3.8</i>

3.5 Caracterización por Difracción de Rayos X

A continuación se reportan los porcentajes iniciales y finales de las fases cristalinas de las arcillas CFL (fig. 3, Tabla 3) y ACE (fig. 4, tabla 4), después del proceso electroquímico. Las 2 muestras presentan un alto contenido de caolinita típica de las arcillas blancas, además del óxido de silicio en sus diferentes fases como el cuarzo, tridimita y dolomita. También se encontró el óxido de hierro como magnetita, ferrosilita, hematita o maghemita. Además, se encontró el óxido de titanio como anatasa y rutilo.

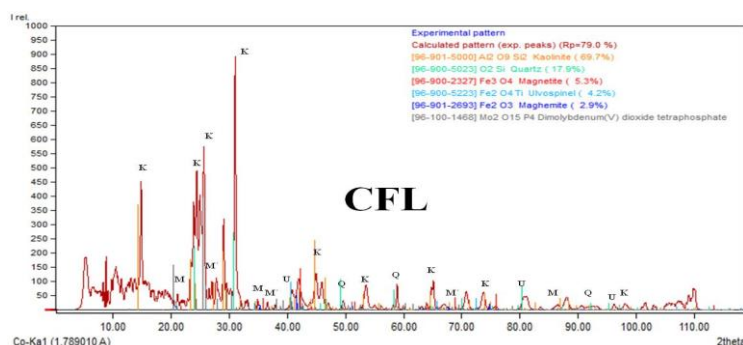


Figura 3. Difractograma de Difracción de Rayos X de la muestra de arcilla CFL, posterior al tratamiento electroquímico.

Tabla 3. Determinación del % de fases en la arcilla CFL al inicio y al final del proceso electroquímico.

FASE	FÓRMULA	PDF	%INICIAL	%FINAL
Magnetita	Fe ₃ O ₄	(969002326)	5.3	4.2
Maghemita	Fe ₂ O ₃	(969002693)	2.9	3.3
Ulvospinel	Fe ²⁺ TiO ₄	(969005223)	4.2	1.9

En la tabla 3, se aprecia un aumento en el porcentaje de la fase de Maghemita lo cual puede ser debido a que la reducción de la fase de Magnetita aún no se lleva a cabo en su totalidad. Por otra parte, se aprecia la disminución de la fase de Ulvospinel y de la magnetita cuando se le aplica el tratamiento electroquímico.

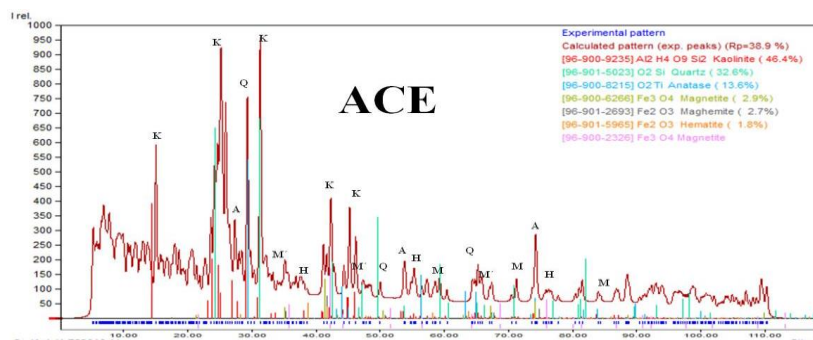


Figura 4. Difractograma de Difracción de Rayos X de la muestra de arcilla ACE, posterior al tratamiento electroquímico.

Tabla 4. Determinación del % de fases en la arcilla ACE al inicio y al final del proceso electroquímico.

FASE	FÓRMULA	PDF	%INICIAL	%FINAL
Hematita	Fe_2O_3	(961011241)	1.9	1.8
Maghemita	Fe_2O_3	(969012693)	5.1	2.7
Magnetita	Fe_3O_4	(969006266)	1.3	2.9
Anatasa	TiO_2	(969008215)	13.8	13.6

En la tabla 4, se puede observar la disminución de las fases de hematita, maghemita y anatasa cuando se aplica el tratamiento electroquímico y se compara la muestra con el mismo patrón de pdf que se ocupó para indexar las muestras iniciales. En el caso de la magnetita no sucede lo mismo, ya que se atribuye que parte de los óxidos de la muestra que se habían reducido de las otras fases se volvieron a oxidar para aumentar el porcentaje de la fase de magnetita.

Los óxidos de hierro (goethita, lepidocrocita, magnetita, maghemita y ferrihidrita, cualquiera como producto final o como un precursor de goethita y/o hematita) pueden formarse a partir de la oxidación de un sistema de Fe(II) por cambios ligeros en el porcentaje de oxidación, concentración de hierro y temperatura.

4. CONCLUSIONES

La caracterización inicial de las arcillas CFL y ACE provenientes del Estado de Hidalgo, México, mediante ICP, indican la presencia de un alto contenido de Hierro.

Las respuestas voltamperométricas y cronoamperométricas de la arcilla CFL indican que se tiene una mayor disminución de las impurezas de Fe cuando se realiza el tratamiento ultrasónico. Sin embargo, no sucede lo mismo con la arcilla ACE, que se tiene una menor disminución de Fe cuando se le aplica el tratamiento ultrasónico.

Los resultados de caracterización de los depósitos empleando EDS, establecen que en la arcilla CFL el uso de un pretratamiento ultrasónico pone en disponibilidad mayor cantidad de Fe para ser depositado y no así para la arcilla ACE que tuvo un porcentaje de Fe menor cuando se utilizó el tratamiento ultrasónico.

Por medio del estudio de difracción de Rayos X se determinó que existe una disminución en el porcentaje de las fases de magnetita y ulvospinel para la arcilla CFL y una disminución del porcentaje de fases de hematita y maghemita, para la arcilla ACE.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del CONACyT, a través del Programa de Cátedras para Jóvenes Investigadores. A. Melo-López y J. A. Azpeitia-Vera agradecen la beca otorgada para sus estudios doctorales.

REFERENCIAS

- [1] J. M. Adams and R. W. McCabe: "Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts", in Developments in Clay Sci., 1st ed. Vol 1, B.K.G.T. Faiza Bergaya and L. Gerhard. Ed. Elsevier. 2006, pp. 541-581.
- [2] Vieira, C.M.F., Sánchez, R. and Monteiro: S.N. Characteristics of clays and properties of building ceramics in the state of Rio de Janeiro, Brazil, Construction and Building Materials, 2008. p. 22, 781-787.
- [3] Besoain: E. Minerales de arcillas de suelos. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura. 1985. San José, Costa Rica.
- [4] Ford, I.N: Dinámica mineral en el suelo, algunos puntos de referencia para su estudio. Departamento de Suelos, 1984. Universidad Autónoma Chapingo. Chapingo, Estado de México.
- [5] Murad, E. y W.R. Fischer: The geobiochemical cycle of iron. In: Stucki, J.W., B.A. Goodman y U. Schwertmann (eds.). Iron in soils and clay minerals. NATO ASI Series C217. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, The Netherlands. 1985. pp. 1-18.
- [6] Schwertmann, U.: Some properties of soil and synthetic iron oxides. In: De Boedt, M.F., M.H.B. Hayes y A. Herbillon (eds.). Soil colloids and their associations in aggregates, NATO ASI Series B214. D. Reidel Publishing Company. Dordrecht, The Netherlands. 1990. pp. 57-84.
- [7] Bodek, I., W.J. Lyman, W.F. Reehl y D. Rosenblatt: Environmental inorganic chemistry, properties, processes and estimation methods, 1988. Pergamon Press. New York.
- [8] A. M. Muñoz García and M. O. Bustamante Rua: "Blanqueo de caolines de la union Antioquia usando métodos hidro-electrometalúrgicos". Tesis de Maestría, 2010. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.

- [9] A. M. Gómez Jiménez y M. O. Bustamante Rua: “Estudio del efecto de la fracción de ultrafinos, sobre blanqueo de caolines”. Tesis de Maestría, 2012. Universidad Nacional de Colombia, Medellín, Colombia.
- [10] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, y A. Kontopoulos: “Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions”, *Hydrometallurgy*, 1996, vol. 42, no. 2, pp.257–265.
- [11]. Melo López A.A., Veloz Rodriguez M.A., Reyes-Cruz V.E: Study of clays electrochemical purification, *Chemical Engineering Transactions*, 2014. Vol. 41, 55-60 DOI: 10.3303/CET1441010.
- [12] A.B. Soto, E.M. Palomar-Pardavé and I. González: " Electrochemical Nucleation of Cobalt on to Glassy Carbon Electrode from Ammonium Chloride Solutions", (1996) *Electrochim. Acta* 41 pp 2647.

V.2-DISEÑO Y EVALUACIÓN TERMODINÁMICA DE UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA LA RECUPERACIÓN DE PLATA DE LOS RESIDUOS LÍQUIDOS DEL REVELADO DE RADIOGRAFÍAS

Q.L. Reyes-Morales, J.A. Cobos-Murcia^{a,b*}, V.E. Reyes-Cruz^a, M.A. Veloz-Rodríguez^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México.

*Autor de correspondencia: catseven78@gmail.com

RESUMEN

El tratamiento de residuos líquidos del revelado de radiografías es un punto de interés para la ingeniería electroquímica, ya que es posible la recuperación de plata metálica de estos desechos. La mayor parte de la tecnología de recuperación que existe en la actualidad está diseñada para operar a nivel industrial, siendo inaccesible para pequeños usuarios que prefieren liberar estas sustancias en el desagüe. Con esta premisa, el siguiente trabajo presenta los estudios termodinámicos empleados en el diseño de un reactor electroquímico para que pequeños usuarios logren la recuperación de Ag de los residuos líquidos del revelado de radiografías. Con el propósito de establecer las condiciones energéticas de potencial y de corriente que aseguren una mayor eficiencia de recuperación de Ag. Los resultados indican que la mayor recuperación de Ag se da cuando se impone un potencial de 0.5 V o cuando se impone una densidad de corriente de 16.66 A/m². Además, señalan la importancia de fijar la distancia entre los electrodos acorde a la conductividad de la solución, para lograr una mayor eficiencia energética de la celda y evitar su calentamiento, la evolución de hidrógeno y la formación de sulfuro de plata.

Palabras Clave: Recuperación, plata, electrodeposición, termodinámica, diseño.

ABSTRACT

The treatment of liquid waste radiographs revealed is a point of interest for electrochemical engineering, as the recovery of metallic silver from the waste is possible. Most recovery technology that exists today is designed to operate on an industrial level, being inaccessible to small users who prefer to release these substances into the drain. With this premise, the following work presents the thermodynamic studies used in the design of an electrochemical reactor for small users achieve Ag recovery of liquid residues radiographs revealed. In order to establish the energetic conditions of potential and current to ensure more efficient recovery of Ag. The results indicate that the greater recovery of Ag is when a potential of 0.5 V is imposed or when a current density of 16.66 A/m² is imposed. They also note the importance of setting the distance between the electrodes according to the conductivity of the solution to achieve greater energy efficiency of the cell and prevent overheating, the evolution of hydrogen and formation of silver sulfide.

Keywords: Recovery, silver, electrodeposition, thermodynamics, design.

1. INTRODUCCIÓN

La plata juega un papel sumamente importante en la fotografía analógica, debido a que es posible describir una imagen sobre la matriz de cristales de haluros de plata (AgX), contenida en la película fotográfica, aprovechando la reacción del AgX al ser expuesto a la radiación electromagnética; la cual desintegra su molécula y forma iones de haluro (X) y plata (Ag) [8]. Sin embargo, la presencia de Ag no se limita a la película fotográfica, ya que, para obtener una imagen útil de la película fotográfica es necesario someterla al proceso de revelado, donde la plata que no reacciona con la exposición pasa al líquido fijador [1] [11].

Por ello, su importancia en este ámbito es tal que, para 1999 la fotografía analógica estaba en auge y más del 25% de la demanda de Ag estaba orientada a este sector industrial, en sus diferentes aplicaciones fotográfica, artística y la radiográfica [7]. Lo que hace ambientalmente necesaria la remoción de plata y económicamente llamativa su recuperación y por lo tanto han sido desarrollados múltiples métodos para su recuperación a partir de estos desechos [5][9].

En la actualidad la plata utilizada en los procesos fotográficos tiene una participación del 8% de la demanda industrial de plata, atribuible al consumo principalmente de las técnicas radiográficas analógicas que, pese a la aparición de técnicas digitales, aún representa el 30% de los equipos radiológicos instalados en clínicas y consultorios pequeños [7]. Siendo para estos usuarios particularmente difícil el tratamiento del líquido fijador cansado por sí mismos, ya que deben almacenarlo y entregarlo a una entidad especializada para su disposición, pues la tecnología disponible para el tratamiento de estos residuos es inaccesible debido a su escala de operación [8] [11].

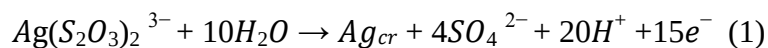
Es por ello, que para recuperar la plata de estos desechos se han desarrollado reactores electroquímicos que ofrecen un área de oportunidad para recuperar hasta un 90 % de plata, con una pureza superior al 90% y con un consumo mínimo de energía y reactivos adicionales [3] [12].

Es por esto que, en el presente trabajo se plantea el diseño de un reactor electroquímico que integra una fuente de corriente continua empleando una fuente de energía renovable como lo es una celda fotovoltaica, evaluando la eficiencia de la operación del reactor considerando sus condiciones termodinámicas y se demuestra la eficiencia energética del diseño para dar validez al diseño planteado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Con el propósito de obtener resultados más cercanos a la realidad, se estableció una composición representativa de los fijadores radiográficos que se utilizará como disolución electrolítica y que han sido reportados en la bibliografía [8] [12]. De esta manera se utilizó una disolución con una resistividad de $6.25 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, con un pH de 6 y una concentración de plata, en forma de complejo de tiosulfato de plata ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) en un intervalo de 3000 a 8000 partes por millón [1].

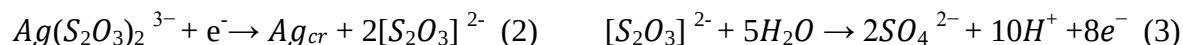
Para establecer el número y dimensiones de electrodos que el reactor utilizará, se tomó en cuenta el máximo suministro posible de la fuente de poder de energía eléctrica, que en este caso es una celda fotovoltaica de 0.5 volts y 1000 miliamperios con lo que se impone una densidad de corriente 1.666 mA/cm^2 . Con lo que, se asegura la operación potencioestática del reactor y se favorece la correcta recuperación de plata [4] [10]. Considerando para ello la reacción por la cual es posible recuperar plata metálica del líquido fijador, mostrada en la ecuación 1 [11]:



Así como las semi-reacciones catódica y anódica, ecuaciones 2 y 3, en las cuales se muestra que el depósito de plata metálica sucede en el lado catódico; mientras que el ion sulfato reacciona en el lado anódico [12].

Reacción catódica.

Reacción anódica.



Los diagramas de Pourbaix fueron generados utilizando el programa computacional Hydra Medusa considerando las condiciones del baño electrolítico, para definir las condiciones termodinámicas en las cuales se ve favorecida la formación de los productos de las ecuaciones 2 y 3, por sobre otros productos concomitantes como son el sulfuro de plata o el sulfato de plata; que disminuirán la eficiencia del reactor [9] [12].

Por otro lado, el diseño se realizó aplicando los parámetros anteriormente definidos a una configuración tipo Batch con electrodos paralelos y difusión no estacionaria. Que, de acuerdo con la bibliografía, es la más apropiada para la recuperación de plata del líquido fijador en términos energéticos [4]. El resultado fue evaluado aplicando la ley de Hess en la reacción del tiosulfato de plata, para conocer la proporción de la entalpia que corresponde a la energía libre de Gibbs y la entropía. Al mismo tiempo se validó el potencial de celda y semicelda aplicando la relación existente entre el potencial de la celda y la energía libre de Gibbs. Los cálculos se realizaron utilizando el programa computacional Microsoft Excel 2016 y HSC Chemistry 5.11.

Para determinar la eficiencia del reactor se utilizó el balance de materia y energía del mismo. Tratándose de un reactor tipo Batch, únicamente se tuvo en cuenta el calor producido por la reacción electroquímica y la energía eléctrica transformada en calor por acción de la resistividad de la solución. Conociendo estas pérdidas se calculó la energía empleada exclusivamente para impulsar la reacción electroquímica (entalpia de reacción) y posteriormente la que participo netamente en la producción de plata metálica (energía libre de Gibbs), la cual al ser dividida entre la energía (o potencia) eléctrica suministrada permite conocer la eficiencia energética real del reactor [4].

Finalmente, para evaluar la operación del reactor se realiza una simulación empleando el programa computacional Comsol versión 5.0 y considerando una geometría en 2D, utilizando la interface física Electrodeposición ternario Nernst-Planck y realizando un enmallado fino. Considerando las condiciones del baño electrolítico y geometría como fueron descritas anteriormente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Diseño del Reactor Electroquímico

El reactor electroquímico propuesto se muestra en la Figura 1, su cuerpo exterior es una cuba electrolítica de 11 centímetros de alto por 10.2 de ancho, 7.25 de largo y construido de un material aislante tal como el Nylamid. La cual cuenta con una pequeña boquilla en su lado izquierdo para el vaciado del líquido fijador que ya ha sido tratado y sus paredes frontal y anterior sobre salen 2 centímetros de las paredes laterales, que permite dar soporte a los contactos eléctricos positivo y negativo de los electrodos.

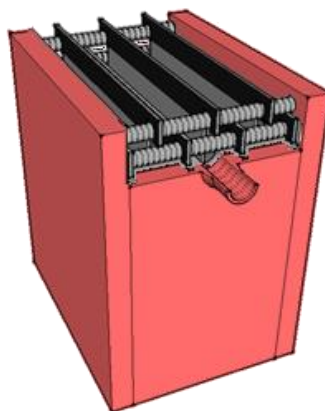


Figura 1. Reactor electroquímico propuesto, la parte en rojo describe la cuba electrolítica.

El cálculo del número de electrodos que el reactor empleará se muestra en la Figura 2, en donde se observan 7 placas metálicas paralelas que cumplen la función de electrodos y se encuentran dispuestas en paralelo a lo largo de la cuba y con las siguientes dimensiones; 11 centímetros de alto para las láminas de cátodos y 12 para los ánodos, 10 de ancho y 1.5 milímetros de espesor, con un centímetro por ambos lados para unirse al contacto eléctrico. De las cuales, cuatro placas son ánodos y tres placas restantes son cátodos, con la única diferencia de tener 12 centímetros de alto para poder unirse al contacto negativo, su posición hace que sea fácil extraerlos y recuperar la plata depositada en su superficie.

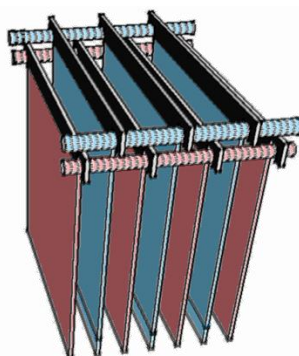


Figura 2. Distribución de los electrodos en el reactor, en rojo los ánodos y contactos positivos y en azul los cátodos y contactos negativos.

Todos los electrodos tienen 100 cm^2 de área electroactiva por cara, esto es especialmente importante en el caso del área catódica total, 600 cm^2 , pues al estar conectados en paralelo con la celda fotovoltaica serán capaces de mantener la densidad de corriente en valores aceptables respecto de la densidad de corriente límite establecida en la bibliografía (1.666 mA/cm^2) [4].

La separación entre ánodos y cátodos cumple con dos premisas: la de mantener la escala del reactor adecuada para el pequeño consumidor y la de asegurar un área conductiva tal que se minimicen las pérdidas energéticas por el efecto joule. Mientras que las medidas de la cuba electrolítica son tales que dejan suficiente espacio alrededor de los electrodos como para evitar que el líquido se acumule en una sola sección y reaccione homogéneamente.

3.2 Evaluación de las Condiciones del Reactor

Según los cálculos realizados con la ley de Hess, para obtener una mol de plata metálica hace falta una entalpía de reacción de 991.32 kJ, de la que se obtiene una energía libre de Gibbs de 602.386 kJ y una entropía de reacción de 1.347 kJ/K. Por otro lado, ya que el potencial ideal de la celda de acuerdo a la literatura es de 416 mV y los potenciales de semicelda calculados utilizando las reacciones de semicelda son 360 mV para la reacción catódica y 860 mV para la anódica, según los cuales potencial de celda es de 500 mV. Estos valores coinciden con los 500 mV de potencial eléctrico suministrado por la celda fotovoltaica y con los potenciales reportados en la bibliografía [10] [12].

Esto se puede evidenciar con los diagramas de Pourbaix que son mostrados en la figura 3 y fueron obtenidos considerando una composición de 9.2 mM de plata y 15 mM de iones de tiosulfato. Con lo que se puede corroborar que las condiciones de potencial y el pH son propicios para la reacción (1), ya que, considerando los potenciales de semicelda calculados anteriormente, se obtienen iones de sulfato y plata metálica como productos.

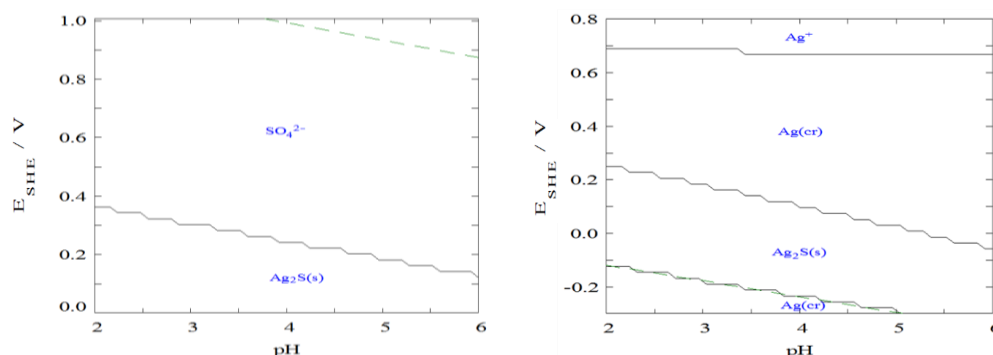


Figura 3. Diagramas de Pourbaix de las semi-celdas; anódica (izquierda) y catódica (derecha).

Es importante señalar que durante la reacción (1) se producen iones hidrógenos que pueden provocar el descenso del pH en la solución, situación que favorece la aparición de productos indeseables. Sin embargo, los potenciales de semicelda en la reacción aseguran la predominancia de la formación de plata metálica y evita la formación del sulfuro de plata.

3.3 Eficiencia Energética del Reactor

La eficiencia de la energía suministrada por la celda fotovoltaica se ve limitada por la resistividad de la solución, la separación entre los electrodos y el área electroactiva de los mismos. Sin embargo, gracias a la alta conductividad del líquido fijador y el diseño propuesto del reactor, las pérdidas energéticas por efecto Joule solo corresponde a 3.75×10^{-7} W de los 0.5 W que la fuente de poder suministra. Por lo que se pueden considerar mínimas las pérdidas de energía por efecto de la pérdida de calor. Esta condición asegura que la temperatura del reactor no aumentará significativamente, lo que es vital para evitar el incremento de la entropía de la reacción (1) como consecuencia de la evolución de hidrogeno y que genera un desperdicio de energía.

En la Figura 4 se muestra en el diagrama de Grassmann que representa la distribución final de la energía en el proceso de recuperación de plata. La entalpía de reacción que provee la fuente es entonces de 0.499 W, y aplicando la ley de Hess fue posible determinar que el 64.57 % de esta energía se aprovecha efectivamente en la reacción de interés, mientras que el 35.43% restante se pierde en forma

de entropía. De esta manera 0.322 W son los que impulsaran la reacción (1) mientras que 0.177 W se desvían en la entropía.

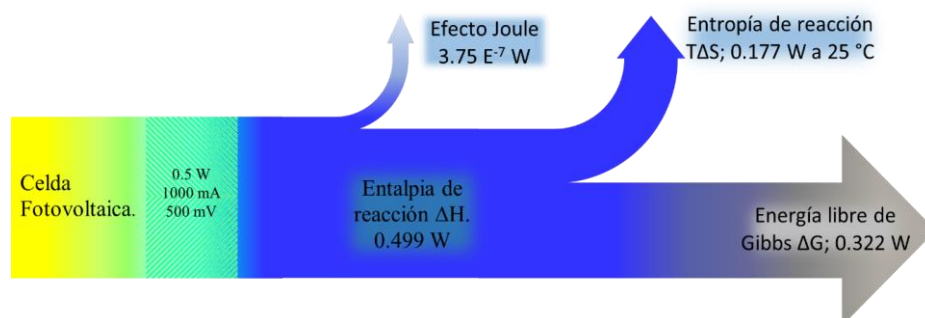


Figura 4. Diagrama de Grassmann esquematizando el flujo de energía del proceso de recuperación de plata

Con el propósito de evaluar el desempeño energético del reactor en operación, se simuló un periodo de actividad de 48 horas, para determinar la distribución de la corriente (Figura 5a) y la pérdida de calor por disipación (Figura 5b).

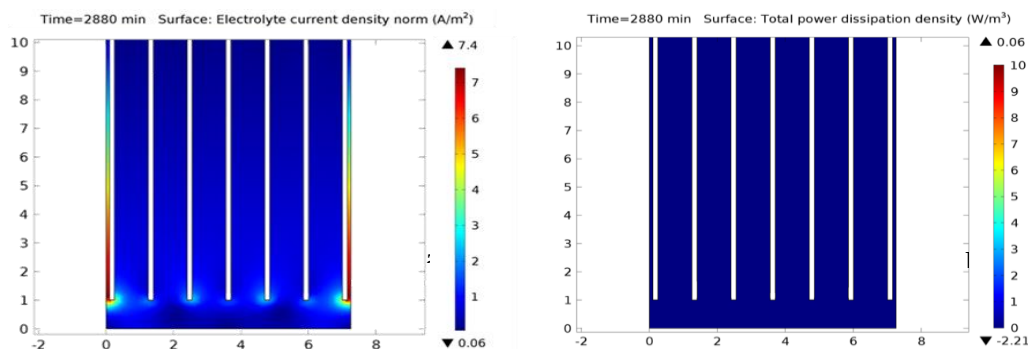


Figura 5. Resultados de la simulación empleando el programa computacional Comsol 5.0. Mostrando en a) la distribución de corriente y b) la disipación de calor. Después de 48 horas de operación.

La figura 5a, muestra que la corriente se distribuye de manera casi uniforme a través del líquido, sin embargo, existe una mayor densidad en el área que rodea al extremo inferior de los electrodos, esto conlleva a un mayor espesor en el depósito y una mayor actividad de las especies químicas involucradas. Mientras que la figura 5b corrobora lo poco significativa disipación de calor por parte del reactor, que en este caso proviene mayoritariamente del efecto joule.

4. CONCLUSIONES

Tomando en cuenta las condiciones de diseño y de alimentación, se tiene una eficiencia de primera ley del 99.9 %, tomando en cuenta todos los flujos salientes como aprovechables. Mientras que la segunda ley (eficiencia exergetica) del 64.57%, considerando la energía libre de Gibbs como la relación energética con la producción final.

El análisis de las condiciones termodinámicas permitió no solo determinar la eficiencia del reactor, sino que también fue posible predecir el efecto del calentamiento de Joule sobre su capacidad de conversión, Además, se corrobora, por medio de los diagramas de predominancia y la ley de Hess, que el potencial

que la celda fotovoltaica proporciona, es el indicado para la recuperación de plata metálica del líquido fijador, condición esencial para mantener el diseño del reactor sencillo y con un mínimo de elementos adicionales, especialmente aquellos que puedan disminuir la eficiencia energética del reactor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores QLRM y JACM agradecen al Conacyt, por la beca de posgrado otorgada y por el programa de Cátedras Conacyt, respectivamente. A la UV por la formación otorgada y a la UAEH la información, apoyo e instalaciones prestadas.

BIBLIOGRAFÍA.

- [1]Pedro A. Ramírez Ortega, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Recuperación de plata de desechos radiológicos en un reactor electroquímico tipo prensa sobre un electrodo de acero inoxidable A304 variando la velocidad de flujo, 2009, XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
- [2]Paul Alberto Jarrín Tamayo: Diseño y construcción de un prototipo de una maquina electrolítica recuperadora de plata, 2010, Facultad de Ingeniería Eléctrica y Electrónica, Quito, Perú.
- [3]Julio A. Palacios Reséndiz, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Eletrodepósitos de plata provenientes de los desechos de la industria fotográfica, 2005, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Pachuca, México
- [4] Julio Cesar Aguirre Espinosa, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez: Estudio de macro electrólisis de la recuperación de Ag proveniente de efluentes radiográficos, 2009, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH, Pachuca, Hidalgo, México.
- [5] Simon Silver, Jeng-Fan Lo, Amit Gupta: Los cationes de plata como agentes antimicrobianos: usos clínicos y resistencia bacteriana, 2000, Enf Infec Y Microbiol, 102-6.
- [6] Stephen Holloway: New FPD technology in digital x-ray drives modular future, 2013, Vienna, AuntMinnie.
- [7] Michael DiRienzo: 2016 Silver Market Trends, 2016, The Silver Institute
- [8] C. Giseille Herver Lara: Recuperación de plata de líquido fijador cansado por medio de un proceso electrolítico, 2014, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Xalapa, Veracruz, México.
- [9] N. Sathaiyan, M. Pandiammal Et al.: Bulletin of electrochemistry, 2002, vol. 18, pp. 333-336
- [10] P. Adaikkalam, N. Sathaiyan and S. Visvanathan: Bulletin of electrochemistry, 1996, vol. 12 (7-8), 408-410
- [11] Wei-Ting Chen, Chin-Chi Ma, Et al.: Applied Energy, 2012, vol. 100, pp. 187-192.
- [12] P.F.A. Prado and L.A.M. Ruotolo: Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016, vol. 4, pp. 3283-3292.

V.3-DISOLUCIÓN ANÓDICA Y ELECTRODEPÓSITO DE IRIDIO EN MEDIO ÁCIDO, PROVENIENTE DE BOQUILLAS DE HORNO DE ARCO ELÉCTRICO

S.S. Serrano López ^{a,*}, V. E. Reyes Cruz ^a, M. A. Veloz Rodríguez ^a, G. Urbano Reyes ^a, J. Hernández Ávila^a

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

* Autor de correspondencia: ssaelserrano@gmail.com

RESUMEN

El iridio es considerado un material de interés desde el punto de vista tecnológico e industrial, debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas^[1-3]. Dado que las fuentes naturales para su obtención son limitadas y la demanda de iridio en la industria seguirá creciendo, es necesario su recuperación a partir de materiales postconsumidos empleando técnicas más selectivas que las técnicas tradicionales (pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas). En el presente trabajo se estudiaron las técnicas electroquímicas para la recuperación de iridio en forma de complejos metálicos en medio de cloruros y su posterior recuperación en forma metálica sobre electrodos de carbón vítreo (CV), acero inoxidable (304) y titanio (Ti) para su mejor disposición. Los resultados indican que el HCl a concentración de 2 M genera la formación de especies de Ir (III y IV) imponiendo una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$. Obteniéndose una concentración de 36.001 ppm de Ir en un proceso escalonado de lixiviación. Los estudios de electrodeposición indican que el sustrato con mayor depósito de Ir es acero inoxidable A304 con una masa de 1 mg aplicando una corriente constante $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ durante 7200 s. Estos resultados establecen las condiciones de proceso más económico, selectivo y amigable con el medio ambiente.

Palabras Clave: Iridio, disolución, cloruros, electrodeposición, electroquímica

ABSTRACT

Iridium is considered a material of interest from the point of view of technological and industrial due to its physical, chemical and electrocatalytic properties^[1-3]. Since natural sources for their production are limited and demand for iridium in the industry will continue to grow, it is necessary to recover from materials postconsumidos using more selective than traditional techniques (pyrometallurgical and hydrometallurgical) techniques. In this work the electrochemical techniques for the recovery of iridium in the form of metal complexes in the middle of chlorides and subsequent recovery in metallic form on glassy carbon electrodes (CV) stainless steel (304) and titanium (Ti) were studied for best arrangement. The results indicate that the HCl concentration of 2 M. generates speciation Ir (III and IV) applying a current density of $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$. Obtaining a concentration of 36.001 ppm Ir leaching in a process.

Studies indicate that the electrodeposition substrate more tank Ir is stainless steel A304 with a mass of 1 mg applying a constant current -4.7×10^{-2} A for 7200 s. This results establish the conditions for more economical, selective and process friendly to the environment.

Keywords: Iridium, dissolution, chlorides, electrodeposition, electrochemical

1. INTRODUCCIÓN

Los metales del grupo del platino son ampliamente utilizados en la industria por presentar alta, dureza y tener puntos de fusión más elevados, un caso particular de los elementos del grupo del platino es el iridio el cual se usa principalmente como material de aleación para platino para mejorar sus propiedades físicas. ^[4,5]. En la industria cerámica es utilizado como recubrimiento de boquillas dosificadoras de hornos calentados por arco eléctrico, este recubrimiento genera en la pieza una alta resistencia al desgaste mecánico, la corrosión y soportar elevadas temperaturas con la finalidad de soportar tiempos prolongados del proceso industrial. En México no se extraen iridio, sin embargo el metal está presente en gran cantidad de productos que se comercializan como; brújulas, balanzas, bujías, crisoles, catalizadores de motor, patrones de peso, maquinaria y herramienta industrial que requiere resistencia a la abrasión y agentes oxidantes; el precio de la onza troy de iridio varía entre 1700 y 2000 USD ^[8]. Por sus propiedades y aplicaciones la demanda de iridio seguirá creciendo y los costos aumentarán ^[5-7] por lo que es necesario una alternativa para su recuperación de forma iónica y posterior recuperación metálica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para realizar la lixiviación de iridio se prepararon los electrodos a partir de las placas metálicas cortadas en secciones de 25 mm² de materiales postconsumidos, se encapsuló la placa metálica con resina epóxica dejando expuesta la superficie de la placa que presenta el recubrimiento de iridio, se limpia la superficie expuesta de la placa metálica utilizando una lija # $\geq$ 1500, con la finalidad de eliminar impurezas visibles y el exceso de resina. Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica, cronoamperometría con la finalidad de encontrar las condiciones de corriente (i) y/o potencial (E) para la lixiviación del Ir. Se realizó el estudio de macroelectrólisis a tiempos largos con corriente controlados con la finalidad de disolver de manera selectiva el iridio de las placas metálicas en un sistema de dos electrodos. Las soluciones lixiviadas se utilizaron como electrolito para el estudio de electrodeposición de iridio en un sistema de dos electrodos sobre sustratos de Acero Inoxidable (A304), y Titanio (Ti) con la finalidad de encontrar las condiciones de corriente i y establecer el porcentaje de recuperación de iridio depositado. Se caracterizó el electrolito lixiviado y la superficie de los sustratos de depósito de Ir, por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y microscopía electrónica de barrido (MEB) respectivamente. Finalmente se realizó análisis gravimétrico con la finalidad de definir el porcentaje de recuperación de iridio en forma iónica y metálica

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ha sido demostrada la formación de especies complejas de iridio (III y IV) en presencia de cloruros ^[9]. Así mismo, análisis previos han demostrado que las placas metálicas tienen como base tungsteno y se encuentran recubiertas con iridio ^[10], por lo que es necesario realizar un control del área para lixiviar el iridio.

La figura 1 muestra el voltamperograma de placa Pl2, en ácido clorhídrico 1 M embebida en resina en un intervalo de potencial entre -790 a 1700 mV vs ECS. El voltamperograma de la placa sin embeber (línea punteada) es mostrada con fines comparativos.

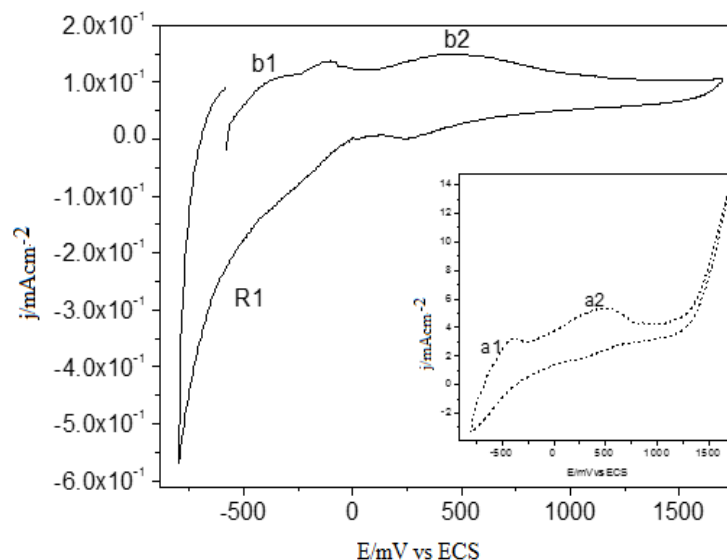


Figura 1. Voltamperogramas de Pl2 realizados en ácido clorhídrico 1M en un intervalo de potencial de -790 a 1700 mV vs ECS, a una velocidad de barrido de 25 mVs⁻¹. Embebida en resina (línea sólida) y sin embeber (línea punteada).

En la figura 1 (línea sólida) se observan dos procesos de oxidación b1 y b2 en el intervalo de -740 a 1 mV (b1) y 100 a 1000 mV vs ECS (b2) respectivamente. Los cuales son atribuidos a la disolución de Ir ya que concuerdan con el potencial de oxidación indicado en la literatura ^[9]. Al invertir el barrido de potencial se observa un proceso de reducción (R1) antes de la evolución de hidrogeno en el intervalo de 1 a -740 mV vs ECS; el cual es atribuido a la reducción de Ir disuelto en el barrido directo o la reducción del medio.

Al comparar la respuesta voltamperométrica de las placas con y sin resina (curvas sólida y punteada) se aprecia que el proceso a4 de la curva punteada (ver ampliación) desaparece al embeber en resina y la densidad de corriente de los procesos de oxidación y reducción disminuye en un orden de magnitud de $1 \times 10^{-1} \text{ Acm}^{-2}$ en comparación de cuando esta embebida en resina (línea sólida).

Estos resultados permiten definir la corriente y potencial para llevar a cabo la electrolixiviación y electrodeposición de iridio; sin embargo, el intervalo es muy amplio, por lo que, se realizó un análisis cronopotenciométrico y cronoamperométrico con la finalidad de acotar las condiciones de potencial y corriente.

La figura 2 a) muestra los resultados del perfil cronopotenciométrico realizados a la placa Pl5a 1 M de HCl y la corriente anódica en el intervalo de 200 a 450 nA, La figura 2 b) muestra la curva de potencial vs densidad de corriente (j vs E) de la placa Pl8 obtenida de los perfiles cronoamperométricos en el intervalo de potencial de 300 a 1000 mV vs ECS.

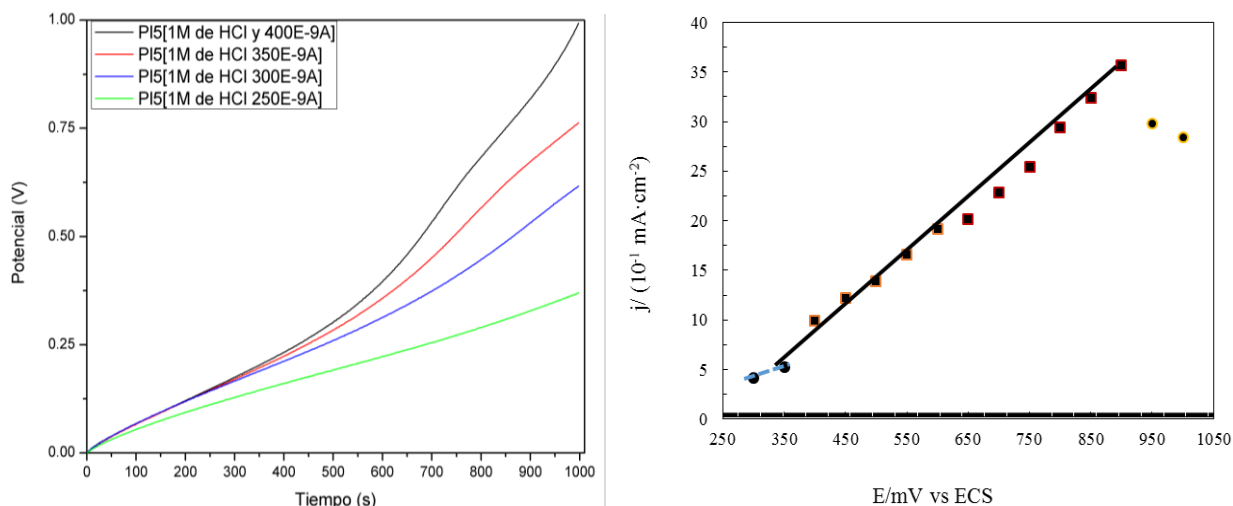


Figura 2. a) Perfil cronopotenciométrico de la placa 5 a concentración de 1 M de ácido clorhídrico
b) Curva j vs E obtenida de los perfiles cronoamperométricos de la placa metálica Pl8 en ácido clorhídrico 2 M

En la figura 2 a) se observan 2 pendientes que indica la presencia de 2 especies que se están disolviendo en este medio. Dichas especies podrían ser la oxidación del medio y las especies solubles de Ir (III) y (IV). También se aprecia que la segunda pendiente inicia en un potencial que oscila entre de 300 y 305 mV vs ECS. Por otra parte, en la figura 2 b) se aprecia que el proceso de disolución de Ir (III) se lleva a cabo en el intervalo de potencial de 300 a 350 mV vs ECS, mientras que la disolución de Ir (IV) se presenta en el intervalo de potencial de 350 a 1000 mV vs ECS. Este valor de potencial concuerda con el proceso b2 del estudio voltamperométrico (figura 1). Posteriormente se realizaron análisis a tiempos prolongados bajo las condiciones de potencial y corriente obtenidos en estos experimentos, los resultados indican que la mejor técnica para la electrolixiviación de iridio es cronopotenciometría; por lo que, se traslada el sistema a una celda de dos electrodos en HCl 2M.

La tabla 1 muestra los resultados de la lixiviación de iridio en el arreglo de celda de 2 electrodos utilizando placas previamente caracterizadas con un porcentaje de iridio mayor 1.19 % (m/m), utilizando como electrodo auxiliar grafito en electrolito de ácido clorhídrico 2 M aplicando una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos.

La tabla 1 muestra los valores de iridio electrolixiviado, se puede observar que la concentración varía desde 0.133 hasta 3.666 ppm de Iridio, esta variación es ocasionada a las condiciones superficiales de la placa en contacto con el electrolito, estudios de caracterización^[10] indican que la superficie metálica contiene Cr, Si, Ca, elementos característicos para la generación de fibra cerámica los cuales están incrustados en el metal.

Con la finalidad de corroborar el lixiviado masivo de iridio, se realiza electrolixiviación a una placa durante un proceso escalonado a las mismas condiciones, obteniendo 36.001 ppm.

Tabla 1. Resultados de electrolixiviación de iridio a distintas placas consideradas como materiales postconsumidos.

Placa	Iridio lixiviado en ppm
M1	0.929
M2	3.129
M3	0.718
M4	1.243
M5	0.430
M6	0.133
M7	3.666
M8	1.687
M9	0.557

El electrodeposición se realiza utilizando como electrolito las soluciones obtenidas en el proceso de electrolixiviación que presenta una concentración de 3.666 ppm. Utilizando electrodos de titanio y acero inoxidable para el depósito y aplicando una corriente de -4.7×10^{-2} A durante 7200 segundos. Los depósitos sobre los sustratos de acero inoxidable y titanio se muestran en las figuras 3 y 4 respectivamente.

En la figura 3 se muestra con un aumento de 16X la formación del depósito de iridio en forma granular sobre la placa de Acero Inoxidable (A304). Además, se observa que el depósito es irregular y presenta una mayor cantidad de iridio en las partes laterales de la placa. La imagen a 100X muestra el aglomerado del depósito de iridio.

En la figura 4 se muestra una imagen con un aumento de 33X y se aprecia menor cantidad de gránulos de iridio sobre la placa de Ti en comparación con el A304. Sin embargo, al realizar la ampliación a 300X se puede observar un aglomerado granular de tamaño cercano a los 200 micrómetros.

La tabla 2 muestra el análisis de emisión de energía de los elementos de interés sobre el sustrato de titanio y acero inoxidable A304 obtenidos por EDS cuando se aplica una corriente de -4.7×10^{-2} A durante 7200 segundos la solución M7 con 3.666 ppm de iridio lixiviado.

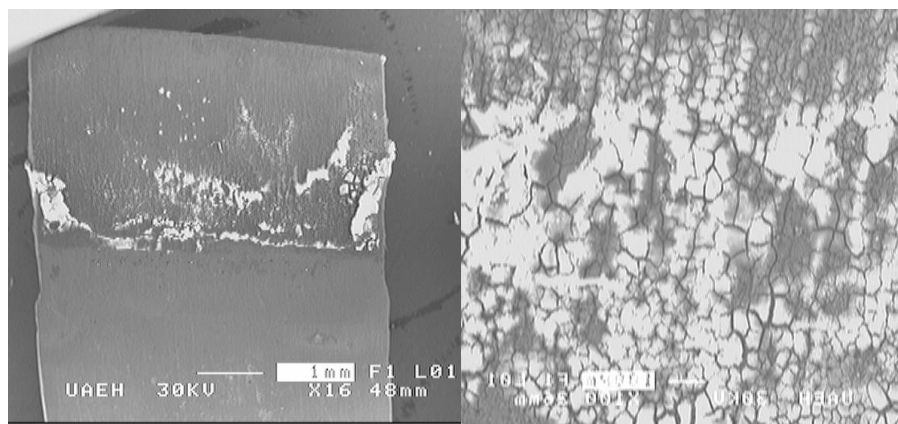


Figura 3. Microscopia de la placa de Acero Inoxidable A304 a magnificaciones de 16X y 100X.

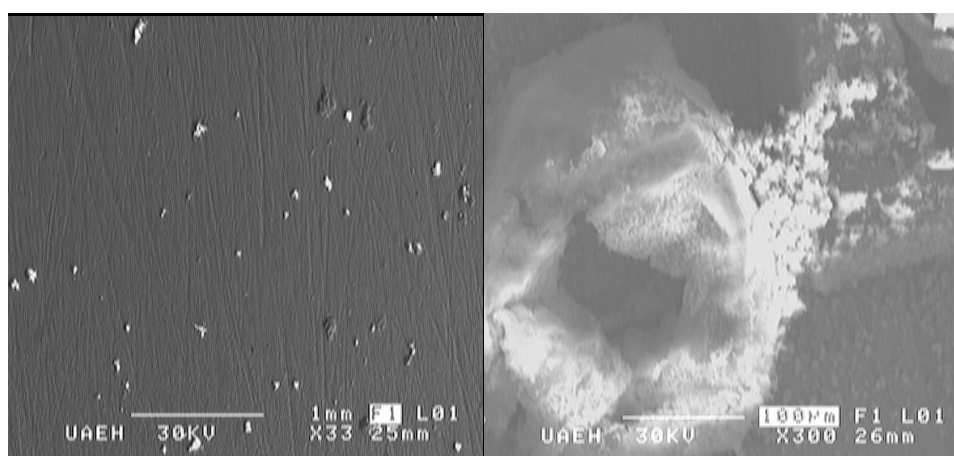


Figura 4. Microscopía de la placa de Titanio Ti a magnificaciones de 33X y 300X.

Tabla 2. Análisis de energía de emisión de los elementos depositados sobre el sustrato de titanio y acero inoxidable A304 a una magnificación de 1000X.

K. Ratio (calc)	% Elemental (m/m) Sobre Titanio	% Elemental (m/m) Sobre Acero Inoxidable A304
Ir _L	1.10	1.11
WO _{3-L}	1.22	0.00
TiO _{2-K}	94.30	0.11
Fe ₂ O _{3-K}	2.75	69.55
CO _{2-K}	0.61	1.53
Cl _K	0.02	8.50
Cr ₂ O _{3-K}	0.00	19.20
Total	100.00	100.00

La tabla 2 indica que el contenido de iridio presente sobre el sustrato de titanio es de 1.10 % y 94.30% de Ti, y para el sustrato de acero inoxidable A304 un 1.11 % de Ir. Aunque el contenido presente de iridio es muy cercano, la adsorción y distribución de iridio sobre el acero inoxidable es mayor como se aprecia en las figuras 3 y 4.

Se realizó el análisis gravimétrico del proceso de electrodeposición el cual considera la diferencia de masa de las placas, antes y después del proceso de electrodeposición. La diferencia de peso proporciona la masa de iridio presente el sustrato. El depósito sobre acero inoxidable fue de 1 mg de Ir, lo que corresponde a un rendimiento de recuperación en forma metálica de 43.10 %. Es importante mencionar no fue posible obtener una diferencia de peso sobre el sustrato de titanio debido a la sensibilidad de la balanza analítica, sin embargo, si presento gránulos de depósito los cuales se muestran y se consideran en la microscopía y EDS.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas electroquímicas se muestran como una alternativa viable para la recuperación de metales en su forma iónica y metálica. El análisis electroquímico de los materiales postconsumidos permitió definir las condiciones de formación de iridio en forma iónica y metálica.

Se recuperó hasta 36.001 ppm de iridio en forma iónica aplicando una densidad de corriente de $3.5 \times 10^{-1} \text{ mAcm}^{-2}$ durante 7200 segundos en HCl 2M y se recuperó 43.10% de iridio en forma metálica al aplica una corriente de $-4.7 \times 10^{-2} \text{ A}$ durante 7200 segundos la solución M7 con 3.666 ppm de iridio.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Wen-Ding Huang, Hung Cao, Sanchali Deb, Mu Chiao, J.C. Chiao (2011) A flexible pH sensor based on the iridium oxide sensing film, *Sensors and Actuators A*, 169; 1– 11
- [2] T. M. Silva, A. M. P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Walls, M. Da Cunha Belo (1998) “Electronic structure of iridium oxide films formed in neutral phosphate buffer solution” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 441; 5-12
- [3] Ingrid Anne Lervik, Mikhail Tsympkin, Lars-Erik Owe, Svein Sunde (2010) “Electronic structure vs. electrocatalytic activity of iridium oxide” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 645; 135–142
- [4] Michael, W.G. (2007). "Platinum-Group Metals." U.S. Geological Survey.
- [5] Hunt L. B. (1969). "Availability of the Platinum Metals." *Platinum Metals Rev*, 4: 126-138
- [6] Z. B. Bao, H. Murakami, Y. Yamabe-Mitarai (2011). “Effects of thermal exposure on Ir-based alloys with and without Pt coating” *Corrosion Science*, 53, 1224– 1229
- [7] Stéphane Fierro, Agnieszka Kapałka, Olivier Frey, Milena Koudelka, Christos Comninellis, (2010). “Microelectrode-array of IrO₂ prepared by thermal treatment of pure Ir” *Electrochemistry Communications*, 12, 587–591
- [8] George M. W. (2008). “Platinum-group metals” U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries (*USGS Mineral Resources Program*).
- [9] Sixto Sael Serrano López, Víctor Esteban Reyes-Cruz, Clara Hilda Rios-Reyes and María Aurora Veloz Rodríguez, (2014) “Thermodynamic study of Iridium in HCl: The effect of concentration” *Advanced Materials Research*. 976 doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.976.179

- [10] S.S. Serrano López, V. E. Reyes Cruz, M. A. Veloz Rodríguez, g. Urbano Reyes (2016) “Evaluación de la lixiviación de iridio por técnicas electroquímicas” Memorias del XXXI congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica ISSN 2448-6191

V.4- OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE Cu, Ni y Sn CONTENIDOS EN E-WASTE

Carmen Cortés ^a, V. E. Reyes Cruz ^a, M. A. Veloz Rodríguez ^a, J.A. Cobos Murcia ^{a,b}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
reyescruz16@yahoo.com.mx

^b Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Del. Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940
catseven78@hotmail.com

* Autor de correspondencia: reyescruz16@yahoo.com.mx

RESUMEN

Se categoriza con el nombre de E-waste a todos los productos eléctricos y electrónicos que constituyen un desecho, al haber llegado al final de su vida útil. La fracción metálica de estos residuos representa una gran alternativa para la recuperación de metales valiosos entre los que se encuentran Cu, Ni y Sn. Las propiedades de los metales antes mencionados, los ubican dentro de una ventana de electro actividad muy alta en medios ácidos; por lo que pueden ser recuperados en sistemas electrolíticos de baja concentración bajo el efecto de un campo eléctrico. Es fundamental elucidar los intervalos de potencial de oxidación, como comportamiento característico de los metales, ya que las contribuciones energéticas de acuerdo a la concentración en la que se encuentren presentes modifican la cinética de su transformación. Es importante mencionar que dentro de las etapas de recuperación metálica selectiva de los sistemas como E-waste, es necesario realizarla en dos etapas principalmente: lixiviación y depósito. En el presente trabajo se evalúa la respuesta anódica de los metales de Cu, Ni y Sn contenidos en un electrodo compactado de E-waste con ácido nítrico al 10% como agente oxidante. Los resultados indican que para lograr la lixiviación de Ni y Sn con la menor interferencia de Cu, es necesario imponer potenciales por arriba de 1.0V vs SCE.

Palabras Clave: E-waste, Cobre, Níquel, Estaño, electrolixiviación.

ABSTRACT

It is categorized by the name of E-waste to all electrical and electronic products that are waste, because they have reached the end of its useful life. The metal fraction of the waste represents a great alternative for the recovery of valuable metals found among Cu, Ni and Sn. The properties of the above metals, locate them in a high electro activity window in acid media, so they can be recovered in low concentration electrolyte systems under the effect of an electric field. Is critical to elucidate the oxidation potential intervals as characteristic behavior of these metals, because the energy contributions according to the concentration at which they are present modify the kinetics of their transformation. It is noteworthy that in the steps of selective metal recovery systems like E-waste, is necessary to be perform mainly in two stages: leaching and deposits. This work presents the anodic response metals Cu, Ni and Sn contained in a compacted electrode of E-waste with 10% of nitric acid as an oxidizing

agent. The results indicate that to achieve leaching and Sn, Ni with the least interference of Cu it is necessary to impose potentials above 1.0V vs SCE.

Keywords: E-waste, Copper, Nickel, Tin, electroleaching.

1. INTRODUCCIÓN

Los desechos eléctricos y electrónicos, están constituidos por metales, plásticos y otras sustancias. Por ejemplo, un teléfono móvil puede contener 40 de los elementos de la tabla periódica incluyendo cobre (Cu), (Sn) y (Ni). La fracción metálica representa el 23% del peso de un teléfono, donde la mayor parte es cobre, mientras que el restante 77% se compone de plásticos y materiales cerámicos.

Si se considera la cantidad de teléfonos que se producen anualmente, se puede notar que los e-waste son una importante fuente de recuperación de metales valiosos. En la tabla 1 se muestran las principales aplicaciones de Cu, Sn. El Ni por su parte, no se tiene cuantificado, por lo general se encuentra acompañado de metales como: cobalto y cobre [1].

Tabla 1. Metales encontrados en los e-waste, de acuerdo a la demanda de 2012.

Metal	Producción t/y	Demanda para e-waste t/y	Principal aplicación
Cu	15 000 000	4 500 000	Cables, alambres, conectores
Sn	275 000	90 000	Soldaduras

La problemática de la recuperación de metales a partir de e-waste se ha realizado desde dos enfoques principalmente: la oxidación química y el depósito. Los agentes oxidantes empujados por diversos autores, van desde cianuros, tiosulfatos, FeCl_3 , agua supercrítica, agua regia hasta ácidos corrosivos de alta concentración como ácido sulfúrico. Sin embargo, es preciso emplear agentes oxidantes de baja concentración que permitan hacer más sustentable el proceso de oxidación selectiva [2].

Las técnicas de oxidación electroquímica, son una herramienta muy útil en sistemas multielementales como los de e-waste. En estas técnicas es necesario, encontrar la ventana de electroactividad que permita lograr la recuperación de los metales de interés. En el presente trabajo, se aborda esta problemática realizando un estudio voltamperométrico y cronoamperométrico de oxidación de las especies de Cu, Ni y Sn en un medio electrolítico de HNO_3 2.1M.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se empleó una celda típica de tres electrodos, en la cual el electrodo de trabajo consistió de una briqueta (compactado rectangular de 10g de polvo metálico comprimido a 25Ton, con dimensiones de 3x1.2x0.5 cm) y un contraelectrodo de titanio. Los potenciales encontrados en este trabajo serán reportados con respecto al electrodo de calomel (SCE).

Se efectuaron voltamperometrías lineales en dirección anódica desde 0.1 a 1.3V vs SCE, con una velocidad de 25mV/s. De igual manera, se realizaron cronoamperometrías imponiendo potenciales de 0.1V hasta 1.3V vs SCE en tiempos de electrólisis de 600s.

Todas las pruebas fueron realizadas en un potenciostato/galvanostato Princeton Applied Research con una interfaz del software Power Suite 5.0. Las soluciones obtenidas fueron caracterizadas mediante plasma acoplado inductivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se ilustra el compactado metálico proveniente de los E-waste (briqueta) que fue utilizado como electrodo de trabajo. Se puede apreciar que en el compactado se tiene una distribución no homogénea de los diferentes metales presentes. Es importante mencionar que la presentación briqueta es una de las cuatro formas en que la empresa Corporación de Valores Reciclados S.A. de C.V. comercializa este producto a nivel internacional.

Antes de iniciar los estudios electroquímicos es necesario caracterizar mediante una técnica analítica precisa como Plasma acoplado inductivamente, el contenido de metales presentes en el polvo de E-waste.



Figura 1. Briqueta de 10g de E-waste compactado a 25Ton.

En la Tabla 2 se presentan las concentraciones promedio del polvo de E-waste contenido en un 1g. En ella se puede apreciar, que el elemento mayoritario es Cu con un 98.6% seguido de Ni y Sn con un 0.9 y 0.5%. Estos metales por su demanda en electrónica [1], representan un recurso valioso susceptible de ser recuperado selectivamente.

Tabla 2. Concentraciones de polvo metálico de E-waste obtenidas mediante ICP.

Elemento	ppm	%
Cu	18324	98.6
Ni	168.82	0.9
Sn	99.66	0.5

El comportamiento de los metales bajo el efecto del campo eléctrico está condicionado por i) la concentración de los metales presentes en el sistema, ii) el medio electrolítico utilizado y iii) la naturaleza de la superficie electroactiva. Con el fin de determinar los intervalos de potencial donde se

llevan a cabo los procesos de oxidación, de acuerdo a las condiciones específicas del sistema se llevan a cabo estudios voltamperométricos.

La figura 2, muestra las voltamperometrías lineales en sentido anódico que se realizaron a la briqueta de E-waste. En ella se puede observar que al incrementar el potencial, la corriente anódica aumenta progresivamente hasta 1.0V vs SCE, debido a la oxidación de los metales presentes en la briqueta. Sin embargo, después de este potencial, se tiene un aumento irregular de la corriente anódica. Este comportamiento en la corriente anódica es típico de interacciones galvánicas en sistemas multielementales. Al llegar a 1.3V vs SCE, se ve un aumento importante de la corriente anódica debido a la contribución de la reacción de evolución de oxígeno, que es muy abundante. Para acotar el intervalo de oxidación de los metales de interés (Cu, Ni y Sn) es necesario aplicar potenciales de 0.2 a 1.17 V vs SCE a tiempos de electrolisis 600 s.

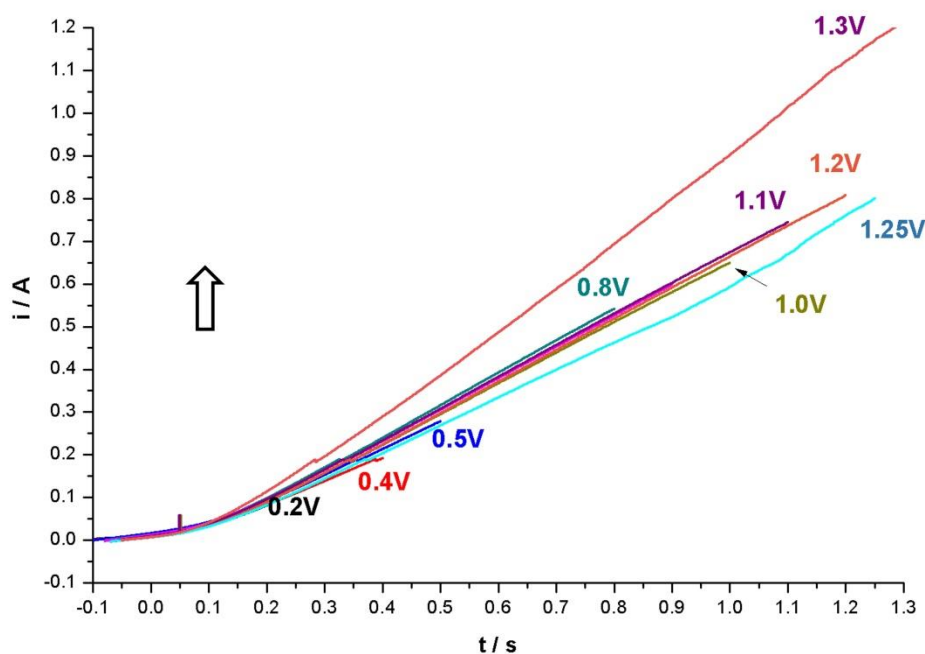


Figura 2. Voltamperometrías lineales en sentido anódico a 25mV/s de la briqueta de E-waste, empleando HNO_3 2.1M de 0.2V a 1.3V vs SCE.

La figura 3 muestra las cronoamperometrias de oxidación efectuadas a la briqueta de E-waste, con tiempos de electrolisis de 600s. Se puede observar que de la misma forma que en las voltamperometrías lineales, al incrementar el potencial hacia valores más positivos, la corriente anódica aumenta uniformemente hasta 0.8V vs SCE. Sin embargo, a partir de 0.9V y hasta 1.17V vs SCE la tendencia del aumento de corriente anódica es irregular. Este comportamiento confirma lo observado en las pruebas anteriores, estableciendo una zona de potencial donde comienzan las interacciones galvánicas de los metales presentes, además de la reacción de evolución de oxígeno que se intensifica, ya que aparece en 0.7V vs SCE.

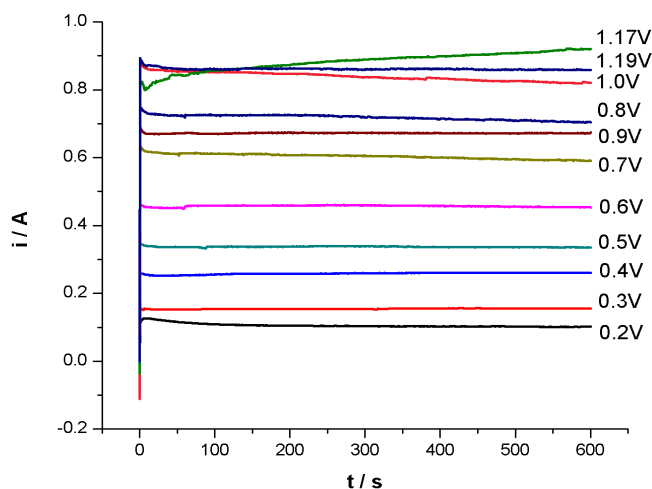


Figura 3. Cronoamperometrias de oxidación de la briqueta de E-waste, empleando HNO_3 2.1M imponiendo 0.2V a 1.17V vs SCE, en tiempos de electrolisis de 600s.

Es preciso, cuantificar los metales en solución con el fin de evaluar el efecto del campo eléctrico y el agente oxidante. En la figura 4 se muestran las concentraciones obtenidas mediante ICP de las oxidaciones realizadas en cada potencial. Se puede observar, que las concentraciones de los tres metales Cu, Ni y Sn conservan una tendencia al aumento, hasta que alcanzan un máximo en 1V vs SCE. Después de este potencial la concentración disminuye considerablemente con una tendencia a estabilizarse en potenciales 1.1V a 1.2V vs SCE. Esta fluctuación en las concentraciones indica que aunque la oxidación de Ni y Sn disminuye, es aún menor la oxidación de Cu. Por lo que para lograr la recuperación selectiva de Ni y Sn (con la menor inferencia de cobre) es necesario imponer un potencial por encima de 1.1 V. Además confirma el comportamiento observado en las cronoamperometrias y voltamperometrias con respecto a la aparición de una zona de potencial donde se tiene la predominancia de interacciones galvánicas.

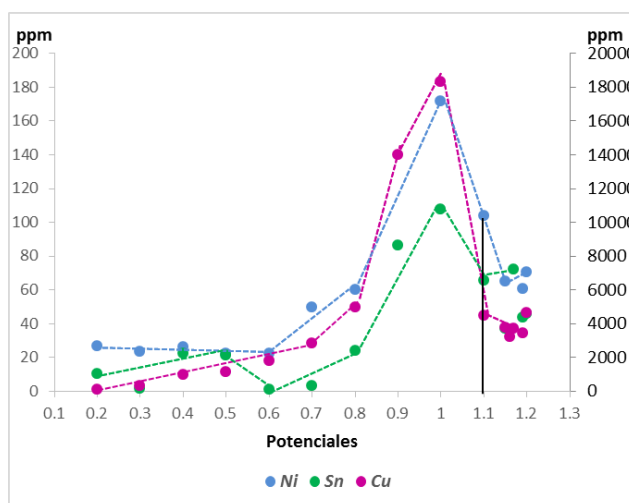


Figura 4. Concentraciones obtenidas mediante ICP de las cronoamperometrias efectuadas a la briqueta de E-waste.

4. CONCLUSIONES

Se puede concluir que en un sistema multielemental de E-waste, es necesario imponer potenciales por encima de 1.0V para lograr la oxidación de Ni y Sn con la menor interferencia de Cu en un medio electrolítico del 10% de HNO₃. Además en un sistema multielemental el comportamiento de la oxidación está sujeto a las interacciones galvánicas de los metales presentes en los E-waste.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. Schluep and co., M. (Julio de 2009). Recycling from e-waste to resources STEP program.
- [2]. Jadhov, U. (2012). Recovery of precious metals from industrial waste. *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering* , 4 (2), 159-167.

V.5- ESTUDIO ELECTROQUÍMICO PRELIMINAR PARA LA OBTENCIÓN DE α -ALÚMINA A PARTIR DE CHATARRA DE ALUMINIO

J. C. García-Mayorga^{a*}, G. Urbano Reyes^a, M. A. Veloz Rodríguez^a, V. E. Reyes-Cruz^a, J. A. Cobos-Murcia, J. Hernández Ávila^a

^aUniversidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

^bConsejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP 03940, México

*Autor de correspondencia: carlos931029@gmail.com

RESUMEN

La alfa-alúmina es un óxido de aluminio ($\alpha - Al_2O_3$) y es una cerámica avanzada termodinámicamente estable con altos valores de dureza, resistencia al desgaste y tiene una elevada estabilidad a altas temperaturas. En este trabajo se presenta un estudio electroquímico preliminar para la obtención de α -alúmina utilizando diferentes materiales como electrodos de trabajo (plata, titanio, aluminio, tungsteno y carbón vítreo) y partiendo de chatarra de aluminio como materia prima. En este estudio fue posible obtener un electrolito con iones Al^{3+} a partir de chatarra de aluminio disuelto en una solución 2.8 M de $NaOH$ en forma de $Al_2(SO_4)_3$. Los resultados voltamperométricos permitieron observar la respuesta electroactiva, limitada por la reacción de evolución de hidrógeno en los diferentes electrodos de trabajo, identificando algunos procesos de reducción y oxidación principalmente en el electrodo de aluminio. Mediante el estudio cronoamperométrico y el uso de un electrodo de aluminio como electrodo de trabajo se consiguió obtener un depósito con una tonalidad blanca y una morfología que va de irregular a esférica, indicando la presencia de óxido de aluminio de acuerdo con la literatura. En contraste, en los electrodos de tungsteno, titanio, carbón vítreo y plata no se obtuvo ningún depósito.

Palabras Clave: α -alúmina, reciclado de aluminio, residuos, chatarra de aluminio, electroreducción.

ABSTRACT

Alpha alumina is an aluminum oxide ($\alpha - Al_2O_3$) and an advanced ceramic, thermodynamically stable with high hardness values, wear resistance and has high stability at high temperatures. This paper presents a preliminary electrochemical study to obtain α -alumina using different materials as working electrodes (silver, titanium, aluminum, tungsten and glassy carbon) and from aluminum scrap as raw material. In this study was possible to obtain an electrolyte with Al^{3+} ions from scrap aluminum dissolved in a 2.8 M $NaOH$ solution, as $Al_2(SO_4)_3$. Voltammetric results allowed observing the electroactivity response, limited by the reaction of hydrogen evolution in the different working electrodes, identifying some mainly reduction processes and oxidation in the aluminum electrode. Through of chronoamperometric study and aluminum electrode as working electrode, was achieved to

obtain a deposit with a white hue and morphology ranging from spherical to irregular, indicating the presence of aluminum oxide, according to the literature. In contrast, in the electrodes of tungsten, titanium, glassy carbon and silver, no deposit was obtained.

Keywords: α -alumina, aluminum recycling, waste, aluminium scrap, electrowinning of aluminium.

1. INTRODUCCIÓN

La alúmina (Al_2O_3) u óxido de aluminio formado en la naturaleza, se presenta en distintos minerales tales como: corindón (Al_2O_3), diáspora ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), gibbsita ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$), y más comúnmente como la bauxita, que es una forma impura de la gibbsita [1]. Dentro de estas fases de la alúmina, el corindón conocido también como α -alúmina, es considerada una cerámica avanzada debido a su amplio campo de aplicación tanto tecnológico como industrial. Esta se caracteriza por ser termodinámicamente estable con una alta dureza, resistencia al desgaste y sobre todo por tener una elevada estabilidad a altas temperaturas [2]. Además, se considera que es altamente cristalina con grandes volúmenes de microporos y macroporos en su preparación [3]. Entre sus principales usos está el empaquetamiento electrónico, cerámica resistente a la corrosión, cerámica traslúcida, catálisis, sensores, aislantes y hablando más generalmente en los campos de materiales biomédicos, fines militares y de la electrónica [1-4].

Se han reportado distintos métodos para la síntesis de la α -alúmina, entre los que se encuentran:

- ✓ Síntesis hidrotermal partiendo de hidróxido de aluminio ($\gamma - Al(OH)_3$) en condiciones ácidas o alcalinas, con presiones de trabajo de 6.9 a 14.5 Mpa y temperaturas que van desde entre 380 y 435 °C y los 900 y 1200°C. Se favorece su síntesis con la presencia de “semillas” de α -alúmina o $[Al(C_2O_4)_x(OH)_y]$, donde el rango de tamaño de partícula obtenido se encuentra entre los 100 nm y las 40 μm [5, 6].
- ✓ Síntesis por combustión, donde se emplea nitrato de aluminio de grado reactivo $[Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ y urea $[(NH_2)_2CO]$. La temperatura de síntesis reportada es de 500 °C y el producto obtenido es recocido en un intervalo de temperaturas de 600 a 1000 °C. El tamaño de partícula obtenido es de aproximadamente 500 nm [7].
- ✓ Deposición química en fase vapor (CVD), donde la $\alpha - Al_2O_3$ es producida por reacción a altas temperaturas (750 a 900 °C) del $AlCl_3$ vaporizado y vapor de agua. El resultado es una mezcla de polvos de γ y α - alúmina con un tamaño de partícula de 50 nm. Para incrementar el contenido de fase α , el polvo se trata térmicamente a temperaturas superiores a los 1200 °C [8].
- ✓ Precipitación a bajas temperaturas en el que se usa la técnica de “siembra”. En este método se emplea nitrato de aluminio nona-hidratado $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ y urea, empleando dos tipos de partículas de α -alúmina como semillas cristalinas, nano-alúmina con un tamaño de 150 nm y micro-alúmina de 35 a 50 μm . Las temperaturas de síntesis reportadas son de 80 °C para la reacción y un recocido que va desde 500 hasta los 900 °C para la completa transición de γ -alúmina a α -alúmina [9].
- ✓ Hidrólisis por dos pasos e hidrólisis doble catión-anión inversa. Estos métodos emplean como reactivos $Al(OC_3H_7)_3$, $C_6H_{12}O_6$ y polivinilpirrolidona y $NaAlO_2$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ y $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Los resultados obtenidos confirman la obtención de nanopartículas con un tamaño menor a los 50 nm y la obtención de plaquetas cúbicas con un espesor de

aproximadamente 20 nm. Las temperaturas reportadas van desde los 550 °C hasta los 1300 °C [10, 11].

- ✓ Se ha reportado también un método que utiliza latas de aluminio de desecho, en él se emplea una solución ácida 5 M de HCl para disolver las latas. Posteriormente se preparó el precursor de alúmina añadiendo gota a gota la solución ácida con una bureta en un polímero 50 vol% lineal (bisfenol-A-epichloridrine) solución disuelta en etanol. Este material es precipitado con hexametilentetramina y tratado térmicamente en un rango de temperaturas que van desde los 400 a los 1400 °C [12].

Generalmente estos métodos emplean altas temperaturas, procedimientos complejos y una gran variedad de reactivos químicos relativamente costosos.

Técnicas de electrosíntesis emergentes como electrogeneración de base, oxidación anódica, y la síntesis de CA (corriente alterna) proporcionan rutas alternativas sencillas y de bajo costo a la síntesis de películas delgadas y recubrimientos cerámicos, materiales en partículas nanométricas, y fases metaestables [13].

En estudios recientes se ha investigado la obtención de plantillas nanoporosas de alúmina mediante el método novedoso de anodizado del aluminio vía electroquímica [14]. Se estudia sistemáticamente la influencia del control ejercido sobre los distintos parámetros que intervienen en el proceso de síntesis, como el voltaje aplicado, temperatura de anodizado y la composición del medio ácido electrolítico, sobre sus características de porosidad, tamaño de poro, ordenamiento de este compuesto.

En este trabajo se presenta un estudio electroquímico preliminar con el propósito de obtener α -alúmina, utilizando diferentes materiales como electrodos de trabajo (plata, titanio, aluminio, tungsteno y carbón vítreo) y utilizando una solución de aluminio preparada a partir de chatarra de aluminio como materia prima.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Solución de aluminio

Para preparar la solución de aluminio se utilizaron latas de desecho que fueron cortadas de manera que solo se utilizara el cuerpo de la lata, debido a que contiene cantidades de impurezas menores (magnesio, manganeso, hierro y cobre). Posteriormente se eliminó completamente la película o pintura en ambos lados sobre la superficie de la lámina, mediante un proceso manual y jabón. El tamaño de la lámina se redujo recortando las piezas de las latas a un tamaño aproximado de 0.4 cm por lado, con el fin de aumentar el área superficial para su fácil disolución. Se pesa un gramo de la lámina recortada y se le agrega 25 mL de una solución preparada 2.8 M de NaOH. Esto debido a que las soluciones alcalinas o bases fuertes (que contienen iones OH^-) atacan la capa de óxido de aluminio formada en la superficie de manera natural y entonces es posible atacar el metal. Una vez que la lámina de aluminio se disolvió completamente bajo agitación, la solución resultante se filtró para eliminar la fracción insoluble.

Posteriormente, a dicha solución se le adicionó 25 mL 6 M de H_2SO_4 con la finalidad formar un precipitado blanco insoluble en agua de $Al(OH)_3$; además de neutralizar el exceso de NaOH. Se eliminó la fracción soluble por decantación y se enjuaga el precipitado con 25 ml de agua desionizada. Al precipitado se le añadieron 25 ml de agua desionizada y 15 mL de una solución 6 M de H_2SO_4 , calentando en una parrilla eléctrica a 60°C y bajo agitación. El resultado fue una solución de

$Al_2(SO_4)_3$, el cual es un compuesto iónico soluble en agua que se utilizará para el estudio voltamperométrico. A esta solución resultante se le determinó la composición química para identificar la presencia de Al, esto por la técnica de acoplamiento inductivo de plasma (ICP) obteniendo una concentración aproximada de 9285 ppm o mg/L.

2.2 Celda electroquímica

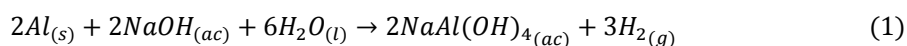
Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos con capacidad de 100 ml. Se utilizó una malla de Ti recubierta con Ru como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. Los valores de potencial fueron reportados con respecto al electrodo de calomel (SCE). Para los electrodos de trabajo se utilizaron algunos materiales como tungsteno, plata, titanio, carbón vítreo y aluminio. Se renovó su superficie antes de cada experimento puliendo con papel lija (1400 #) y paño; posteriormente enjuagando con acetona y agua desionizada.

Como electrolito se utiliza la solución preparada con chatarra de aluminio a pH 4.35 que se ajusta con NaOH, preparado con agua desionizada ($15,2 \text{ cm m}\Omega^{-1}$ de la resistencia específica) y reactivos de grado analítico. No fue necesario el burbujeo de la solución con nitrógeno o argón para desplazar el oxígeno disuelto, debido a que se pretende tener el óxido de aluminio (Al_2O_3) con la deducción del oxígeno disuelto o con reducción del agua. Para el estudio electroquímico se aplicó la técnica de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, utilizando un potencióstato de la marca PAR modelo 263A. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo agitación. Los voltamperogramas se iniciaron a partir del potencial de 0.0 V con una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} a diferentes potenciales de inversión negativa.

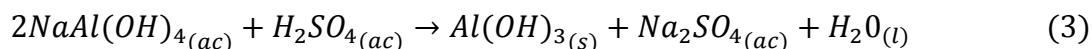
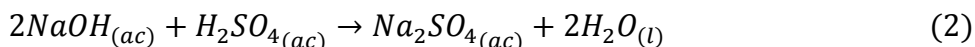
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación de la solución

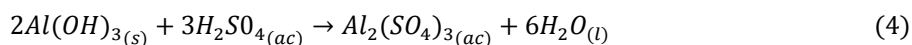
La solución de aluminio se preparó pesando 1 gr de chatarra de aluminio, previamente cortada y limpia (sin cubrimiento de pintura o laca). La disolución se realizó con una solución de 25 ml de NaOH a una concentración 2.8 molar en agitación, según la siguiente reacción:



Debido a que la reacción es exotérmica, durante la disolución se alcanza aproximadamente una temperatura de 80 °C. Una vez que la solución alcanza la temperatura ambiente, se agrega una solución de H_2SO_4 8 M para neutralizar el exceso de hidróxido. Además el H_2SO_4 también convierte al ion $Al(OH)_4^-$ en $Al(OH)_3$ que es insoluble en agua, por lo que precipita:



El precipitado se decantó y se lavó con el fin de retirar las impurezas y residuos de sulfato de sodio. Posterior a esto, se agregaron 25 ml de agua y se aplicó temperatura hasta los 60 °C bajo agitación, agregando aproximadamente 15 ml 6 M de H_2SO_4 , disolviendo completamente el precipitado de acuerdo con la siguiente reacción:



Una vez que se obtiene la solución de aluminio que se utilizará como electrolito de trabajo en el estudio electroquímico y debido a que éste presenta un pH muy bajo (cerca a cero), se ajusta a pH 4 para facilitar el depósito de aluminio, agregando pequeñas cantidades de $NaOH$.

3.2 Estudio voltamperométrico

Para lograr la síntesis de alfa alúmina primero se propuso generar el depósito de aluminio y su posterior oxidación, a partir de la solución preparada como electrolito. Está reportado en la literatura que la limitación para conseguir depósitos metálicos de aluminio en soluciones acuosas, es debido a que el aluminio tiene una fuerte afinidad al oxígeno y su potencial de reducción generalmente es muy negativo (-1.67), posterior a la reducción de hidrógeno [15]. Por lo tanto, para identificar el proceso de reducción de aluminio se realizaron algunas voltamperometrías empleando electrodos de titanio, tungsteno, aluminio, carbón vítreo y plata ya que cambiando el material cambia la respuesta del electrolito. Se consideró el potencial estándar de reducción del aluminio (-1.68 V) para establecer algunos potenciales de estudio. La Figura 1 muestra las respuestas voltamperométricas con los diferentes electrodos en la solución preparada de aluminio. Los voltamperogramas se iniciaron a partir de un potencial de 0.0 V en dirección catódica a diferentes potenciales de inversión negativa y un potencial de inversión positivo de 1.0 V, finalizando posteriormente en 0.0 V para cerrar el ciclo.

Como se muestra en la figura 1 (A, B, C, D), cuando el barrido de potencial inicia en dirección negativa, se observaron valores de corriente cercanos a cero en un amplio intervalo de potencial, hasta donde comienza a descender la corriente debido al proceso de reducción del medio y la consecuente evolución de H_2 . Sin embargo, los electrodos mostraron diferentes potenciales para el inicio de este proceso, como se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Potenciales negativos del inicio de la reducción del medio obtenidos en los diferentes electrodos de trabajo en una solución de $Al_2(SO_4)_3$ a pH de 4.35.

Electrodo	Potencial de reducción (V)
Titanio	-1.20
Tungsteno	-0.75
Carbón Vítreo	-1.05
Aluminio	-1.48
Plata	-0.90

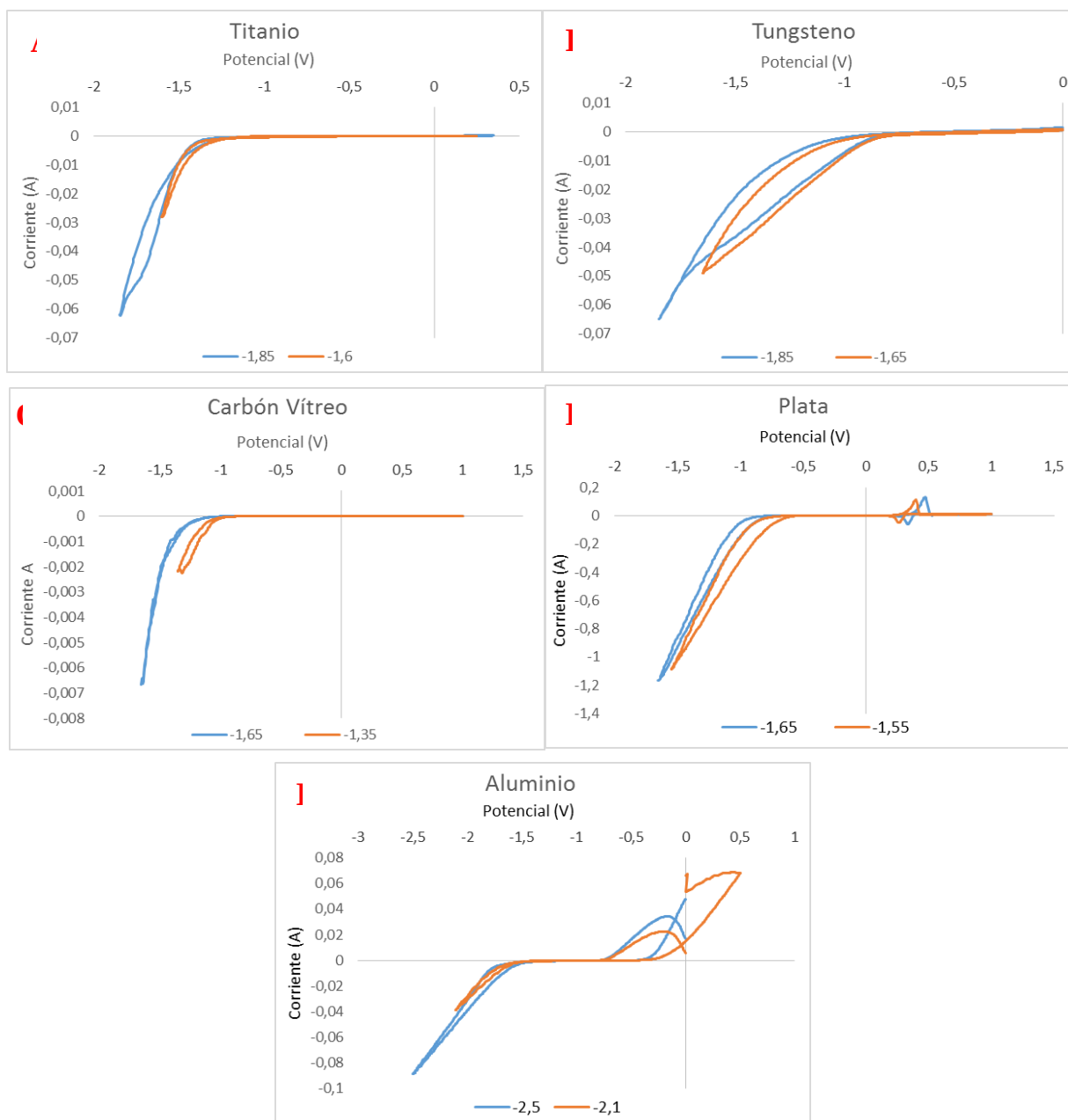


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en dirección negativa sobre los electrodos de: A) Titanio, B) Tungsteno, C) Carbón Vítreo, D) Plata y E) Aluminio a una velocidad de barrido de 10 mV/s. Estos estudios se realizaron con un electrolito de $Al_2(SO_4)_3$ a un pH de 4.35 y una concentración de iones de aluminio de 9.285 mg/L.

Al invertir la dirección del barrido, se pudo observar que una vez que la corriente toma nuevamente valores cercanos a cero, no se presenta ningún proceso de oxidación o reducción en todos los valores de potenciales positivos. Sin embargo, en el electrodo de plata fue diferente (Figura 1D), ya que en este se observó un proceso de oxidación y posteriormente un proceso de reducción al invertir el barrido en los potenciales positivos. Este proceso fue asociado a una respuesta de la reacción electroquímica del electrodo de plata en presencia de los iones sulfato presentes en el medio. Esto se corroboró con un

estudio donde no está presente el aluminio en el electrolito soporte (blanco), como se muestra en la Figura 2. Además, derivado de esta reacción se produjo un compuesto blanco sobre la superficie del electrodo que corresponde al Ag_2SO_4 , que se formó en ambos medios, con presencia y sin presencia de Al^{3+} .

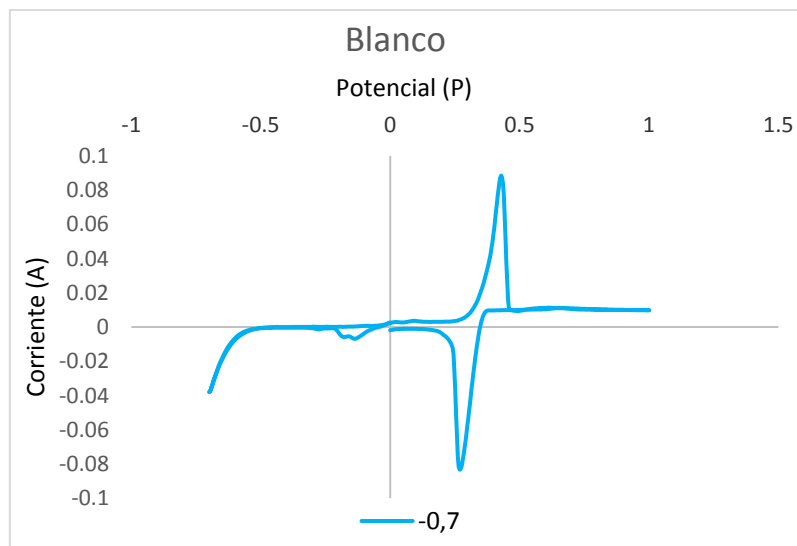


Figura 2. Voltamperograma cíclico en dirección negativa obtenido sobre un electrodo de plata a una velocidad de barrido de 10 mV/S, en una solución de H_2SO_4 6 M a pH de 4.35.

En contraste, en el electrodo de aluminio (Figura 1E) la corriente positiva se incrementó al iniciar el barrido hacia la dirección negativa, mostrando un proceso de oxidación asociado a la oxidación de la superficie del electrodo. Este hecho es muy probable, debido a que la superficie del electrodo quedó expuesta con aluminio metálico después de haber eliminado la capa superficial de Al_2O_3 durante el pulido para la preparación del electrodo. Posteriormente la corriente adquiere valores cercanos a cero en un amplio intervalo de potencial, hasta donde comienza a observarse el inicio del proceso de reducción. Cabe señalar que el electrodo de aluminio es el que presentó un potencial más negativo para el inicio del proceso de reducción y la evolución de H_2 (ver Tabla 1). Al invertir la dirección del barrido hacia potenciales positivos se observó un incremento de la corriente positiva en aproximadamente -0.28 V mostrando nuevamente un proceso de oxidación, pero desplazado hacia potenciales más positivos con respecto al observado al inicio del barrido. Este comportamiento se atribuyó a una especie depositada sobre el electrodo, aunque también podría indicar la contribución de la oxidación de la superficie del electrodo. Con el fin de corroborar esta hipótesis se realizó un estudio cronoamperométrico imponiendo diferentes potenciales de reducción sobre electrodos de aluminio, durante tiempos prolongados, para determinar si existe la presencia de algún depósito.

3.3 Estudio cronoamperométrico

Las cronoamperometrías se realizaron imponiendo potenciales de reducción de entre 2.0 V y 2.5 V vs SCE durante 2,400 segundos. La figura 3 muestra los resultados obtenidos, donde se observa que el comportamiento de la corriente es muy estable. Además, se observó que al emplear valores del

potencial impuesto menos negativos, la corriente registrada también disminuye, a excepción de aquella correspondiente al potencial de -2.1 V.

En este análisis, también se recuperaron los electrodos de trabajo para identificar si se presentaba algún depósito. Como se muestra en la figura 4, los resultados fueron satisfactorios debido a que se pudo observar un depósito sobre la superficie de los electrodos. Al comparar estos resultados contra los depósitos obtenidos sobre los electrodos, uno de los mejores depósitos visibles es el del potencial impuesto a -2.1 V (Figura 4E), debido a que se observó aparentemente una mayor cantidad de depósito.

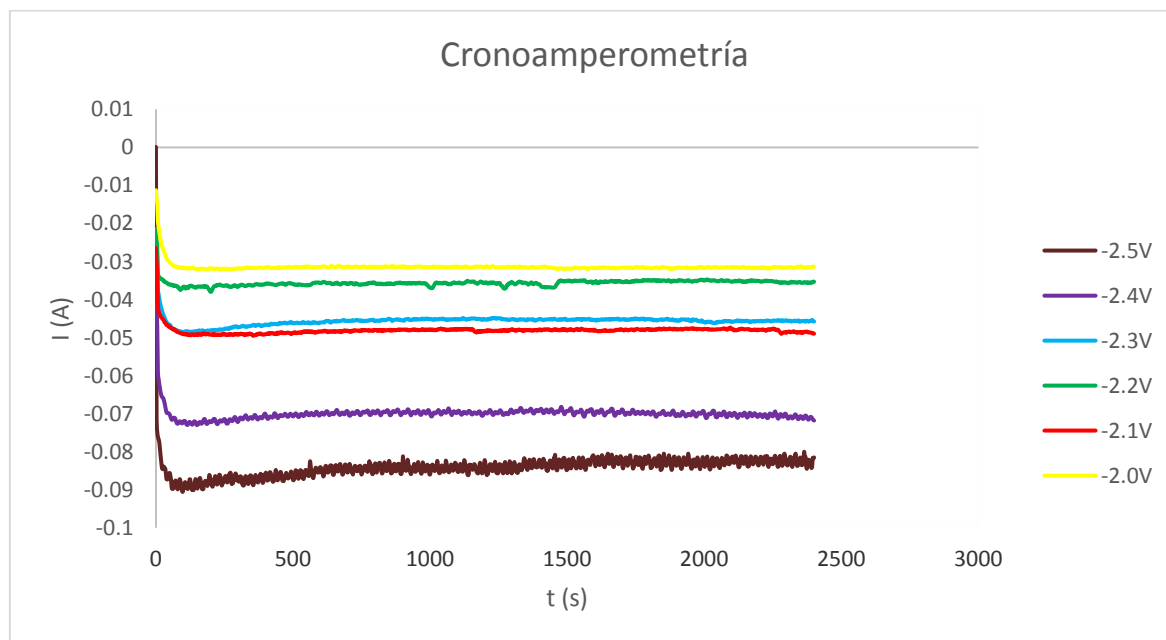
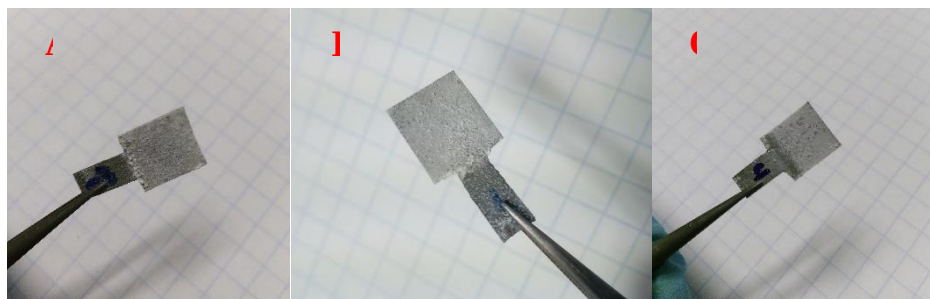


Figura 3. Cronoamperogramas obtenidos sobre un electrodo de aluminio a diferentes potenciales de reducción, solución de $Al_2(SO_4)_3$ a pH de 4.35.

Como se pudo corroborar en este estudio, los potenciales por encima de los - 2.0 V generan depósitos sobre el electrodo. Cabe mencionar que este mismo estudio se aplicó en los otros electrodos de trabajo (titanio, tungsteno, carbón vítreo y plata) en dichos potenciales, donde no se observó la presencia de algún depósito (los resultados no se muestran en este trabajo). Dichos depósitos obtenidos en los electrodos de aluminio presentaron una tonalidad blanca con una morfología irregular a esférica a simple vista, lo cual pudiera indicar la presencia de un óxido de aluminio de acuerdo con la bibliografía [16].



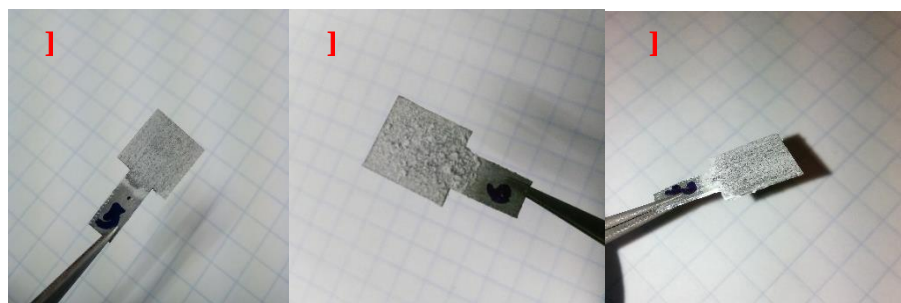
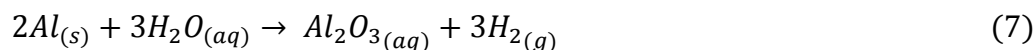


Figura 4. Imágenes de los depósitos obtenidos sobre electrodos de aluminio a distintos potenciales reductivos: A) 2.5 V, B) 2.4 V, C) 2.3 V, D) 2.2 V, E) 2.1 V y F) 2.0 V

El supuesto de haber obtenido un óxido de aluminio (Al_2O_3) está respaldado por el hecho de que el aluminio forma también compuestos covalentes, a pesar de su elevada energía de ionización; así como su relación carga/radio (Al^{3+}) comparada con otros cationes. El potencial de reducción teórico para obtener aluminio metálico (Al^{3+}/Al^0) es -1.676 V; sin embargo, debido al tipo de medio acuoso presente se espera que se oxide fácilmente. Esto debido a que el aluminio metálico depositado (reacción 5) reaccionará inmediatamente con el oxígeno disuelto o con el agua del medio electrolítico (reacción 6 y 7, respectivamente) [17]. Este proceso parece ocurrir, debido a que cuando la superficie del electrodo se comienza a cubrir con el depósito, éste reacciona para oxidarse de manera espontánea. Se ha reportado en la bibliografía que algunos elementos como el aluminio en estado pulverulento reaccionan vigorosamente descomponiendo el agua y liberando hidrógeno [18].



Con el fin identificar el tipo de especies presentes en los depósitos obtenidos, además de identificar su morfología, se utilizará Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) en estudios posteriores.

4. CONCLUSIONES

Fue posible obtener un electrolito con Al^{3+} a partir de chatarra de aluminio disuelto en 2.8 M de $NaOH$, que se empleó para realizar el estudio electroquímico en la obtención de α -alúmina. Los resultados de voltamperometría cíclica, permitieron observar la ventana de electroactividad limitada por la evolución de hidrógeno en los diferentes electrodos de trabajo, identificando algunos procesos de reducción y oxidación principalmente en el electrodo de aluminio. Los electrodos de tungsteno, titanio, carbón vítreo y plata, no mostraron la presencia de alguna especie reducida en el estudio voltamperométrico y cronoamperométrico. Mientras que en el electrodo de aluminio se presentó un depósito con una tonalidad blanca y una morfología irregular a esférica a simple vista, de acuerdo con la bibliografía esto indica que es muy probable la obtención de un óxido de aluminio. Es necesario realizar estudios de MEB y DRX para identificar las especies presentes y su morfología.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al AACTYM-UAEH por brindar su apoyo y la disponibilidad de los equipos e instalaciones para realizar los experimentos. J. C. García-Mayorga quiere agradecer al CONACYT por la beca otorgada para realizar sus estudios de Maestría en Ciencias de los Materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Davis; School of doctoral studies of the EU. 2010.
- [2] P. Auerkari; VTT Manufacturing Technology. 1996.
- [3] T. Shirai, H. Watanabe, M. Fuji y M. Takahashi; Nagoya Institute of Technology. Págs. 23-31, 2009
- [4] T. D. Pham, M. Kobayashi y Y. Adachi; SciVerse ScienceDirect. Págs. 148-157, 2013
- [5] L. Suchanek; The American Ceramic Society. Págs. 399-412, 2009.
- [6] J. S. Lee, H. S. Kim, N.-K. Park, T. J. Lee y M. Kang; Chemical Engineering Journal. Págs. 351-360, 2013.
- [7] B. Sathyaseelan, I. Baskaran y K. Sivakumar; Nanoscience Letters. Págs. 69-74, 2013.
- [8] K. Inoue, M. Hama, Y. Kobayashi, Y. Yesuda y T. Morita; ISRN Ceramics. 2013.
- [9] P. Wong y M. Robinson, «Chemical vapor deposition of polycrystalline alumina,» Págs. 617-621, 1970.
- [10] T. Yan, X. Guo, X. Zhang, Z. Wang y J. Shi; Materials Research Bulletin. Págs. 21-28, 2016.
- [11] Z. Zhu, S. Cheng y H. Liu; Materials Letters. Págs. 720-723, 2015.
- [12] K. A. Matori, L. C. Wah, M. Hashim, I. Ismail y M. Zaid; Molecular Sciences. Págs. 16812-16821, 2012.
- [13] G. Helen y P. Kamath; American Chemical Society. Págs. 1195-1204, 2000.
- [14] V. Vega; Fabricación y caracterización de materiales nanoestructurados obtenidos mediante técnicas Electroquímicas. 2012.
- [15] D. Pradham y R. Ramana; Metallurgical and materials transactions B. 2012.
- [16] M. Zhang, V. Kamavaram y G. Ramana; Journal of Materials. 2003.
- [17] H. Odetti y E. Bottani; Introducción a la química inorgánica. Págs. 123-129, 2006.
- [18] E. Meyer; Chemistry of Hazardous Materials Prentice-Hall. Págs. 156-184, 1997.

V.6- CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA (AgNPS) OBTENIDAS MEDIANTE QUÍMICA VERDE

L. García Hernández^{1*}, P.A. Ramírez Ortega¹, D. Arenas Islas¹, M.U. Flores Guerrero¹

¹Centro de Desarrollo en Nanotecnología, Área Electromecánica Industrial, Universidad Tecnológica de Tulancingo. Camino a Ahuehuetitla No. 301 Colonia Las Presas, Tulancingo, Hidalgo, C.P. 43642, México

*Autor de correspondencia: laura.garcia@utec-tgo.edu.mx

RESUMEN

En los últimos años la síntesis verde de nanopartículas metálicas ha tenido un gran auge debido al uso de extractos vegetales, que han mostrado su viabilidad frente a los métodos físicos y químicos con el uso de extractos de plantas. Por lo tanto, surge la necesidad de identificar algunas especies que posean la capacidad de para la síntesis de nanopartículas metálicas. El extracto de la especie *Cupressus goveniana* que se caracterizó por FTIR, indicando la presencia de grupos funcionales carboxilo ($-C=O$), hidroxilo ($-OH$) y amino ($-NH$) atribuidos a las proteínas y compuestos con grupos terpenicos los cuales se les atribuye la capacidad como agentes reductores de los iones Ag^+ . La formación de las nanopartículas de plata fue caracterizada por espectroscopia de UV-Vis, observándose el plasmon característico de absorbancia entre los 418-430 nm. Esto reveló la reducción de Ag^+ a plata metálica Ag^0 . Una muestra de la dispersión coloidal obtenida se caracterizó por SEM-EDS, donde se observaron partículas que presentan una morfología esférica. Mediante la caracterización electroquímica se observaron procesos de reducción en el intervalo de potencial de -210 a -580 mV vs ECS, en las diferentes concentraciones de Ag^+ ; los cuales son atribuidos al depósito plata sobre el electrodo de carbón vítreo. Por lo que se demuestra que mediante condiciones de baja temperatura y presión atmosférica normal, es viable la obtención de nanopartículas a tiempos cortos.

Palabras Clave: Nanopartículas, Electroquímica, Síntesis, Verde, Cupressus.

1. INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanopartículas metálicas se puede llevar a cabo por métodos químicos, físicos y biológicos con diversas técnicas obteniéndose diversas propiedades [1]. Los microorganismos tales como bacterias, levaduras, algas, hongos y actinomicetos son viables en la biosíntesis de las nanopartículas de metálicas; por lo que se han mostrado como una posible alternativa a los métodos físicos y químicos más populares que prevalecen actualmente [2].

Diversos estudios han demostrado que el tamaño, morfología, la estabilidad y las propiedades fisicoquímicas de las partículas metálicas, están fuertemente influenciadas por las condiciones experimentales, la cinética de interacción de los iones metálicos con los agentes reductores y los procesos de adsorción de agentes estabilizantes [3]. Por lo tanto, surge la necesidad de desarrollar

procedimientos de alto rendimiento, bajo costo, no tóxicos y amigables con el medio ambiente para la síntesis de nanopartículas metálicas. De esta manera, el enfoque biológico para la síntesis de nanopartículas se vuelve importante. Una gran variedad de recursos biológicos disponibles en la naturaleza, incluidas las plantas y productos vegetales, algas, hongos, levaduras, bacterias y virus, podrían ser empleados para la síntesis de nanopartículas [4].

La síntesis verde de nanopartículas de plata ofrece numerosos beneficios y compatibilidad para aplicaciones farmacéuticas y biomédicas entre otros, ya que no utilizan productos químicos tóxicos para la síntesis. En contraste, los métodos de síntesis química conducen a la presencia de alguna sustancia química tóxica absorbida en la superficie de las partículas, que pueden tener efectos adversos en las aplicaciones médicas. Además, la síntesis verde proporciona mejores ventajas debido a que es más rentable y fácil de escalar, gracias a que no hay necesidad de usar presiones, energías o temperaturas altas, ni el abuso de productos químicos tóxicos [5].

Por su parte, las nanopartículas de plata han mostrado diversas propiedades para la nanobiotecnología y han recibido mucha atención debido a sus propiedades físicas, químicas y biológicas, entre las cuales destaca su acción antibacteriana [6]. Para la obtención de NPs, se destacan las relacionadas con química verde, que mediante el uso de extractos de plantas permite llevar a cabo síntesis como lo demuestran estudios previos con diversas especies como *Rosa rugosa* [7], *Morus sp* [8], *Cocos nucifera* [9], *Chenopodium album* [10].



Figura 1. Rama de *Cupressus goveniana* mostrando ambas estructuras reproductivas; en los bordes apicales, distingue estructuras masculinas como conos amarillos. En la base de la rama (a la izquierda), se puede apreciar una estróbilos maduros

Algunas especies que se han probado presentan una distribución restringida limitada a una zona geográfica particular, por lo que surge la necesidad de identificar grupos vegetales de fácil acceso que permitan aplicar su potencial para síntesis de NPs. Lo anterior implica la búsqueda exhaustiva de géneros relacionados a los grupos ya trabajados o incluso grupos nuevos que presenten el mismo potencial de síntesis, como la especie *Cupressus goveniana*. Esta especie que muestra en la figura 1, pertenece a la familia Cupresaceae consta de árboles que pueden alcanzar una altura de 43 m con 12 m de diámetro al tomar forma de corona. El follaje es oscuro de color verde, hojas escamosas con formas aciculares de puntas redondeadas. Las estructuras reproductivas constan de conos pequeños que van de 11 a 24 mm de largo y casi esféricos con escalas pares opuestas decusadas, tienen una bráctea pequeña visible en forma de bulto o espina en la escala. Las semillas de 3 a 5 mm de largo muestran un par de alas laterales. Esta especie se encuentra ampliamente distribuida en México principalmente por motivos ornamentales, su cultivo no representa problemas en climas templados [11].

En general el género *Cupressus* ha presentado propiedades medicinales que actualmente se siguen estudiando [12,13,14]. Entre los principales compuestos identificados para el género se encuentran los hidrocarburos monoterpénicos, entre los que destacan el pineno [13,14], fenaldreno [14] y flavonoides como la quercetina glicosídica [12,13,15].

El presente trabajo muestra la síntesis de AgNPs, usando el extracto de una especie del género *Cupressus* cuya distribución local la hace una especie de fácil acceso, de bajo costo, con condiciones de reacción de baja temperatura y presión atmosférica, las cuales se pueden caracterizar por diferentes técnicas, así como el evaluar la caracterización electroquímica de las nanopartículas obtenidas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de AgNPs

Se pesaron y lavaron 10 g de hojas sanas y frescas. Una vez secas se sometieron a ebullición con 100 ml de agua desionizada durante cinco minutos, el líquido resultante fue filtrado, se midieron 50 ml del extracto que fue calentado previamente a 80°C con agitación, este fue mezclado en una relación 10:1 con la solución de AgNO_3 a 10 mgL^{-1} , por 60 minutos.

2.2 Caracterización de AgNPs

Mediante espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) con un equipo Perkin Elmer FT-IR 2000, se realizó la identificación de los grupos funcionales, presentes en el extracto de la hoja, a los cuales se les atribuye ser agentes reductores de los iones Ag^+ . El seguimiento en la formación de nanopartículas se realizó mediante un espectrómetro de UV visible Perkin Elmer Lambda 35, delimitando un rango de longitud de onda de 600nm a 350nm, para dar seguimiento a la cinética de reacción.

Una vez terminado el tiempo de reacción, se reservaron las muestras y se prepararon para un análisis de microscopia electrónica de barrido, para determinar tamaño y morfología, para lo cual se utilizó un Microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-5900 LV a una potencia de 30KV con un EDS acoplado marca Thermo.

Durante la formación de las nanopartículas, se realizó la caracterización electroquímica mediante la formación de las nanopartículas se realizó con la técnica voltamperometría cíclica en una celda típica de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo, un electrodo DSA como contra electrodo y como referencia un electrodo de Calomel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización del extracto de *Cupressus goveniana*

Para determinar los grupos funcionales presentes en las macromoléculas del extracto de las hojas de *Cupressus goveniana* se llevó a cabo un estudio de FT-IR, el espectro se muestran en la Figura 2. En dicho espectro se observa una serie de bandas de absorción que refleja su naturaleza compleja del extracto. Se presentó una banda amplia e intensa en $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ asignado a la frecuencia de estiramiento N-H que surge de los enlaces peptídicos presentes en las proteínas del extracto. Los picos alrededor de esta banda se pueden especificar como el sobretono de la banda de amida secundaria y la frecuencia de estiramiento de la banda O-H, posiblemente derivadas de los carbohidratos y / o proteínas presentes en la muestra.

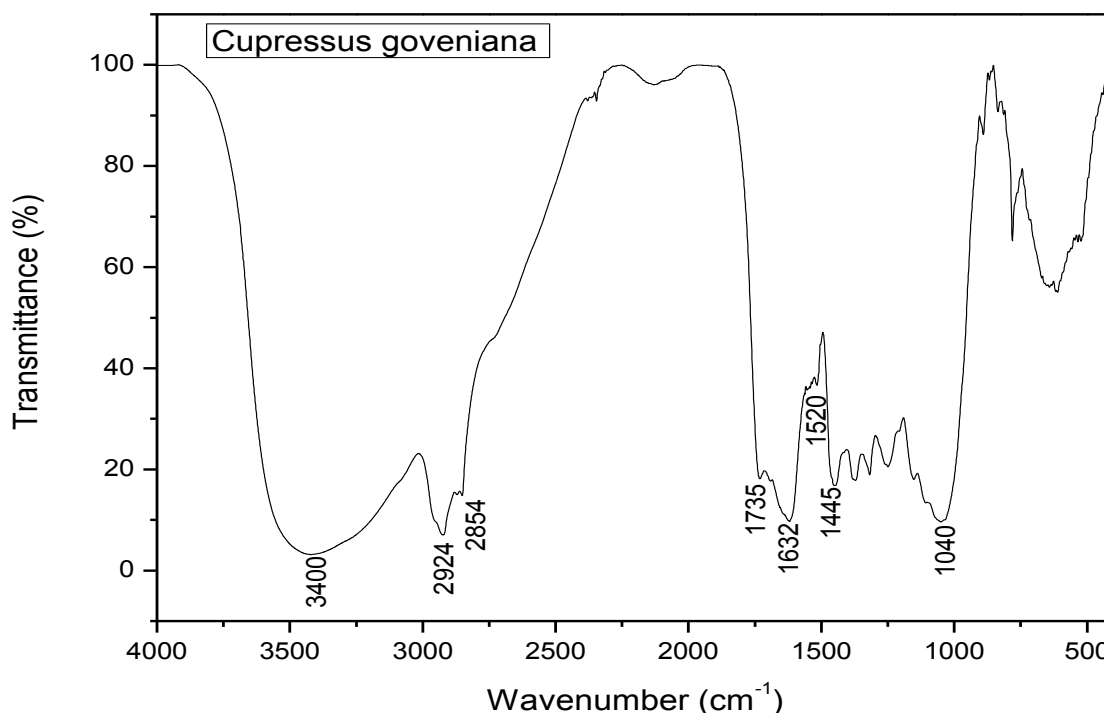


Figura 2. Espectro de FT-IR del extracto de *Cupressus goveniana*, donde se muestran los diversos picos de absorción, atribuidos a grupos funcionales presentes en la macromoléculas biológicas presentes en el extracto.

Además, el espectro revela dos picos de absorción a $2924 \sim$ y $\sim 2854 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyeron a la $-\text{CH}_2$ de estiramiento asimétrica y la $-\text{CH}_2$ de estiramiento simétrico, respectivamente. El pico de la banda 1735 cm^{-1} son asignadas para grupo de ácidos carboxílicos ($\text{C}=\text{O}$). Los picos ~ 1735 y $\sim 1632 \text{ cm}^{-1}$ indican la región de $\text{C}-\text{O}$ y los grupos $\text{O}-\text{H}$. El espectro de FT-IR también muestra bandas a 1520 y $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ identificó como amida primaria y amida secundaria que surgen debido al estiramiento de carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y la amina ($-\text{NH}$) en los enlaces amida de las proteínas, respectivamente. La banda de absorción a $\sim 1445 \text{ cm}^{-1}$ podría atribuirse a vibraciones tijereteo del metileno presente en las proteínas. La banda de $\sim 1040 \text{ cm}^{-1}$ podría ser en gran medida debido a los grupos $-\text{C}-\text{O}-$ de los polioles, flavonas, terpenoides y los polisacáridos presentes. A partir de estos resultados se atribuya a los grupos carboxilo ($-\text{C}=\text{O}$), hidroxilo ($-\text{OH}$), y la amina ($\text{N}-\text{H}$) presentes en el extracto de hoja, actuar como agentes reductores de iones Ag^+ . Por lo que se puede atribuir que las proteínas presentes en el extracto de hoja *Cupressus goveniana* actúa como un agente reductor y estabilizador para las nanopartículas de plata, ya evita la aglomeración. El grupo carbonilo de residuos de aminoácidos tiene una capacidad de unión fuerte con el metal, lo que sugiere la formación de una capa que cubre las nanopartículas de plata, y puede actuar como un agente estabilizante para evitar la aglomeración en el medio acuoso.

3.2 Caracterización de la formación de nanopartículas de plata

La producción de AgNPs se monitoreó mediante espectrómetro UV-Visible la formación de AgNPs de reacción se presentan en las Figuras 3, utilizando el extracto de *Cupressus goveniana* como agente de reducción.

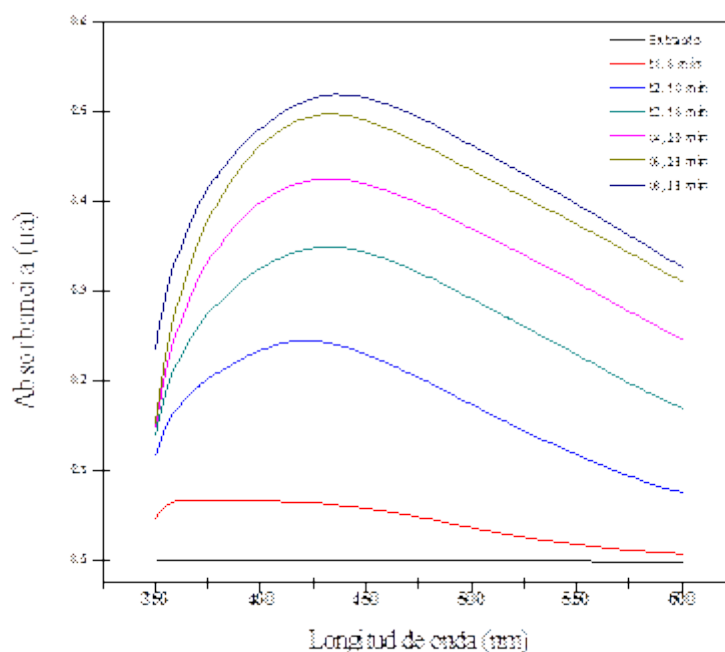


Figura 3. Espectro de UV-Vis obtenidos para la síntesis de AgNPs mediante el extracto de *Cupressus goveniana* a diferentes concentraciones de los iones de Ag^+ .

Durante la síntesis se fueron tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo, y se fueron analizando en un espectrofotómetro UV-vis en un rango de 350 a 700 nm con la finalidad de dar seguimiento a la formación de nanopartículas, con lo que se puede apreciar que conforme va transcurriendo el tiempo, el plasmon de absorbancia aumenta en intensidad, como se presenta en la grafica

La síntesis de AgNPs utilizando hojas de *Cupressus goveniana* implica la reducción de los iones Ag^+ . En la gráfica se muestra que el extracto, no muestra evidencia de la absorbancia pero cuando se mezcla con soluciones de AgNO_3 se empieza a preciar el plasmon superficial (SPR) de absorbancia característico para las AgNPs, el máximo de absorbancia se encontró en el rango de longitud de onda de 418-430 nm, atribuido a la formación de nanopartículas, las cuales empiezan a absorber la radiación intensamente a una longitud de onda de 400 nm debido a la transición de electrones. El mecanismo exacto de la biosíntesis para la reducción de iones Ag^+ a nanopartículas metálicas (Ag^0) aún no se comprende bien ya que es complejo.

La figura 4 muestra el análisis de microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de energía dispersiva (EDS). En la imagen (izquierda) de la figura 4 se puede apreciar una morfología uniforme de tipo esferoidal y relativamente uniforme de las nanopartículas formadas, con un diámetro de partícula en el rango de 67 a 200 nm.

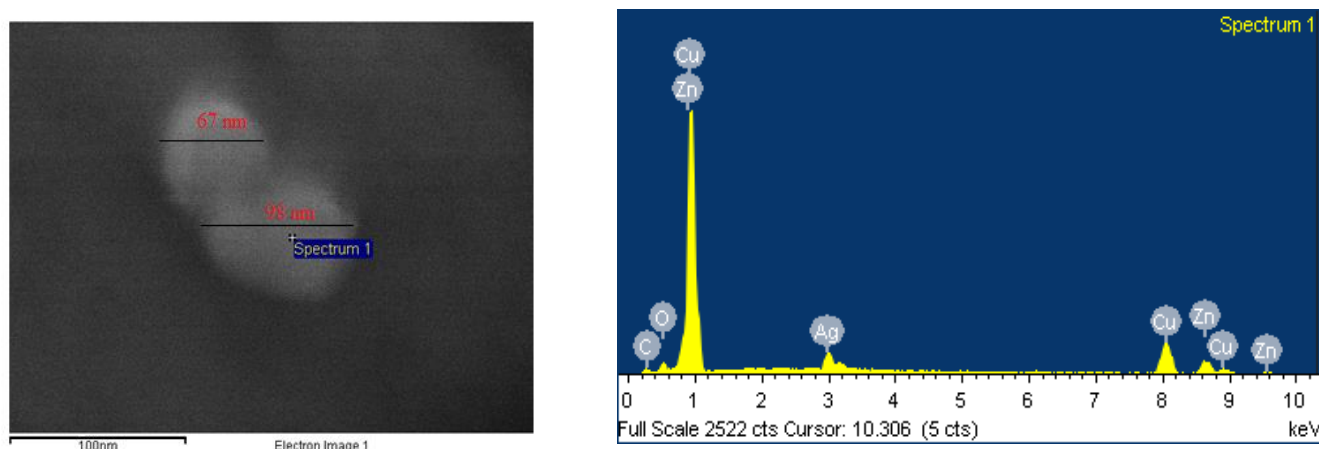


Figura 4. Micrografía de MEB y análisis de EDS de las AgNPs obtenidas mediante la síntesis de Cupresus goveniana.

Es muy probable que las partículas de plata con un diámetro mayor, corresponda a la agregación de las más pequeñas. El análisis de EDS confirmó que el precipitado está compuesto principalmente de plata, cobre y zinc, los cuales son atribuidos a algún compuesto organometálico presente en el extracto.

Se realizó un estudio electroquímico mediante la técnica voltamperometría cíclica a la solución que contiene la presencia de los iones de plata y la que contiene las AgNPs obtenidas mediante el extracto en estudio. Lo anterior, con la finalidad de identificar los procesos de reducción de los iones Ag^+ que aún no han sido reducidos por el extracto. En la Figura 5 se presentan las respuestas voltamperométricas a diferentes concentraciones de plata.

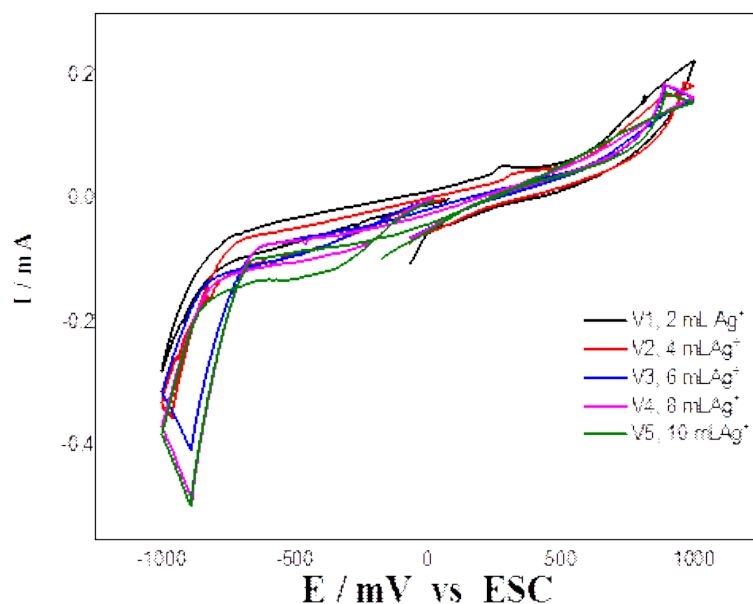


Figura 5. Voltamperograma del extracto a diferentes concentraciones de Ag^+ , en una ventana de potencial de -1 a 1 V y una velocidad de barrido de 25 mV/s.

La voltamperometría cíclica se utiliza generalmente para estudiar las propiedades electroquímicas de un analito en solución, el electrodo de carbono vítreo se pulió y se limpió por ultrasonidos durante dos minutos en agua, después se enjuagó con agua desionizada. En los voltamperogramas de la figura 5 se observa un proceso de reducción en el barrido catódico en un intervalo de potencial de -210 a -580 mV vs ESC, se analizaron muestras a diferentes relaciones de solución de AgNO_3 / extracto, los resultados muestran, que conforme se va agregando mas solución de AgNO_3 , el pico de reducción de los iones de Ag^+ , aumenta, cabe mencionar que la diferencia de tiempo entre la toma de la muestra V1 y V5, es de 30 minutos, durante este tiempo continua el proceso de biosíntesis, al analizar los voltamperogramas, se observa que conforme va aumentando la cantidad de iones Ag^+ , la reducción de estos iones continua y por consiguiente la formación de nanopartículas, lo cual se pudo evidenciar con los espectros de UV-vis, sin embargo al realizar los voltamperogramas, se puede observar en el voltamperograma V5, hay una mayor cantidad de la especie electroactiva en la solución lo cual queda evidenciado en el correspondiente pico de reducción.

4. CONCLUSIONES

La especie *Cupressus goveniana* contiene en su extracto la presencia de diversos grupos funcionales de los compuestos presentes cuya función es ser agentes reductores para la obtención y estabilización de AgNPs, por lo que se propone esta especie para su uso en la síntesis de AgNPs, ya que esta especie es de amplia distribución y fácil adaptación, por otra parte el método de síntesis biológica es amigable con el medio ambiente cuando se compara con métodos físicos y químicos de síntesis, y se pueden obtener tamaños de partículas de rango nanométrico, lo cual se evidenció mediante la espectroscopia de UV-vis y microscopia electrónica de barrido, ya que se obtuvo el plasmon superficial de resonancia característico a los 430 nm atribuido a las nanopartículas de plata. Con base en el presente estudio se propone que pueden utilizarse otras especies del género *Cupressus* con para la obtención de resultados similares. La caracterización electroquímica sirvió para evidenciar la capacidad del extracto como agente reductor en la obtención de nanopartículas, ya que conforme va aumentando la concentración de los iones de Ag^+ , el tiempo de reacción continua y el pico de reducción que se aprecia en las soluciones va disminuyendo, por lo que la reducción se atribuye exclusivamente a los grupos funcionales presentes en las biomoléculas del extracto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Tecnológica de Tulancingo y al Centro de Desarrollo en Nanotecnología por las facilidades otorgadas para el desarrollo del presente trabajo.

REFERENCIAS

- [1] Tavakoli A, Sohrabi M, Kargari A, (2007), A Review of Methods for Synthesis of Nanostructured Metals with Emphasis on Iron Compounds, *Chem. Pap.* 61 (3) 151—170 DOI: 10.2478/s11696-007-0014-7
- [2] Mandal D, Bolander ME, Mukhopadhyay D, Sarkar G, Mukherjee P, (2006), The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application, *Appl Microbiol Biotechnol* 69: 485–492. DOI 10.1007/s00253-005-0179-3
- [3] Reza Ghorbani H, Akbar Safekordi A, Attar H, and Rezayat Sorkhabadib SM, (2011), Biological and Non-biological Methods for Silver Nanoparticles Synthesis, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 25 (3) 317–326

- [4] Kaushik N. Thakkar, MS, Snehit S. Mhatre, MS, Rasesh Y. Parikh MS, (2010) Biological synthesis of metallic nanoparticles, *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 6 257–262, doi:10.1016/j.nano.2009.07.002
- [5] Gavahane A, Padmanabhan P, Kamble SP & Jangle SN (2012), Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extract of Neem Leaf and Triphala and Evaluation of their Antimicrobial Activities, *Int. Journal of Pharma and Bio Sciences*, 3(3): P 88 – 100
- [6] Okafor F, Janen A, Kukhtareva T, Edwards V, Curley M, (2013), Green Synthesis of Silver Nanoparticles, Their Characterization, Application and Antibacterial Activity, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, **10**, 5221-5238 doi:10.3390/ijerph10105221
- [7] Dubey SP, Lahtinen M, Sillanpää M, (2010), Green synthesis and characterizations of silver and gold nanoparticles using leaf extract of *Rosa rugosa*, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 364 34–41, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.04.023
- [8] Awwad AM, Salem NM, (2012). Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Mulberry Leaves Extract, *Nanoscience and Nanotechnology*, 2(4): 125-128 DOI: 10.5923/j.nn.20120204.06
- [9] Mariselvam R, Ranjitsingh AJA, Usha Raja Nanthini A, Kalirajan K, Padmalatha C, Mosae Selvakumar P, (2014), Green synthesis of silver nanoparticles from the extract of the inflorescence of *Cocos nucifera* (Family: Arecaceae) for enhanced antibacterial activity, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. and Biomol. Spectro*; 129: 537–541, doi: 10.1016/j.saa.2014.03.066
- [10] Dwivedi AD, Gopal K, (2010), Biosynthesis of silver and gold nanoparticles using *Chenopodium album* leaf extract, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 369 27–33, doi:10.1016/j.colsurfa.2010.07.020
- [11] Hogan M. 2012. iNaturalista. Comisión Nacional para el Conocimiento y uso de la Biodiversidad y uBio. conabio.inaturalist.org/taxa/325546-Cupressus-goveniana-pigmea
- [12] Selim SA , Adam ME, Hassan SM, and Albalawi AR, (2014), Chemical composition antimicrobial and antibiofilm activity of the essential oil and methanol extract of the Mediterranean cypress (*Cupressus sempervirens* L.), *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 14:179 <http://www.biomedcentral.com/1472-6882/14/179>
- [13] Zavarin E, Lawrence L and Thomas MC (1971), Compositional Variations of leaf Monoterpenes in *Cupressus Macrocarpa*, *C. Pygmaea*, *C. Goveniana* , *Phytochemistry*, Vol. 10, pp. 379 to 393. Pergamon Press. Printed in England.
- [14] Nouri AB, Dhifi W, Bellili S, Ghazghazi H, Aouadhi C, Chérif A, Hammami M, and Mnif W, (2015), Chemical Composition, Antioxidant Potential and Antibacterial Activity of Essential Oil Cones of Tunisian *Cupressus sempervirens*, *Hindawi Publishing Corporation Journal of Chemistry*, Volume, <http://dx.doi.org/10.1155/2015/538929>
- [15] Natarajan S, Murti VVS, and Seshadri TR, (1970), Biflavones of Some Cupressaceae Plants, *Phytochemistry* Vol. 9, 575-579. Pergamon Press. Printed in Endand.

V.7-EMPLEO DE ELECTRODOS COMPOSITE DE PASTA DE CARBONO (EPC) / NANOPARTICULAS DE ORO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE IBUPROFENO

W. A. Carmona-Toris^a, M. Franco-Guzmán^a, G. A. Álvarez-Romero^{a*}

^bÁrea Académica de Química, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

* Autor de correspondencia: giaan.uaeh@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se describe el desarrollo de un método analítico para la cuantificación de ibuprofeno en fármacos mediante voltamperometría y electrodos composite pasta de carbono / nanopartículas de oro (EPC-Au). Se monitorea la oxidación del ibuprofeno al aplicar un potencial eléctrico anódico para así obtener una señal analítica de corriente que sirva como respuesta analítica en la cuantificación de dicho compuesto. Se caracteriza y optimiza un electrodo blanco de pasta de carbono y posteriormente se optimiza el EPC-Au para comparar y probar su eficiencia mediante métodos quimiométricos robustos.

Palabras Clave: Electrodos composite, ibuprofeno, electrodos de pasta de carbono, nanopartículas de oro, voltamperometría.

ABSTRACT

The aim of this research is the development of an analytical method for the quantification of ibuprofen in drugs by means of voltammetry and composite carbon paste / gold nanoparticles electrodes (EPC-Au). Ibuprofen oxidation is monitored by applying an anodic electrical potential to obtain an analytical current signal for its quantification. A carbon paste electrode (called blank as it has just graphite) is characterized and optimized, and the results obtained are chemometrically compared with those obtained with an EPC -Au electrode

Keywords: Composite electrodes, ibuprofen, carbon paste electrodes, gold nanoparticles, voltammetry.

1. INTRODUCCIÓN

El ibuprofeno es un fármaco antiinflamatorio del tipo no esteroideo que se usa generalmente como auxiliar en el tratamiento de la artritis reumatoide, y otras enfermedades degenerativas de las articulaciones, así como para aliviar el dolor leve a moderado o fiebre [1, 2]. Comúnmente es cuantificado por métodos analíticos que incluyen la espectrofotometría, espectrofluorimetría, cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC por sus siglas en inglés) con detector UV y detección amperométrica así como por electroforesis capilar y cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas [1, 3]. Todos estos métodos han probado ser altamente eficaces para la cuantificación de

ibuprofeno, no obstante, muchos de ellos representan un gasto elevado de solventes y tiempo, y estos requieren además de personal altamente capacitado para su manejo.

Una alternativa que se ha propuesto para disminuir los costos y obtener resultados aún mejores que con los métodos tradicionales es la voltamperometría, técnica basada en la detección electroquímica que además de ser sencilla es rápida y bastante económica con lo cual es posible alcanzar límites de detección más bajos e inclusive es tan versátil como para permitir llevar a cabo análisis de campo [4].

Procedimientos para la determinación de ibuprofeno mediante voltamperometría se han descrito en la literatura empleando electrodos de pasta carbono o electrodos de nanotubos funcionalizados con fibras o membranas selectivas, los cuales han demostrado ser capaces de obtener corrientes de respuesta sensibles especialmente al realizar voltamperometría de pulsos [4]. Por esta razón, en este trabajo se plantea el uso de electrodos composite de pasta de carbono modificados con nanopartículas de oro para la detección y cuantificación de ibuprofeno. Las nanopartículas de oro han sido ampliamente estudiadas llegando a convertirse en un tema de gran fascinación e importancia en estudios para el desarrollo científico por sus propiedades tan particulares, ya que además de poseer una biocompatibilidad excelente posee propiedades electrónicas importantes, lo que le confiere una excelente conductividad [5].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Construcción de los electrodos composite blanco

Para la preparación de la pasta de carbono se pesan 0.5 g de polvo de grafito al cual se le adicionan aproximadamente 3 o 4 gotas (0.2 g) de aceite mineral. Para obtener una mejor consistencia y homogeneidad, la pasta se mezcla en un mortero y se coloca dentro de la jeringa que formará el electrodo de la manera más compacta posible. Esta jeringa se corta previamente a un tamaño adecuado y al extremo que estará en contacto con las soluciones a analizar se le reduce el espesor del plástico con la ayuda de una navaja y se lija para quitar las irregularidades generadas tras cortar. Para finalizar se le coloca un contacto en el extremo contrario para así realizar los estudios electroquímicos.

2.2 Electrodo Composite Au-NPs

2.2.1 Síntesis de Nanopartículas de Oro

Para la síntesis de las nanopartículas de oro se toma 1 ml de una solución de tetracloruro de oro y se adicionan sobre 18 ml de agua desionizada, con agitación vigorosa. Se calienta hasta ebullición para entonces adicionar 1 ml de citrato de sodio al 0.5%, al poco tiempo la solución debe adquirir un color violeta para posteriormente tomar el color rojo característico de las nanopartículas de oro. Enseguida se retira la solución del calor y se mantiene en agitación hasta que se enfríe a temperatura ambiente.

2.2.2 Incorporación de las Nanopartículas de Oro al Electrodo Composite

De la solución con nanopartículas de oro se toma 1 ml y se adiciona sobre 0.5 g de grafito, se homogeneiza la mezcla durante 15 a 20 min. El grafito con las nanopartículas incorporadas se deja en la estufa a 60°C por 5 horas o hasta que se encuentre seco totalmente. Posteriormente se le adiciona el aceite mineral (0.2 g) y se prepara la pasta para construir el electrodo como se mencionó en la sección 2.1

2.3 Caracterización Electroquímica del Ibuprofeno en Electrodos de Pasta de Carbono

Se realiza una voltamperometría cíclica (VC) a una solución de ibuprofeno (Ibp) 1×10^{-3} M, se usa una ventana de potencial entre 0.5 a 1.4 V a una velocidad de barrido de 0.1 V/s, para el análisis se programan dos ciclos en sentido anódico de modo que la onda de oxidación se observe completa.

2.4 Estudios de pH

Utilizando como medio un buffer Briton-Robinson 0.1 M se preparan soluciones de ibuprofeno 1×10^{-3} M con un rango de $5 \leq pH \leq 12$ a las cuales se les realiza una VC con las condiciones de análisis descritas en la sección 2.3.

2.5 Optimización

Con el fin de mejorar la señal analítica de la oxidación de Ibp se realiza una optimización de las condiciones de análisis empleando como técnica la voltamperometría diferencial de pulsos (VDP). Para optimizar los parámetros: paso, amplitud, ancho de pulso y periodo; se utiliza la técnica Box-Behnken y con la ayuda del programa MINITAB se obtiene una matriz con 27 experimentos, 24 de los cuales son a diferentes condiciones y 3 con condiciones iguales que funcionan como puntos centrales. Cada estudio se realizó por duplicado para obtener una altura promedio de respuesta a una solución de ibuprofeno 1×10^{-3} M. Las condiciones a programar en cada ensayo se muestran en la tabla 1.

Además, al obtener las condiciones óptimas, se realiza el estudio confirmatorio.

Tabla 1. Condiciones de los experimentos a realizar para la optimización de los parámetros a indicar en la VDP.

Run Order	Paso (mV)	Amplitud (mV)	Periodo (ms)	Ancho (ms)
1	3	10	290	60
2	10	10	290	60
3	3	100	290	60
4	10	100	290	60
5	6.5	55	80	20
6	6.5	55	500	20
7	6.5	55	80	100
8	6.5	55	500	100
9	3	55	80	60
10	10	55	80	60
11	3	55	500	60
12	10	55	500	60
13	6.5	10	290	20
14	6.5	100	290	20
15	6.5	10	290	100

16	6.5	100	290	100
17	3	55	290	20
18	10	55	290	20
19	3	55	290	100
20	10	55	290	100
21	6.5	10	80	60
22	6.5	100	80	60
23	6.5	10	500	60
24	6.5	100	500	60
25	6.5	55	290	60
26	6.5	55	290	60
27	6.5	55	290	60

2.6 Curva de Calibración y Parámetros Analíticos

Se construye una curva de calibración, usando soluciones patrón de concentraciones 5×10^{-6} M, 1×10^{-5} M, 4×10^{-5} M, 7×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 4×10^{-4} M, 7×10^{-4} M y 1×10^{-3} M y en base a los valores óptimos obtenidos con el método Box-Behnken para el Ibp, se realizan las VDP con las cuales es posible determinar parámetros analíticos como límites de detección y cuantificación además de la sensibilidad.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización Electroquímica del Ibuprofeno

Del estudio realizado se obtiene un voltamperograma que muestra una onda anódica a un potencial de 1.3 V aproximadamente la cual se atribuye al proceso de oxidación del ibuprofeno y se toma como señal analítica para las determinaciones posteriores.

3.2 Estudios de pH

3.2.1 Para Electrodo Composite Blanco

Las ondas que se obtienen con mejor definición en el estudio realizado se encuentran en los pH 5, 6 y 7, las cuales se muestran en la figura 2. En la onda que se encuentra a pH 5 se obtiene la mayor respuesta de corriente anódica con un valor de 73.46 μ A por lo tanto las soluciones posteriores de Ibp se preparan con buffer de acetatos ajustado a dicho pH, así, de acuerdo a lo anterior se asegura obtener una mejor respuesta.

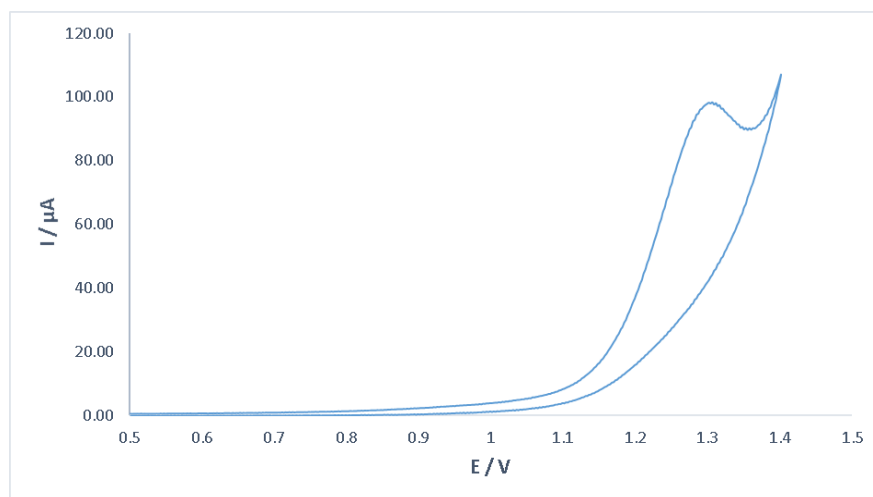


Figura 1. Voltamperograma clásico para ibuprofeno.

Conforme al pKa reportado para el ibuprofeno (4.4), se sabe que el fármaco se encuentra en forma aniónica (ibuprofenato) en todos los valores de pH estudiados, por lo que la forma química del Ibuprofeno se descarta como una posible razón para justificar las diferencias encontradas en las alturas obtenidas, así como la resolución de los picos de cada voltamperograma. También se sabe que, al procesar el polvo de grafito en este se pueden formar sobre la superficie diversos grupos funcionales que pueden protonarse o desprotonarse a los diferentes pH y en consecuencia puede mejorar las respuestas obtenidas en términos de corriente.

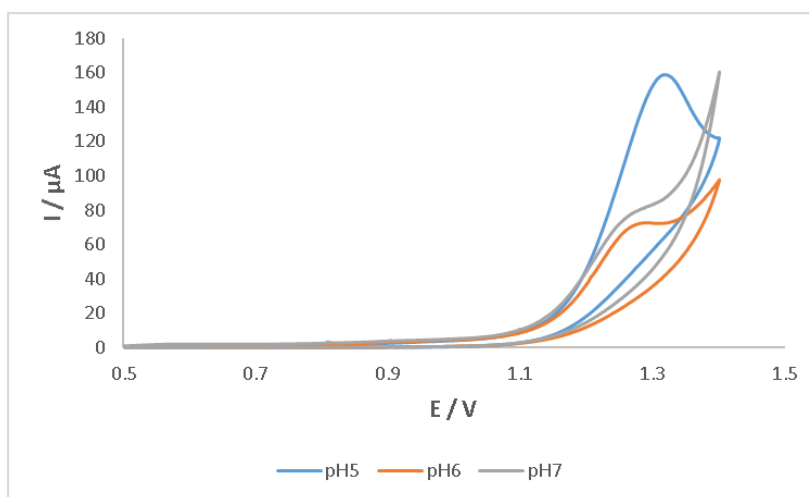


Figura 2. Estudio de pH para ibuprofeno con electrodo composite blanco.

3.2.2 Para electrodo composite Au-NPs

De manera similar se obtienen ondas definidas en los valores de pH 5, 6 y 7, los voltamperogramas obtenidos para cada estudio se muestran en la figura 3. A diferencia del electrodo composite blanco, para este electrodo modificado se obtiene una respuesta de corriente anódica mayor para la solución de Ibp a pH 6 con un valor de 56.43 μA . Las soluciones posteriores se preparan con buffer de fosfatos ajustado a dicho pH para mejorar la señal que se toma como respuesta de la oxidación del fármaco.

A partir de estos estudios es apreciable el efecto de las nanopartículas de oro, reforzando la idea de que las diferencias obtenidas para cada voltamperograma se derivan de la composición en la superficie del electrodo, para este electrodo se pueden observar ondas perfectamente definidas a pH's ligeramente más altos lo que no se tiene con el electrodo blanco donde a los mismos pH's comienza a haber deformaciones importantes en la resolución de la onda de oxidación del ibuprofeno.

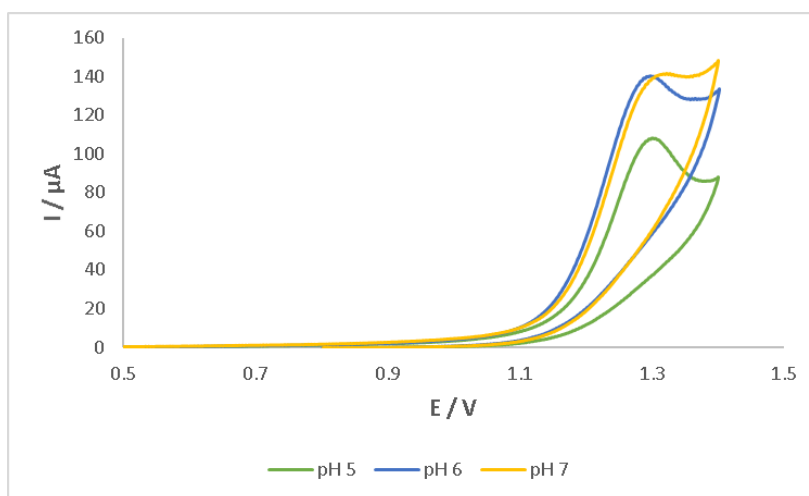


Figura 3. Estudio de pH para ibuprofeno con electrodo composite modificado con Au-NPs.

3.3 Optimización

Al realizar la matriz de experimentos sugerida por el método Box-Behnken usando el programa MINITAB se obtiene una desviación estándar para el ajuste de los datos experimentales con el modelo teórico de 0.006086 con un coeficiente de correlación del 96.8%, los valores óptimos encontrados para cada parámetro analizado se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Valores óptimos para los parámetros optimizados.

PASO	AMPLITUD	ANCHO	PERIODO
10 mV	100 mV	20 ms	100 ms

De acuerdo al análisis realizado en la optimización se obtiene la ecuación que describe el comportamiento electroquímico del Ibp bajo las condiciones indicadas, así como el valor esperado de

corriente anódica para realizar el estudio confirmatorio, de la ecuación se obtiene como respuesta esperada 0.1119 mA y con el programa se estima una señal de 0.1157 mA.

3.4 Curva de calibración y parámetros analíticos

3.4.1 Con electrodo composite blanco

De acuerdo a la metodología propuesta, se obtiene la curva de calibración para el electrodo composite blanco mostrada en la figura 4. De esta curva se tiene un aproximado para los límites de detección y cuantificación siendo 1.888×10^{-4} M y 5.766×10^{-4} M respectivamente. Para este electrodo se observa que se tiene un claro aumento en la señal conforme se aumenta la concentración de Ibuprofeno lo cual indica una sensibilidad buena del electrodo para la detección del fármaco.

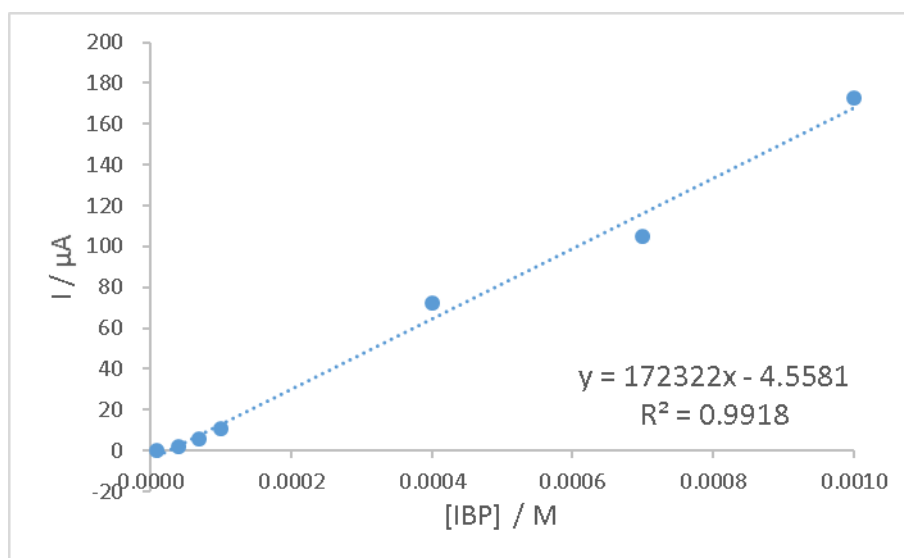


Figura 4. Curva de calibración para ibuprofeno con electrodo composite blanco.

3.4.2 Con electrodo composite Au-NPs

La curva de calibración para el electrodo composite modificado con Au-NPs se muestra en la figura 5. De esta curva se tiene un aproximado para los límites de detección y cuantificación son 1.006×10^{-4} M y 3.355×10^{-4} M respectivamente. La sensibilidad disminuye posiblemente por la presencia de las nanopartículas de oro sobre la superficie disminuyendo el contacto del electrodo con el fármaco, así como por el potencial energético aplicado sobre éstas.

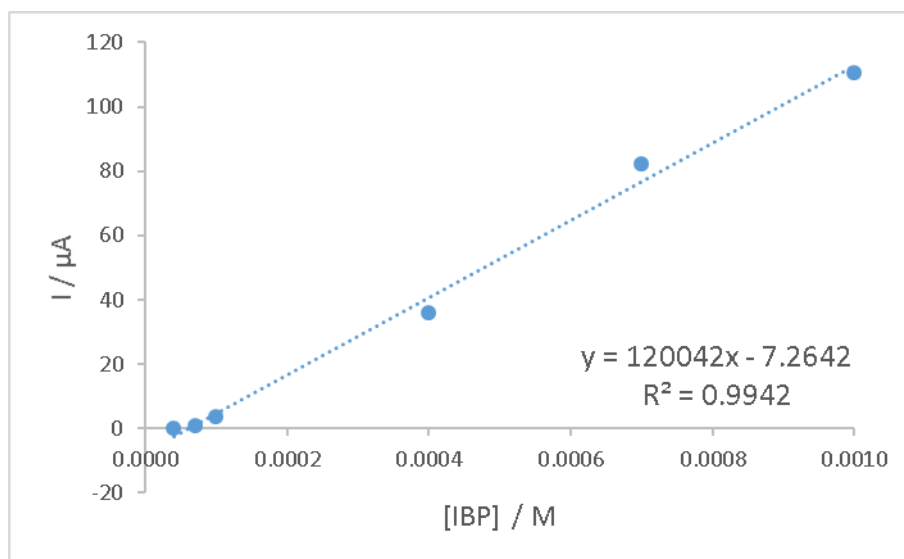


Figura 5. Curva de calibración para ibuprofeno con electrodo composite modificado con Au-NPs.

4. CONCLUSIONES

Tanto el composite blanco como el composite modificado con nanopartículas de oro, mostraron su utilidad en la cuantificación precisa y exacta de ibuprofeno después de una robusta optimización quimiométrica, esto abre el camino a su posible éxito en el monitoreo de ibuprofeno en muestras reales.

La disminución tanto en sensibilidad como en los límites de detección y cuantificación, observada en el electrodo modificado con respecto al electrodo blanco, se atribuyen principalmente al potencial elevado que se aplica para la oxidación del ibuprofeno el cual puede oxidar a las nanopartículas nuevamente y disminuir la corriente que se obtiene como respuesta.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 180989. GAAR agradece al SNI la distinción y el apoyo económico. MFG agradece al CONACyT por la beca otorgada para la realización de sus estudios de Doctorado.

REFERENCIAS

- [1] Amanda B. Lima,^a Eric O. Faria,^b Rodrigo H. O. Montes,^c Rafael R. Cunha,^c Eduardo M. Richter, Rodrigo A. A. Munoz, Wallans T. P. dos Santos: *Electroanalysis*, 2013, 25, 7, pp. 1585-1588.
- [2] CONSEJO DE SALUBRIDAD GENERAL (CSG), Cuadro básico y catálogo de medicamentos, edición 2014, México, pp. 21.
- [3] Yousry M. Issa, Sayed I.M. Zayed, Ibrahim H.I. Habib: *Arabian Journal of Chemistry*, 2011, 4, pp.259-263.

- [4] Sidra Amin, M. Tahir Soomro, Najma Memon, Amber R. Solangi, Sirajuddin, Tahira Qureshi, Ali R. Behzad, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management , 2014, 1-2, pp.8-13.
- [5] Urmila Saxen, Pranab Goswami, J Nanopart Res, 2012 , 14, pp. 813.

V.8- CUANTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DICLOFENACO EN ELECTRODO COMPOSITE DE PASTA DE CARBONO Y NANOTUBOS DE CARBONO

Andrés Zamora Suárez^a, G. A. Álvarez Romero^{a*}, G.Y Aguilar Lira^a

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, 42076 Mineral de la Reforma, Hidalgo.

RESUMEN

Los analgésicos, antiinflamatorios no esteroides (NSAID's por sus siglas en inglés), son un grupo de medicamentos que comparten acciones farmacológicas y efectos indeseables semejantes. Dentro de los fármacos ampliamente prescritos y reconocidos se encuentra el diclofenaco exhibiendo propiedades antiinflamatorias, analgésicas y antipiréticas. El uso con y sin prescripción médica, ha traído como resultado que este tipo de fármacos se cuantifique principalmente en muestras farmacéuticas. En el presente trabajo se propone una metodología para detectar y cuantificar diclofenaco.

La cuantificación se hace de manera directa en medio acuoso, utilizando un electrodo de pasta con nanotubos de carbono como electrodo de trabajo. Se analiza el proceso electroquímico del diclofenaco a través de una voltamperometría cíclica. La metodología propuesta se usa para la cuantificación de diclofenaco, tomando el pico de oxidación a un potencial de 0.61 V. Los parámetros analíticos obtenidos se realizaron a pH 8, teniendo como resultado una sensibilidad de $0.194 \pm 0.09 \mu\text{A}/\mu\text{molL}^{-1}$, límites de detección de $0.74 \mu\text{molL}^{-1}$ y límites de cuantificación de $2.49 \mu\text{molL}^{-1}$, lo que podría ser una alternativa para cuantificar diclofenaco en muestras farmacéuticas ya que se obtienen parámetros analíticos muy similares o más bajos a los reportados en la literatura.

Palabras Clave: Diclofenaco, Voltamperometria, Muestras Farmacéuticas, Nanotubos de carbono, Cuantificación.

ABSTRACT

Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) share similar pharmacological actions and undesirable effects. Within the widely prescribed and known drugs, diclofenac exhibits anti-inflammatory, analgesic and antipyretic properties. High consume of this drug has made necessary its control and regulation in pharmaceutical samples. In the present work we propose a methodology to detect and quantify diclofenac.

Quantitation is directly made in aqueous medium, using a carbon paste electrode with carbon nanotubes as working electrode. Diclofenac electrochemistry is analyzed by cyclic voltammetry, with an oxidation peak at a potential of 0.61 V. pH 8 resulted to be the best resulting in a sensitivity of $0.194 \pm 0.09 \mu\text{A} / \mu\text{molL}^{-1}$, detection limit of $0.74 \mu\text{molL}^{-1}$ and quantitation limit of $2.49 \mu\text{molL}^{-1}$, indicating that this could be an alternative to quantify diclofenac in pharmaceutical samples, with better analytical parameters than those reported in literature.

Keywords: Diclofenac, Voltammetry, Pharmaceutical samples, Carbon Nanotubes, Composites.

1. INTRODUCCIÓN

El diclofenaco (DFC) es un derivado fenilacético cuyo nombre químico es ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenil} acético y cuya fórmula molecular es $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ (Figura 1), pertenece al grupo de NSAIDs con propiedades antipiréticas, analgésicas y antiinflamatorias (Kormosh et al., 2009)

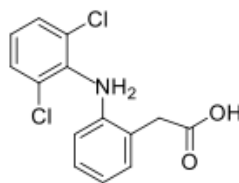


Figura 1. Estructura química del diclofenaco.

El diclofenaco se utiliza generalmente para el tratamiento de condiciones agudas o crónicas en las que están presentes el dolor y la inflamación, como es la artritis reumatoide, espondilitis anquilosante, osteoartritis, lesiones deportivas, espondilitis anquilosante (Yang et al., 2008).

Las técnicas para cuantificar el diclofenaco se basan en los métodos tradicionales como: HPLC pero existen otras técnicas que son para la cuantificación de este fármaco por ejemplo: cromatografía de gases (Degen PH. 1988), espectrofotometría, cromatografía en capa delgada (Bhushan et al, 2007), cromatografía líquida (Roskar, 2003), fluorometría (Daminai, 1999), espectrofotometría de inyección de flujo (Garcia et al., 1998) y la electroforesis capilar de zona (Jin et al., 2000).

Para cuantificar el diclofenaco electroquímicamente destacan los métodos voltamperométricos donde se utilizan diferentes tipos de electrodos de trabajo para seguir la oxidación del diclofenaco como señal analítica: electrodos de carbono modificados con impresión molecular (López et al., 2003), electrodo de grafito pirolítico con nanotubos de carbono de pared simple (Yang et al. 2008), electrodo de grafito pirolítico (Goyal et al., 2010), dopado con Cu-dopado zeolita-expandida grafito –epoxi (Manea et al., 2010). En la industria farmacéutica se han usado de manera confiable y rápida.

Nanomateriales y, especialmente, los nanotubos de carbono (CNT) tienen convertido en el tema de intensas investigaciones en las últimas décadas debido a sus propiedades únicas y las aplicaciones prometedoras en cualquier aspecto de la nanociencia y la nanotecnología (Karimi-Maleh et al., 2014). Debido a sus nanoestructuras unidimensionales únicos, los nanotubos de carbono presentan fascinantes propiedades electrónicas y ópticas que son distintos de otros materiales carbonosos y nanopartículas de otros tipos. CNTs son ampliamente utilizados en electrónicos y optoelectrónicos, biomédica, farmacéutica, energía, catalítica, ana- analí-, y los campos de materiales (Ensafi et al., 2011).

El análisis de drogas y la administración de fármacos juegan un papel importante en el control de calidad de los medicamentos, y tienen un gran impacto en la salud pública (Raoof et al., 2009). Por lo tanto, un método simple, sensible y preciso para la determinación de ingrediente activo es muy importante la industria farmacéutica.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Construcción del electrodo de pasta de carbono

Se construyen la pastas para el electrodo de trabajo, mezclando 47.5% de polvo de grafito, 2.5% de nanotubos de carbono sin activar (MWCNTs-sin activar) y 50% de aceite mineral.

La pasta obtenida se coloca con una microespátula en un tubo de jeringa de 1mL (30 mm de largo por 5mm de ancho) y se compacta. Al final, en un extremo se coloca el contacto eléctrico. Todos los potenciales están referidos al electrodo de referencia plata-cloruro de plata y usando como electrodo auxiliar una barra de grafito ultra puro.

2.2 Estudio electroquímico

Se realiza una voltamperometría cíclica (CV), utilizando un potencióstato metrohm AUTOLAB PGSTAT302n, iniciando en el potencial de corriente nula, en sentido anódico, ciclando en una ventana de potencial de -1300 a 1300 mV y con una velocidad de barrido de 50 mV/s primero para el blanco que consiste en un buffer de fosfatos 0.1 M a pH 7 sin diclofenaco. Después se realizan otras CV's para el sistema diclofenaco-fosfatos ($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$), se analizan las ondas anódicas y catódicas encontradas a diferentes ventanas de potencial. Se realiza también el análisis de los cambios en la intensidad de la máxima corriente anódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ya que esto dará luz sobre el mecanismo que controla el proceso oxidativo.

2.3 Optimización de la voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) para la cuantificación de los fármacos en el electrodo de trabajo propuesto

Se realiza la optimización de los parámetros de análisis propios de la DPV: el ancho del pulso (ms), la amplitud del pulso (mV), el paso del potencial (mV) y el periodo del pulso (ms), de forma que se obtenga la mayor corriente anódica. La optimización de la DPV se lleva a cabo mediante el método Simplex modificado con la ayuda del software MultiSimplex ® versión 2.1

2.4 Caracterización analítica

Mediante el análisis de las curvas de calibración obtenidas con el sistema optimizado, se establecen los límites de detección, cuantificación y la sensibilidad del método propuesto.

El efecto de interferentes en la respuesta se evalúa teniendo en cuenta algunas especies iónicas importantes que normalmente se encuentran como excipientes en las muestras farmacéuticas y que pueden interferir en la respuesta del electrodo, como nitratos, acetatos, cloruros, benzoatos, glicina, ácido ascórbico, lactosa, glucosa, manitol. La interferencia se representa como el porcentaje de error de la máxima intensidad de corriente del diclofenaco respecto a la máxima intensidad de corriente del diclofenaco con el interferente. El estudio se realiza a diferentes concentraciones de los interferentes que van desde una concentración igual, 10 y 100 veces mayor a la concentración usada de diclofenaco.

La reproducibilidad del método propuesto se determina construyendo cinco electrodos de barra de grafito y se evalúa la desviación estándar relativa de las respuestas obtenidas al medir varias veces y consecutivamente la corriente anódica máxima en una misma concentración ($1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$) de diclofenaco con los diferentes electrodos. Para el caso de la repetibilidad se mide cinco veces con un mismo electrodo la corriente anódica máxima en una solución de diclofenaco de $1 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ y se obtienen también las desviaciones estándar relativas.

2.5 Cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas

Diez tabletas del fármaco de interés se trituran hasta llegar a polvo fino y se pesa el equivalente a 275 mg del mismo. Se diluye esta masa en una solución buffer de fosfatos 0.1 molL^{-1} a pH 7 y se transfiere a un matraz aforado de 250 mL. La disolución se agita en un baño de ultrasonido durante 5 min aproximadamente, después se filtra para eliminar el excipiente con un papel filtro de $42 \mu\text{m}$ de tamaño de poro, se transfiere el filtrado a un matraz aforado de 250 mL y se afora. A continuación se toman 121 μL y se aforan a su vez en un matraz volumétrico de 25 mL con el mismo buffer de fosfatos (Farmacopea Mexicana, 2011). Mediante adición patrón y los cálculos correspondientes se realiza la cuantificación del fármaco en la muestra.

Mediante un estadístico t se evalúa si existe evidencia significativa entre el valor obtenido con la metodología propuesta y lo reportado en el marbete de la muestra farmacéutica o con el reportado por un método oficial como lo marca la farmacopea mexicana 2011.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realiza el estudio electroquímico del diclofenaco mediante voltamperometría cíclica en el electrodo de pasta que contiene a los CNT, se llevan a cabo barridos a diferentes ventanas de potencial a una disolución de diclofenaco 1×10^{-3} M, en buffer de fosfatos pH 7. En la Figura 2 se presentan los resultados. En el primer segmento en sentido anódico se observa el pico de oxidación correspondiente al diclofenaco seguido de un segundo proceso anódico, conforme se va acortando la ventana catódica no se observan ningún cambio en el perfil electroquímico, por lo cual se escoge -0.4 V como el potencial catódico para la ventana en estudio. Por otro lado, se hace el corte del límite de potencial anódico a 0.8 V, sin embargo se pierde información importante para la onda de oxidación de diclofenaco lo que afectaría el seguimiento cuantitativo de la molécula, por lo que se decide mantener el límite en 1.3 V.

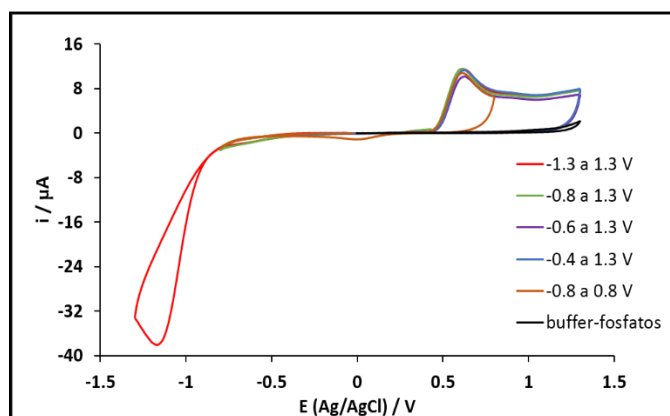


Figura 2. VC's para el diclofenaco para el electrodo de pasta grafito-CNT y aceite mineral.

La señal analítica para el seguimiento de los cambios de concentración del diclofenaco es el pico de oxidación del mismo, que se presenta a un potencial de corriente máxima de 0.61 V en el electrodo de trabajo basado en CNTs.

Se realiza un estudio a diferentes pH's, en un buffer de Britton-Robison 0.1 M, a una concentración fija de diclofenaco. Como se muestra en la Figura 3, a pH 9 se obtiene la mayor intensidad de corriente, sin embargo, hay una fuerte interferencia de la onda del segundo proceso de oxidación. Considerando esto, a pH 8 se define mejor el pico anódico asociado con la oxidación del fármaco y la segunda onda anódica interfiere menos en esta señal, por lo que se escoge este pH para realizar el análisis cuantitativo.

Se realiza el estudio a diferentes velocidades de barrido. En la Figura 4 se muestra la relación de la máxima intensidad de corriente del pico anódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del diclofenaco donde se observa una tendencia lineal, lo que sugiere que el proceso de oxidación está controlado por la difusión de la especie electroactiva hacia la superficie del electrodo.

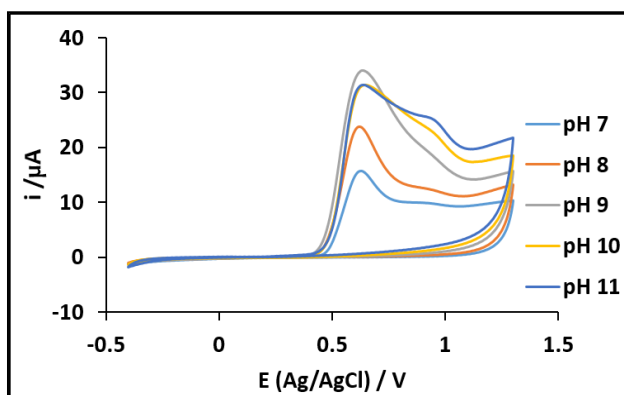


Figura 3. Estudio de pH en un buffer Britton-Robison 0.1 M, en un rango de 6-10, con una [diclofenaco] = 1×10^{-3} M.

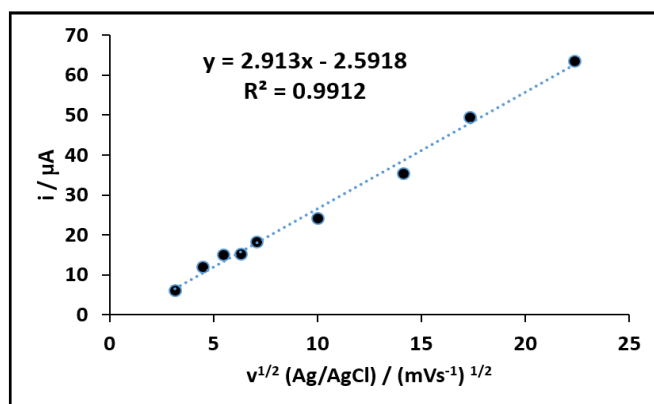


Figura 4. Ajuste lineal entre la intensidad de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido.

Se realiza la optimización de la señal analítica de forma que se maximice la corriente anódica, a un potencial de 0.6 V, con el método simplex modificado. Se realizaron 23 experimentos para el electrodo de polvo de grafito-CNT, donde se encontraron los parámetros óptimos para la DPV que se muestran en la Tabla 1, usando una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V, a una concentración de diclofenaco de 1×10^{-3} molL⁻¹, y a 25 °C.

Tabla 1. Parámetros óptimos de la PDV encontrados con el software Multi-Simplex.

Paso E (mV)	Ancho pulso (ms)	Periodo pulso (ms)	Amplitud pulso (mV)	Respuesta (μA)
20	19	99	92	79

Se realizaron tres curvas de calibración usando los parámetros óptimos de la DPV de la Tabla 1, en la Figura 5 se muestra el resultado del promedio de las tres repeticiones a diferentes intervalos de concentración, tomando en cuenta la máxima corriente del pico de oxidación para el diclofenaco. Se obtienen dos intervalos lineales uno a concentraciones bajas y otro a concentraciones medias, obteniendo los parámetros analíticos que se reportan en la Tabla 2, donde se observa que en ambas concentraciones, se obtiene límites de cuantificación bajos y una alta sensibilidad.

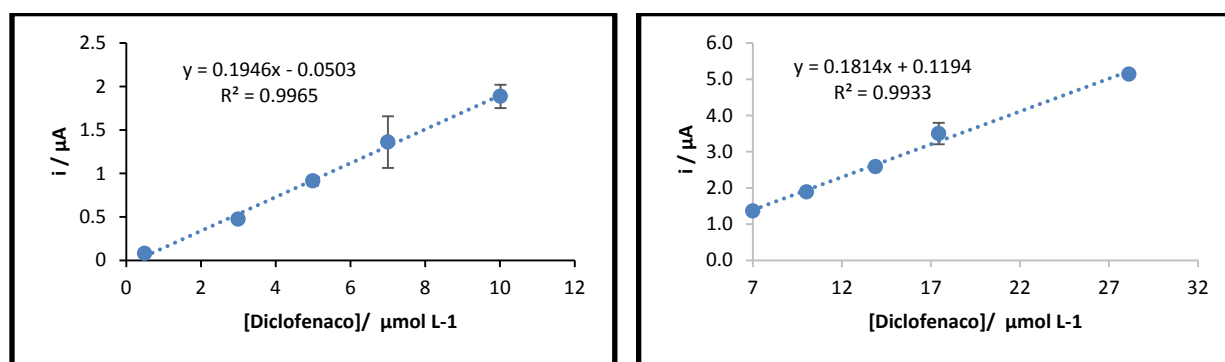


Figura 5. Curva de calibración para el diclofenaco en un buffer Britton-Robison 0.1 molL⁻¹ a pH 8. Usando el electrodo de grafito-NTC a concentraciones bajas y medias.

Tabla 2. Parámetros analíticos para el electrodo propuesto.

Parámetros analíticos	Electrodo Grafito-CNT	
	Bajas Concentraciones	Altas Concentraciones
Sensibilidad($\mu\text{A}/\mu\text{molL}^{-1}$)	0.194 ± 0.09	0.181 ± 0.04
R^2	0.996	0.993
[LOD] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0.74	2.55
[LOQ] ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2.49	8.52
IC ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0.5– 10	8.52 – 30

Se analiza la influencia sobre la respuesta analítica de algunas especies químicas que podrían contener los excipientes en la presentación comercial del diclofenaco. En la Tabla 3 se muestra el porcentaje de error relativo para cada interferente analizado, los principal interferente es el ácido ascórbico ya que presentan una fuerte alteración en la respuesta analítica incluso a una concentración igual a la del diclofenaco, debido a que este fármaco presentan actividad redox a un potencial cercano a 0.610 V.

Tabla 3. Estudio de interferentes a una concentración de diclofenaco 1.5×10^{-5} mol L⁻¹.

Interferente	% error [Inter]= 1.5×10^{-5} mol L ⁻¹	% error [Inter]= 1.5×10^{-4} mol L ⁻¹	% error [Inter]= 1.5×10^{-3} mol L ⁻¹	% error [Inter]= 1.5×10^{-2} mol L ⁻¹
Yoduro	-	5.35	-	+
Nitrato	-	-	9.05	43.42
Cloruro	-	-	-	4.53
Fluoruro	-	-	7.82	52.39
Glucosa	9.06	23.46	91.36	+
Lactosa	-	7.41	37.45	+
Ácido Ascórbico	48.56	+	+	+

[-] El % de error es prácticamente cero.

[+] El % de error es mayor al 100%

Se realiza la cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas y se comparan la metodología propuesta con la metodología aceptada en normas, a un nivel de confianza del 95% (Tabla 4). Al realizar el análisis t se puede concluir que no existe diferencia significativa entre los valores encontrados con la metodología propuesta y el método espectrofotométrico.

Tabla 4. Concentración de diclofenaco en muestras farmacéuticas.

Fármaco	A	B
Cantidad en el membrete (mg)	100	100
Cantidad encontrada con la metodología propuesta (mg)	81.5	89.8
Cantidad encontrada con el método espectrofotométrico (mg)	79.9	89.9
Estadístico t_{exp} [a]	0.12	0.02

[a] $n_1=3$, $n_2=3$ $t_{critico, 4 gl}=2.78$, 95% de nivel de confianza

4. CONCLUSIONES

El método que se propone es una alternativa para cuantificar diclofenaco en muestras farmacéuticas comerciales en solución acuosa, en donde se cuantifica el analito siguiendo una onda anódica a un potencial de 0.61 V, utilizando un electrodo de trabajo de pasta con NTC, los parámetros analíticos

obtenidos se realizaron a pH 8, obteniendo una sensibilidad alta, límites de cuantificación y detección bajos. Al realizar la cuantificación de diclofenaco en muestras reales se comprobó que el método propuesto es muy competitivo con el oficial.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 180989.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. PH Degen: Anal.Bioanal. Drugs Metab, 1988, vol 18, pp. 107–114.
- [2]. R Roskar, V Kmetec: Biomed. Chromatogr, 2003, vol. 5, pp. 57–64.
- [3]. R. Bhushan, D. Gupta, A. Mukherjee: Biomed. Chromatogr, 2007, vol. 21, pp.1284-1290.
- [4]. W. Jin, J. Zhang: Chromatography A, 2000, vol. 868, pp. 101–107.
- [5]. M.C.B. López, J.L. Castañón, A.J.M. Ordieres, P.T. Blanco: Anal Bioanal Chem, 2003, vol. 377, pp. 257–261.
- [6]. X. Yang, F. Wang, S. Hu: Mater. Sci. Electrochem., 2012, vol. 7, pp. 2109 – 2122.
- [7]. Rajendra N. Goyal, Sanghamitra Chatterjee, Bharati Agrawal: Sensors and Actuators, 2010, vol. B145, pp. 743–748.
- [8]. H. Karimi-Maleh, M. Moazampour, H. Ahmar, H. Beitollahi, A.A. Ensafi: Measurement, 2014, vol. 51, pp. 91–99.
- [9]. A.A. Ensafi, H. Karimi-Maleh, S. Mallakpour, B. Rezaei: Colloids Surf., 2011, Vol. B 87, pp. 480–488.
- [10]. J.B. Raoof, R. Ojani, H. Karimi-Maleh: 2009, Appl. Electrochem., Vol. 39, 1169–1175.