

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 Recicladados 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% $< 75 \mu$ (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.

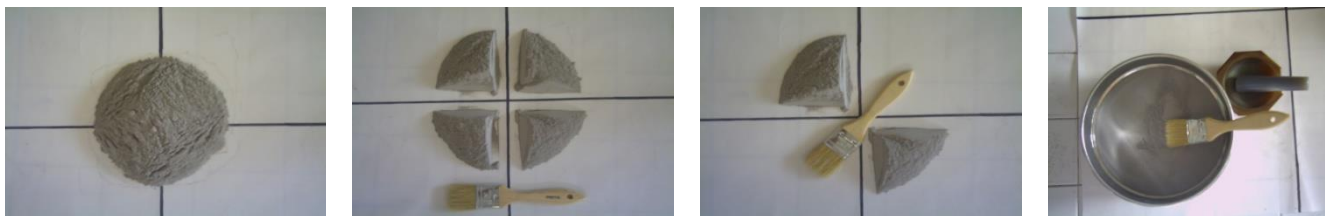


Figura 1. Secuencia del método manual de cuarteo y molienda de las muestras de agregados reciclados.

2.3 Microanálisis químico MEB-EDS

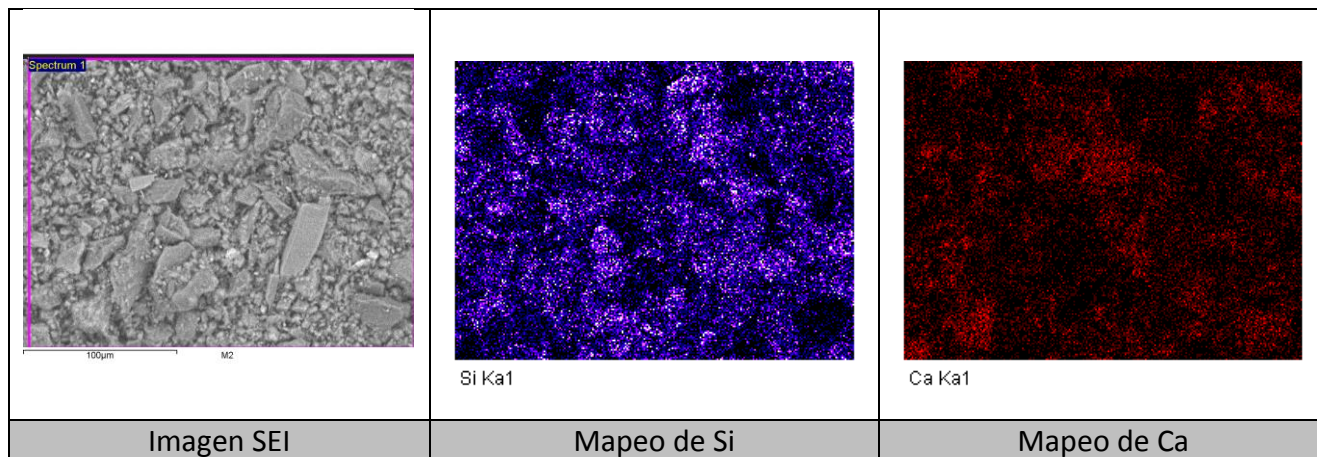
La composición química elemental se determinó mediante un microscopio electrónico de barrido de bajo vacío JEOL JSM5900LV, con detector EDAX marca OXFORD modelo 7274, usando un voltaje de 20 Kv. Los polvos secos se colocaron en portamuestras de aluminio formando una capa uniforme sin recubrir. Mediante 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.

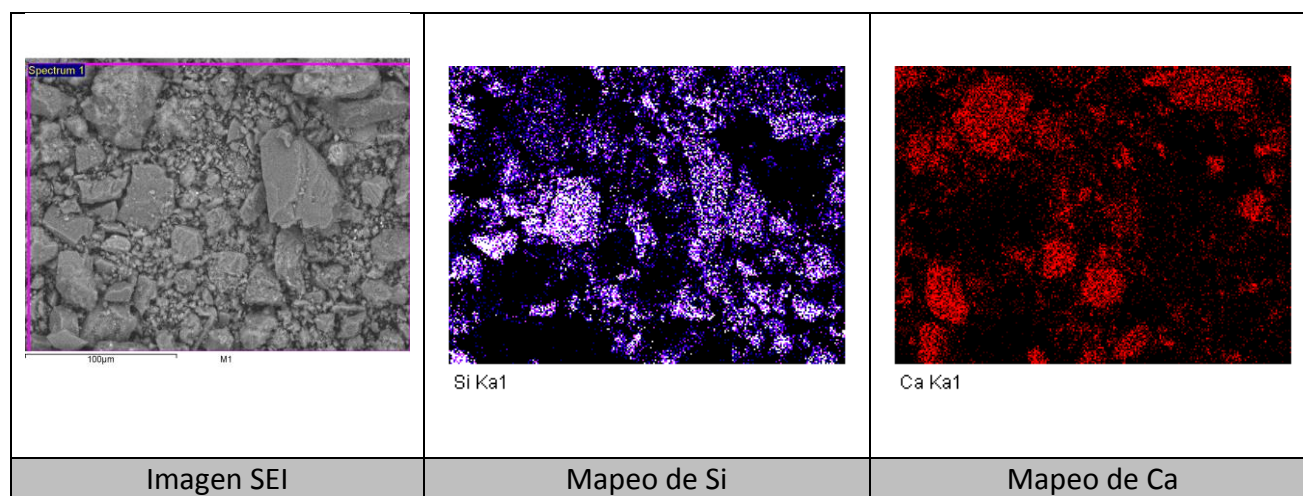
Microanálisis químico			Espectro EDS
Elemento	% en peso	% atómico	
O	56.28	71.52	
Na	1.82	1.61	
Mg	1.31	1.09	
Al	5.46	4.11	
Si	19.68	14.21	
K	1.24	0.64	
Ca	11.44	5.81	
Fe	2.77	1.01	
Total	100.00	100.00	

**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, UAEH, 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 polioliol, 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 polioliol 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.

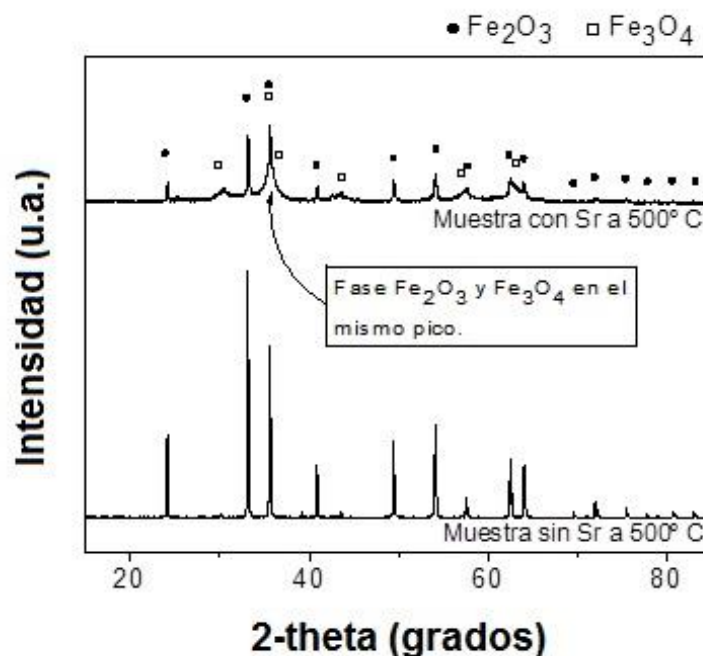


Figura 1. Patrones DRX de las muestras tratadas a 500°C.

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 ($M_{\text{especifica}}$) 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 $M_{\text{especifica}}$ 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 .

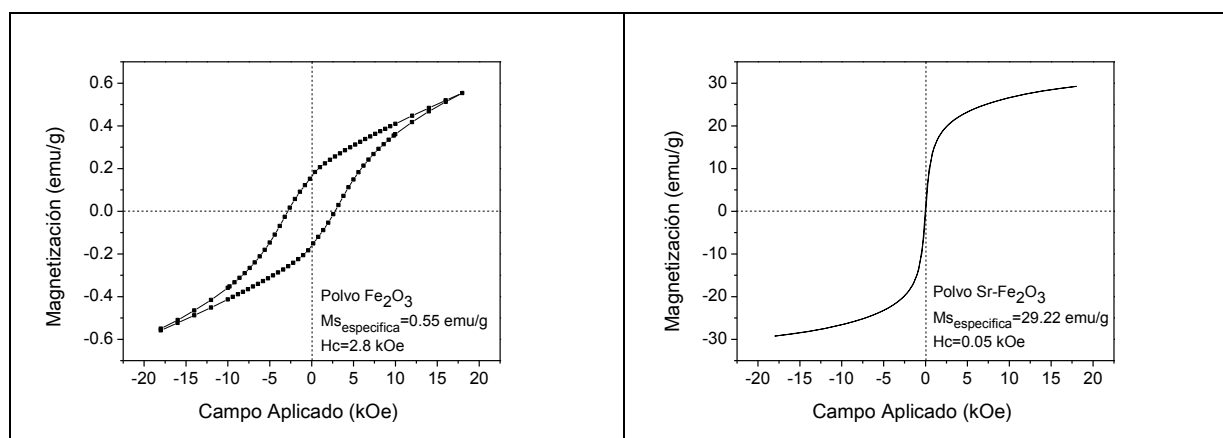


Figura 2. Estudio magnético de las muestras tratadas a 500°C.

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 posea estroncio, la cual fue ajustada con un sextete con relación en intensidad de 3:2:1:1:2:3.

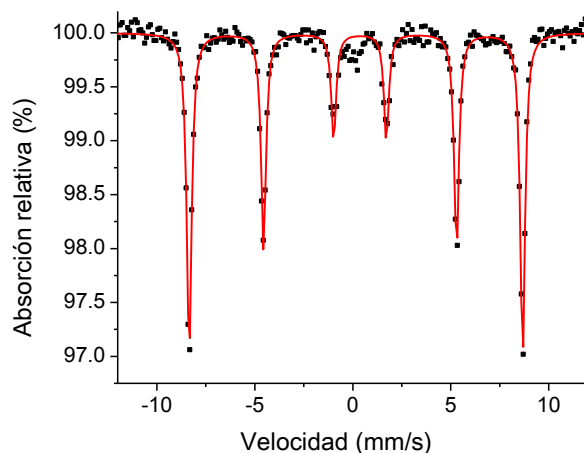


Figura 3. Espectroscopia Mössbauer de la muestra sin Sr.

La tabla 1 muestra los parámetros hiperfinos obtenidos al ajustar los resultados del polvo sin estroncio. El valor de Bhf 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 entalpia 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. Petrilaa, 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 oceptoras 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

systems 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 wrong 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 oceptoras 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.

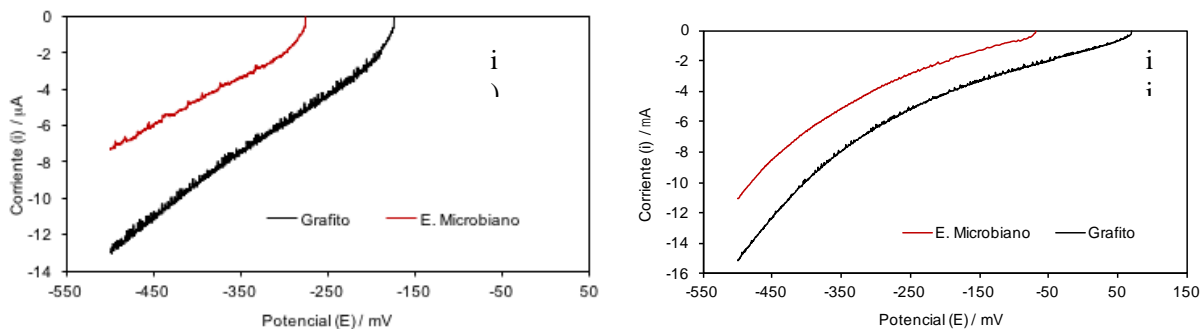


Figura 1. Voltamperograma de electrodo de grafito y electrodo microbiano en i) medio de peptona y ii) lactosuero a una velocidad de barrido de 1 mV/s.

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.

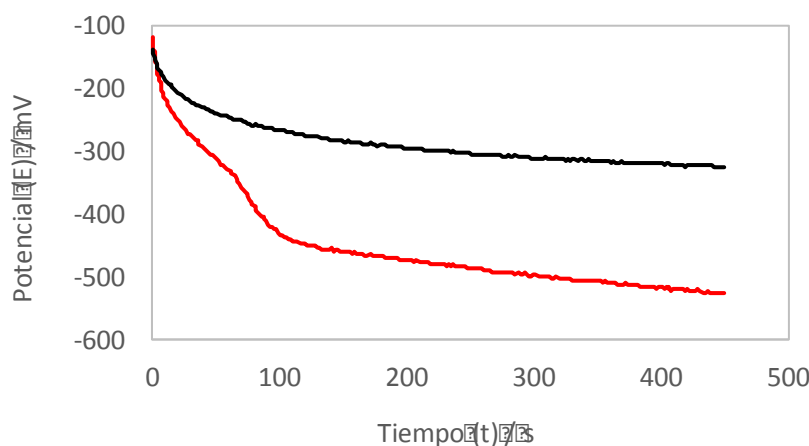


Figura 2. Cronopotenciograma de electrodo de grafito (línea negra) y electrodo microbiano (línea roja) en lactosuero cuando se impone una corriente de $-1 \mu\text{A}$ durante 450 s.

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 microscopía 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

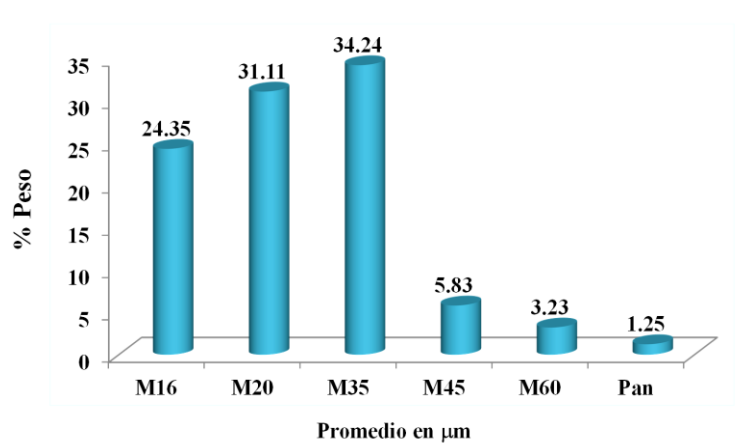
3.1 Análisis granulométrico

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

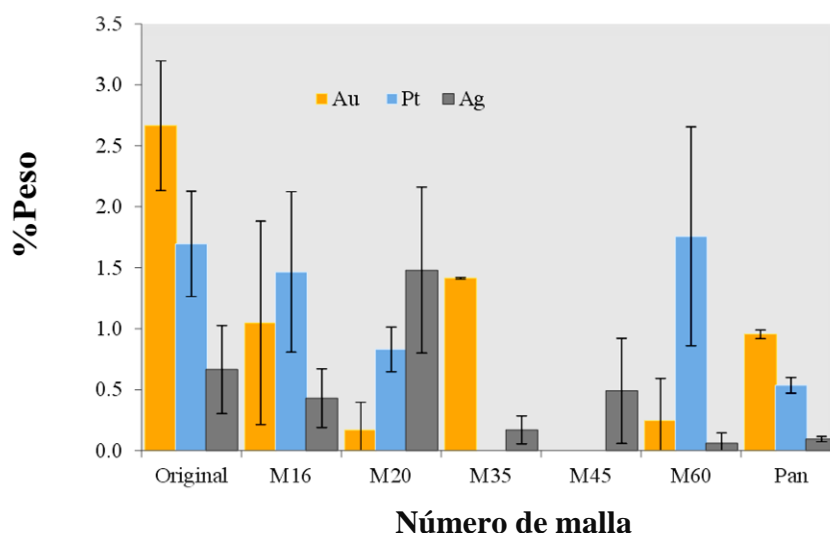


Figura 2. Gráfico comparativo del contenido de MP en las muestras Original, M16, M20, M35, M45, M60 y Pan.

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 digeridos. 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.

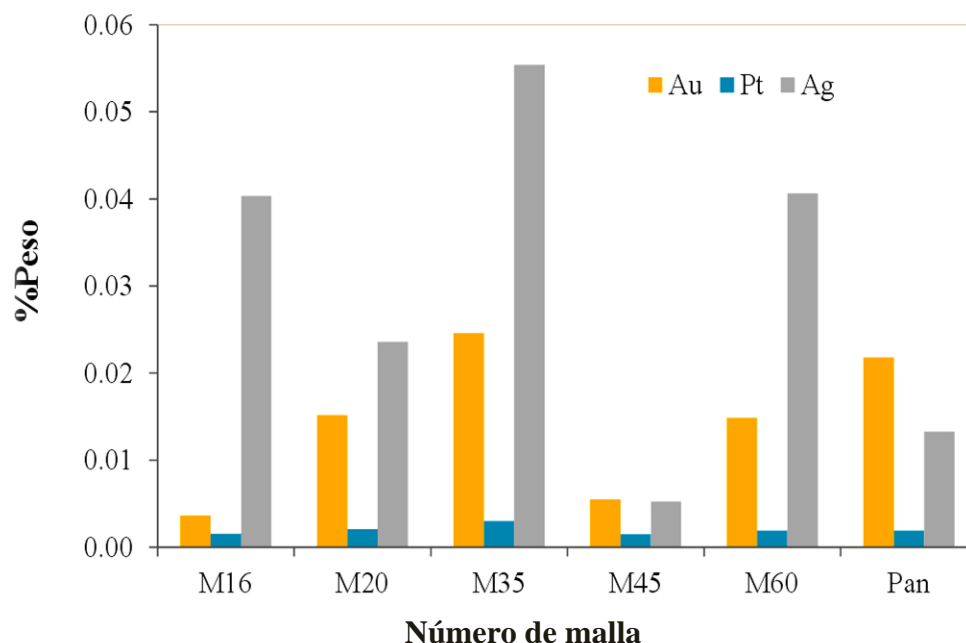


Figura 3. Comparación del porcentaje de Au, Ag y Pt en los diferentes tamaños de partícula de las muestras M16, M20, M35, M45, M60 y Pan.

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 mayor 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 Fe_2B . 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 Fe_2B 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.

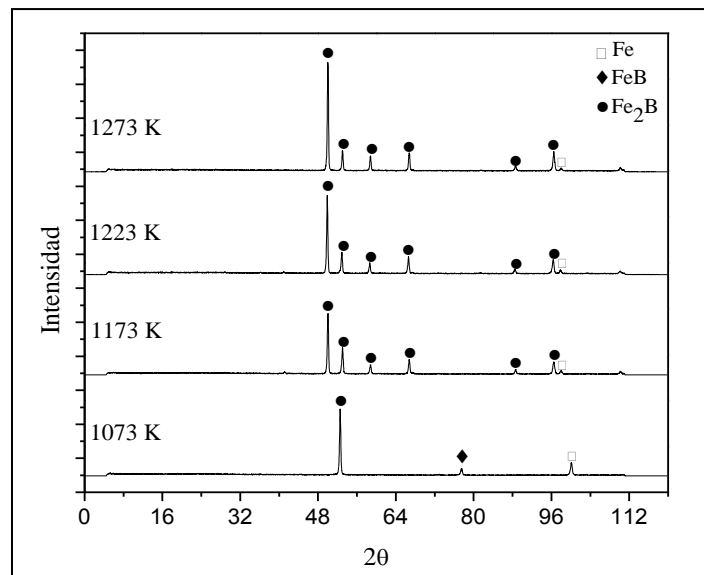


Figura 1. Patrones de difracción del estudio de Rayos X para las muestras boruradas durante 3h.

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.

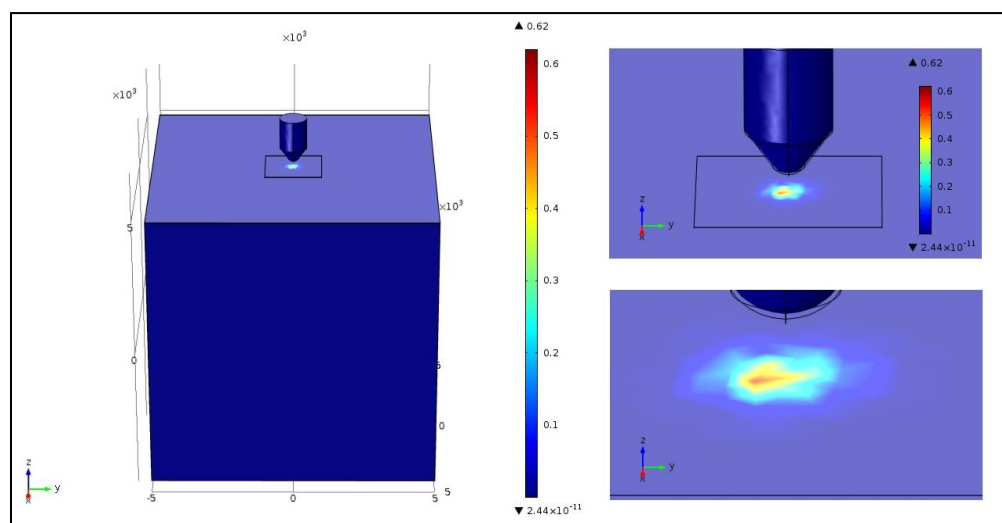


Figura 2. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el acero DIN UC1 con un espesor de capa de 26.48 μm .

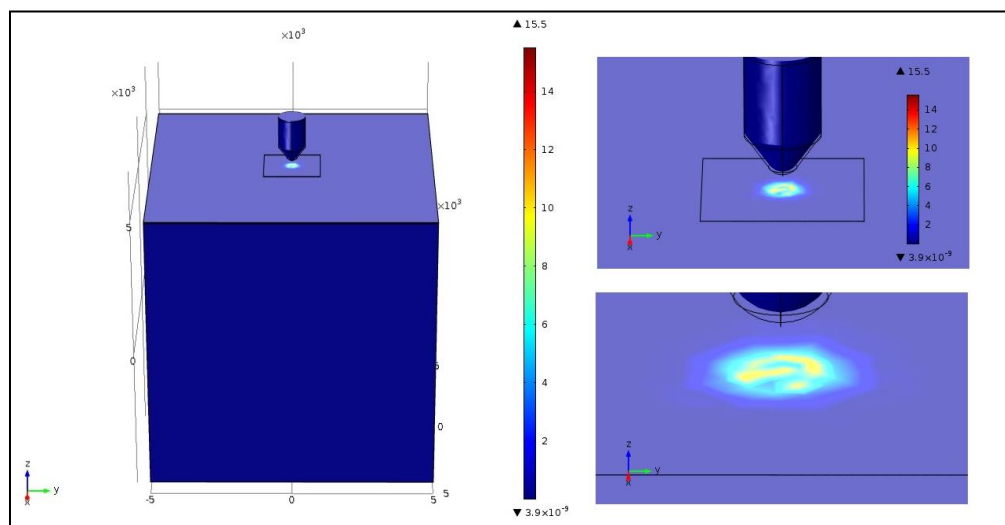


Figura 3. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el hierro con un espesor de capa de 45.71 μm .

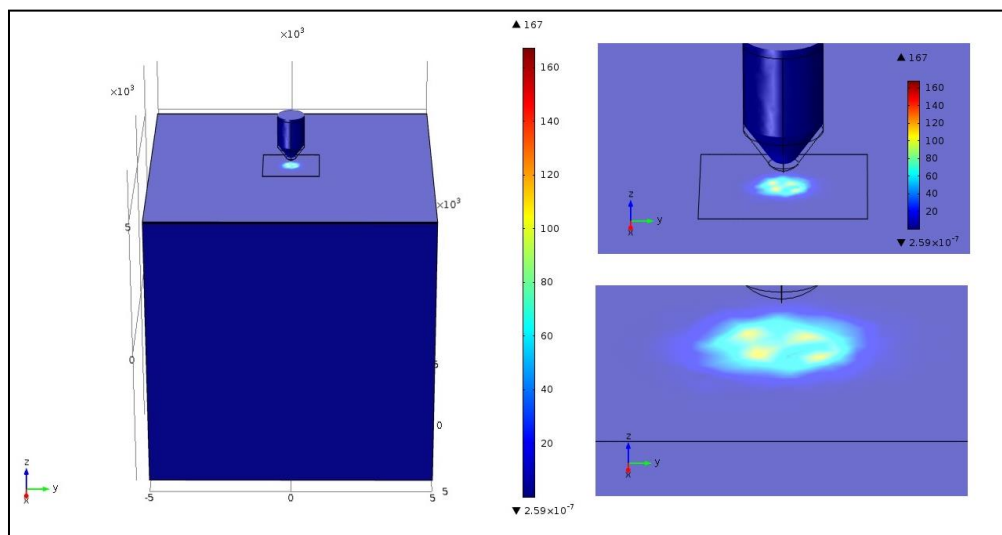


Figura 4. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el hierro con un espesor de capa de 60.04 μm .

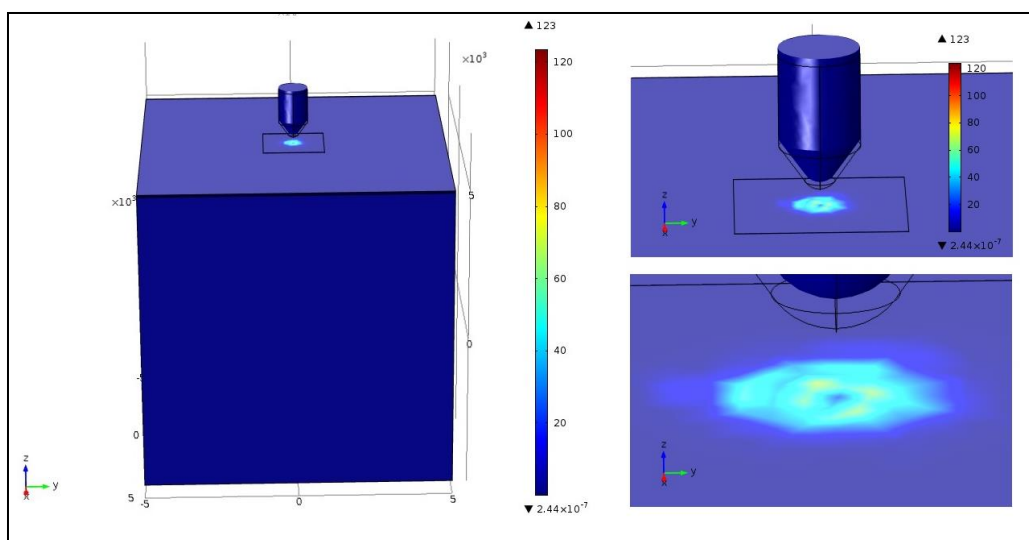


Figura 5. Resultados de la simulación de la prueba de adherencia para el acero SAE1045 con un espesor de capa de 75 μm .

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].

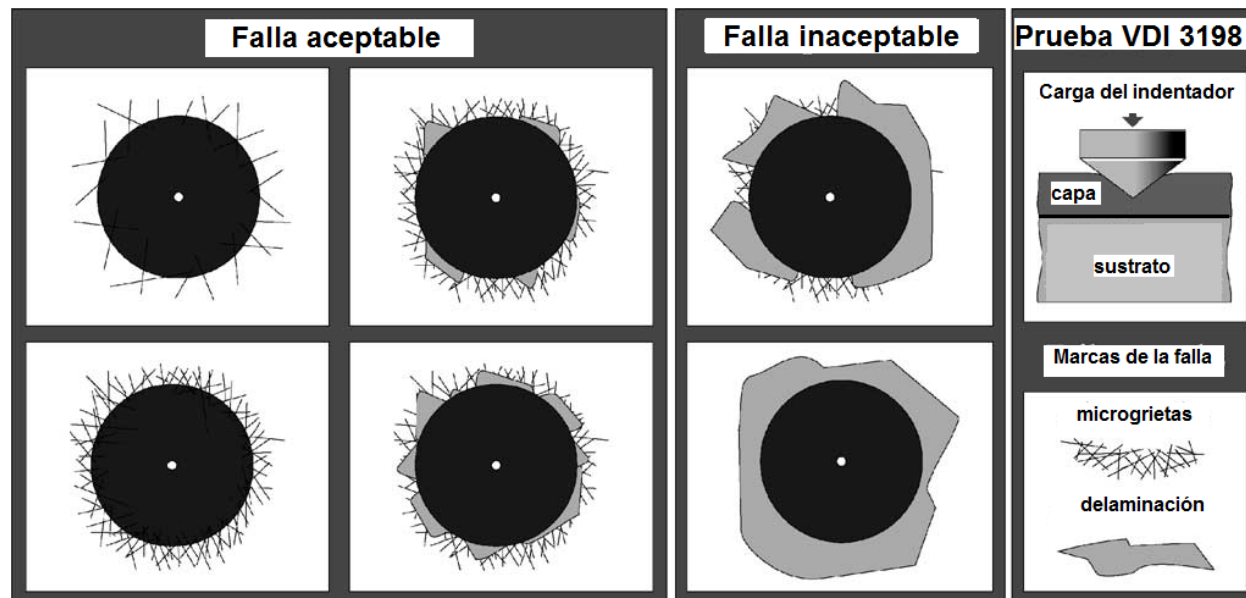


Figura 6. El principio de la prueba de indentación VDI 3198.

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].

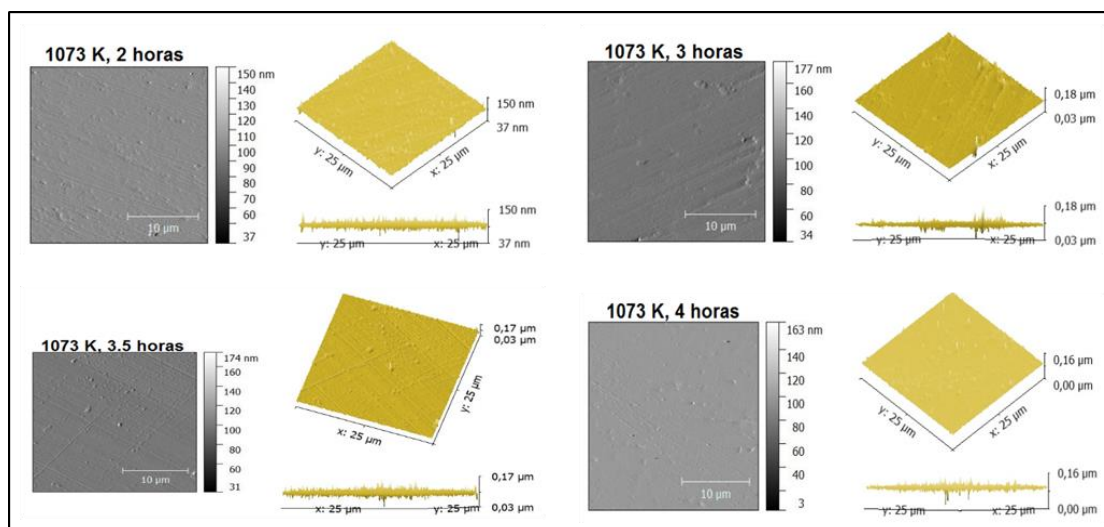


Figura 7. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1073 K.

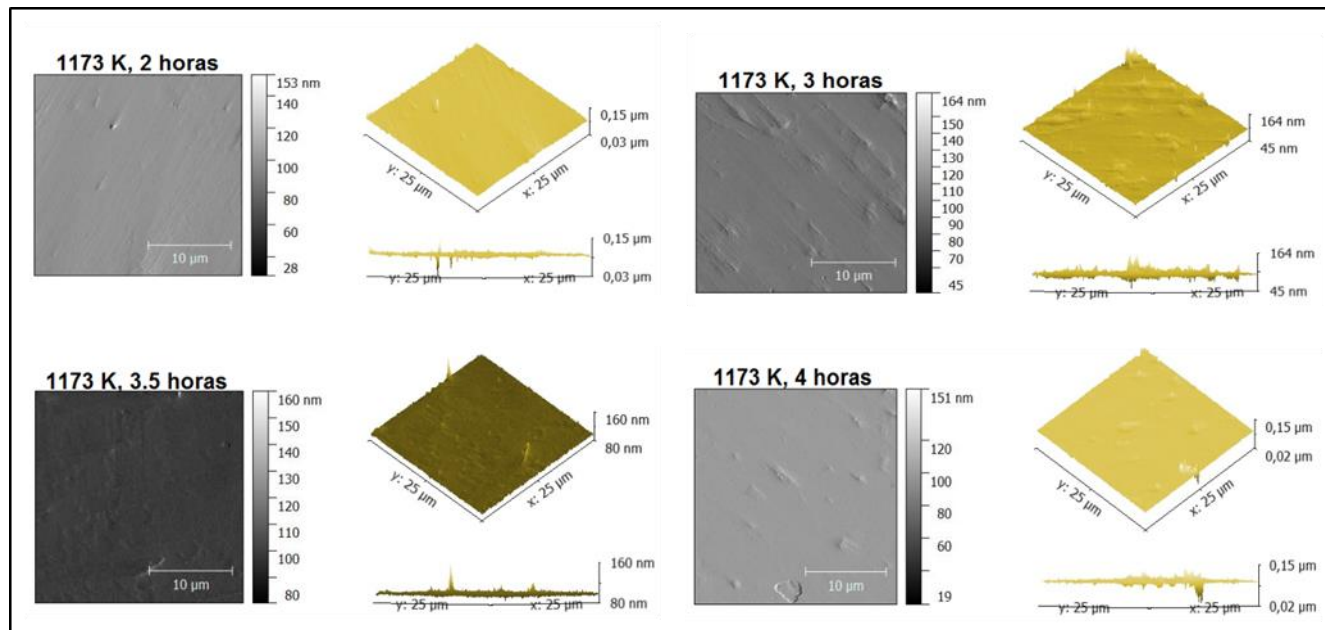


Figura 8. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1173 K.

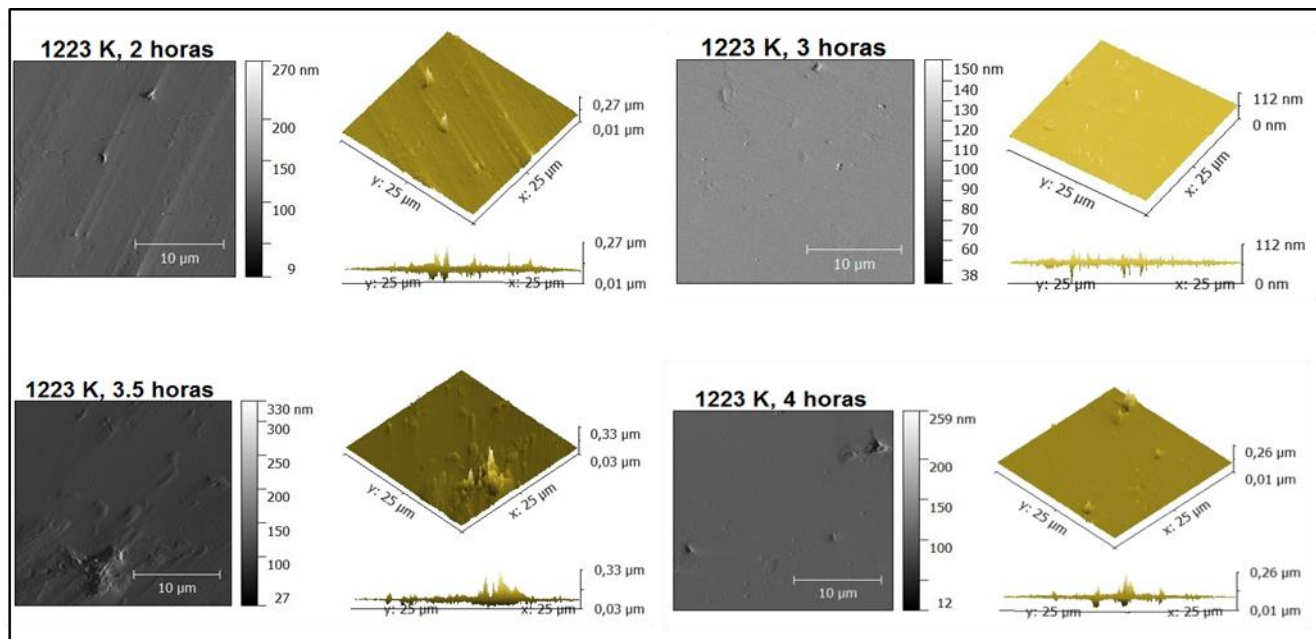


Figura 9. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1223 K.

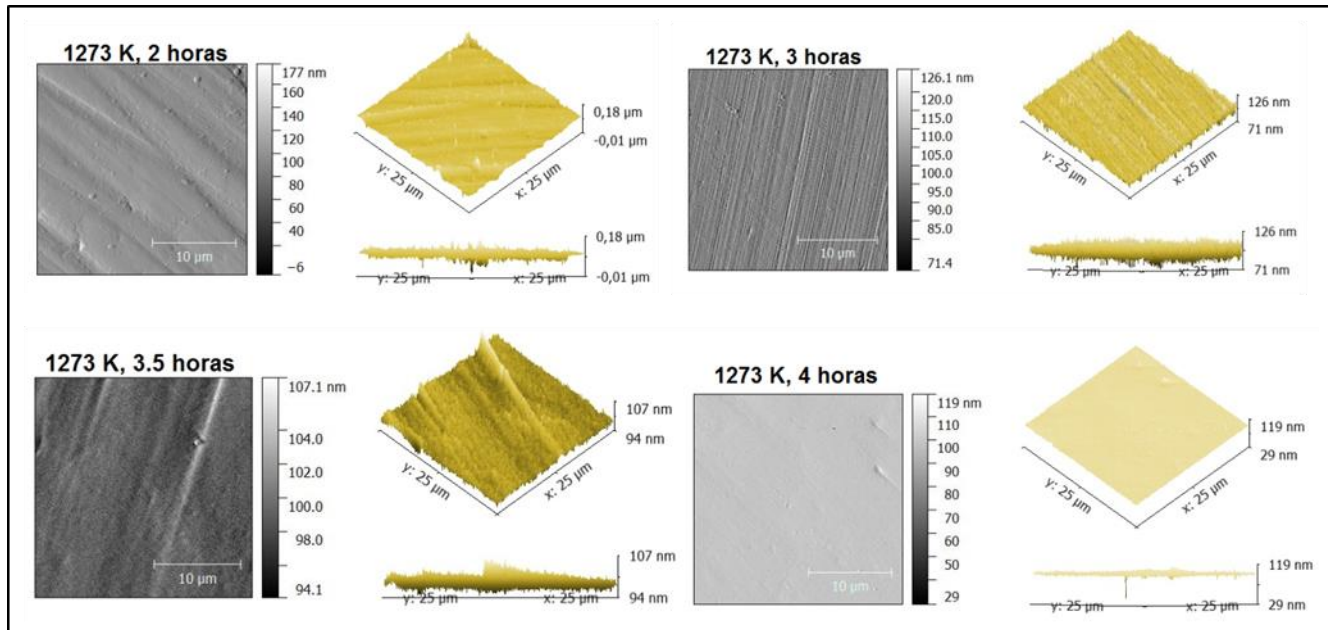


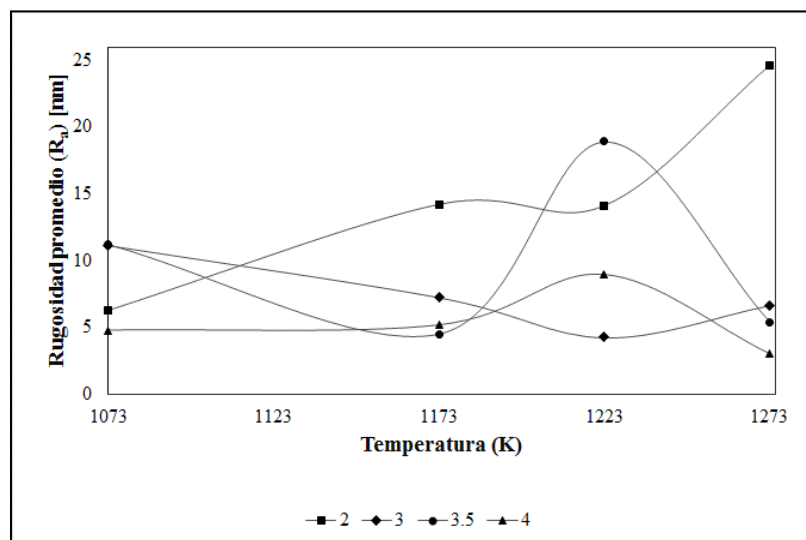
Figura 10. Imágenes del análisis por AFM del acero DIN UC1 tratado termoquímicamente por borurización a 1273 K.

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 Fe_2B , 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			
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			
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			
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, n° 7, pp. 1465-1485.
- [10] M. Keddam, 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, UA EH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
lizbeth_3194@hotmail.com; lima@uaeh.edu.mx; heraclio@uaeh.edu.mx

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

^cÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UA EH, 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-hidroxicumarina 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-hidroxicumarina 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) ν_{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 %.

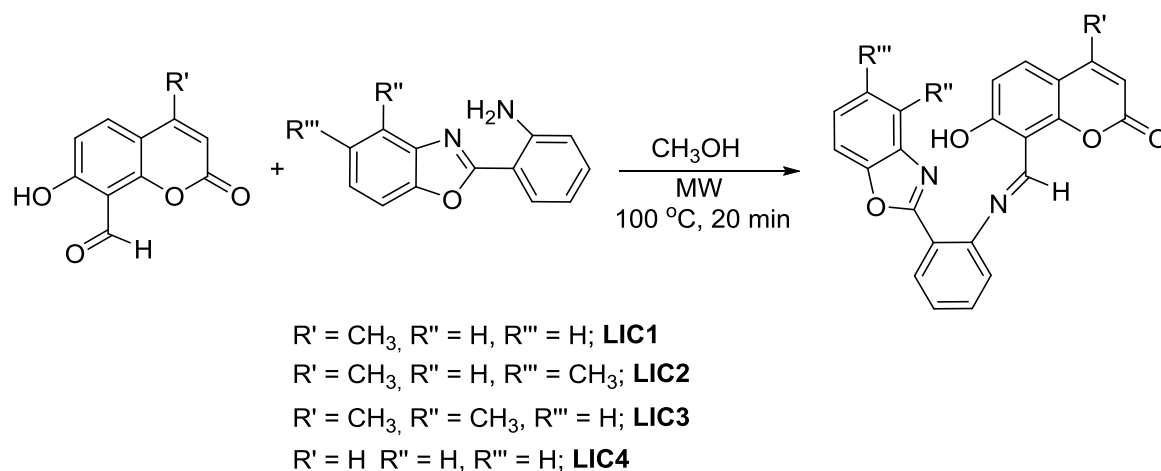
Compuesto LIC4

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) ν_{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].

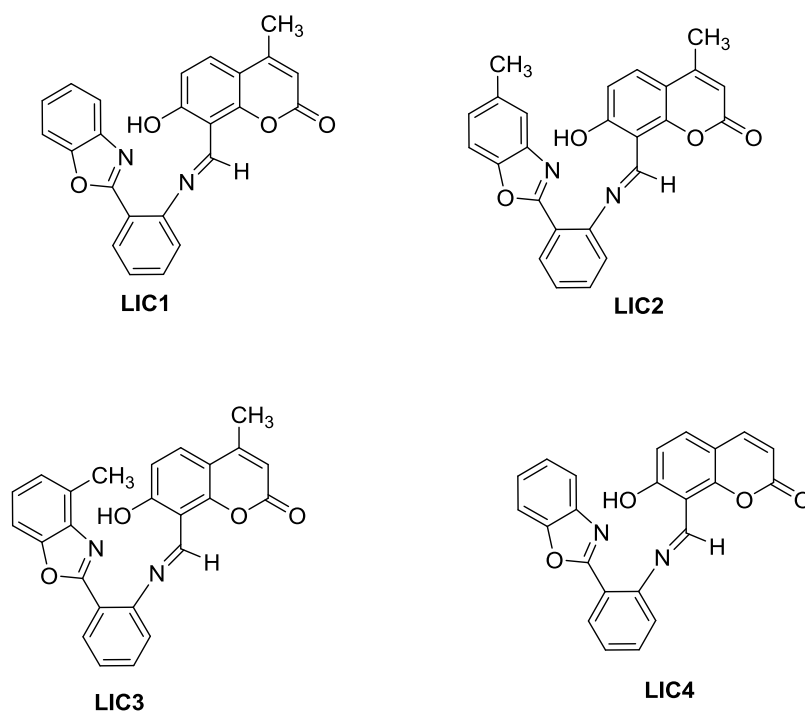


Figura 1. Iminocumarinas sintetizadas.

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 λ_{\max} (nm)	Em λ_{\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 espectros 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.

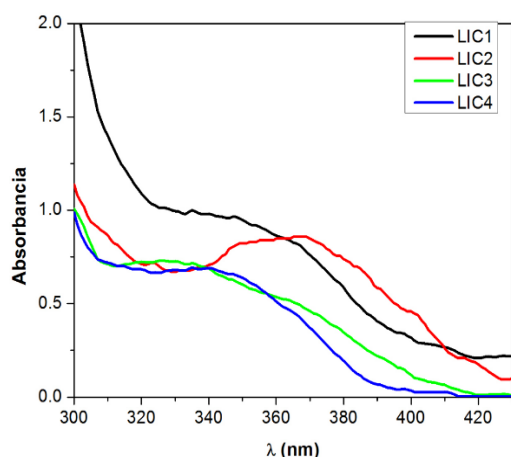


Figura 2a. Espectros de Absorción de las Cumarinas **LIC1-LIC4** en THF.

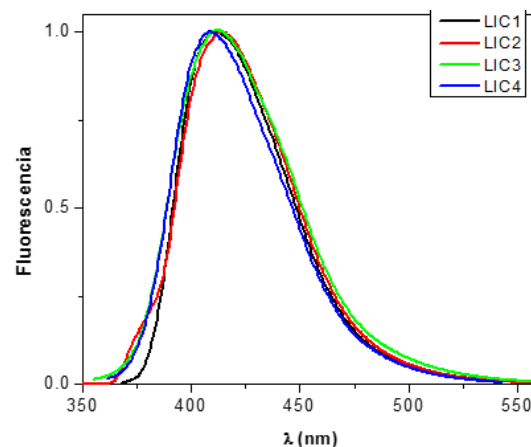


Figura 2b. Espectros de Emisión de las Cumarinas **LIC1-LIC4** en THF.

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. Shiraiishi, 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, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo
fco.german.mejia@gmail.com, ventura.rl65@gmail.com, rosaangelesv@hotmail.com

^bÁrea Académica de Computación y Electrónica, UAEH, 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, HC=N), 7.82–6.52 (m, 16H, Ar), 6.51 (b, 4H, -NH₂), 4.20 (t, 8H, J = 6.7 Hz, CH₂ α -O), 1.92–1.20 (b, 48H, -CH₂), 0.89 (b, 12H, CH₃).

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.

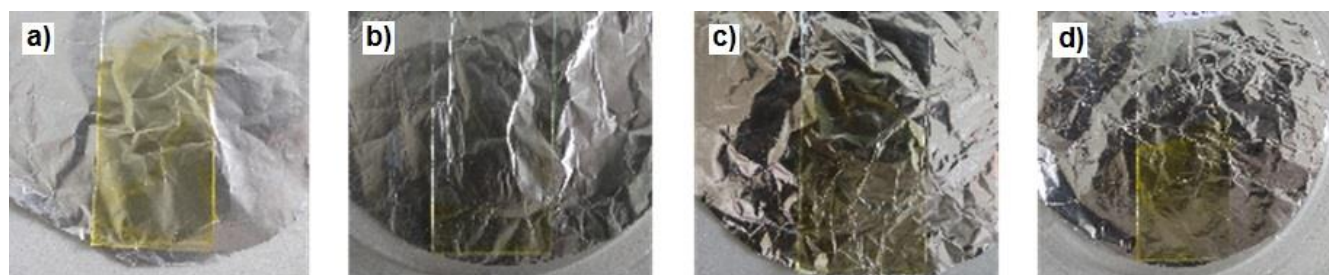


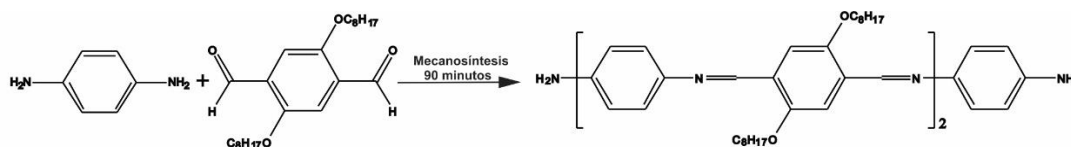
Figura 1. Películas fabricadas del compuesto OIC en distintos solventes a) cloroformo, b) diclorometano, c) metanol y d) THF.

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.

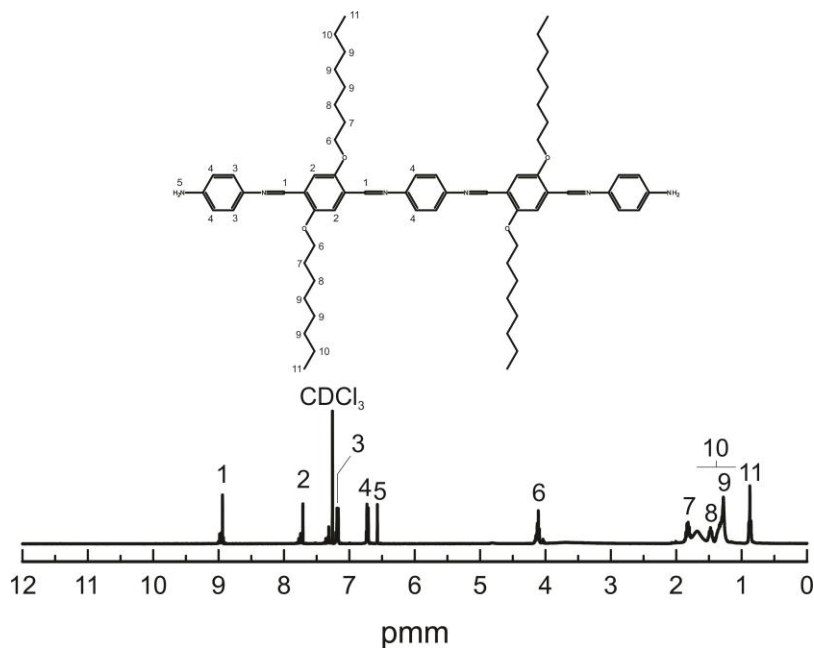


Figura 2. RMN de ^1H del compuesto conjugado imina OIC empleando CDCl_3 como disolvente y un equipo Varian de 400 MHz.

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.

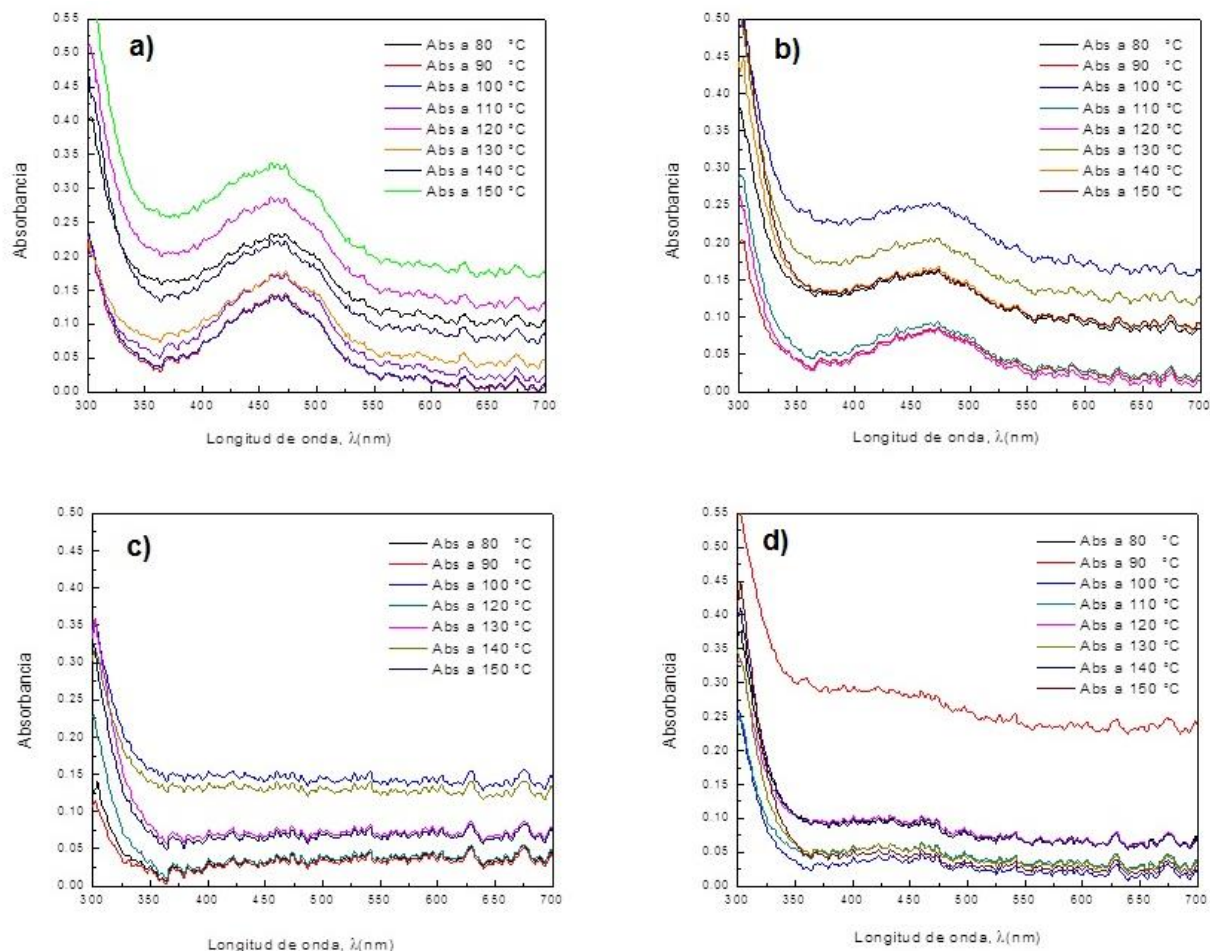


Figura 3. Absorbancia del compuesto OIC con diferentes solventes a un tratamiento térmico: a) Cloroformo, b) Diclorometano, c) Metanol, d) THF.

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 electrochromism 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, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

^b Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, IPN, Adolfo López Mateos. Ciudad de México. jcjuarez@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 Ortoclasa (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: difractor 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].

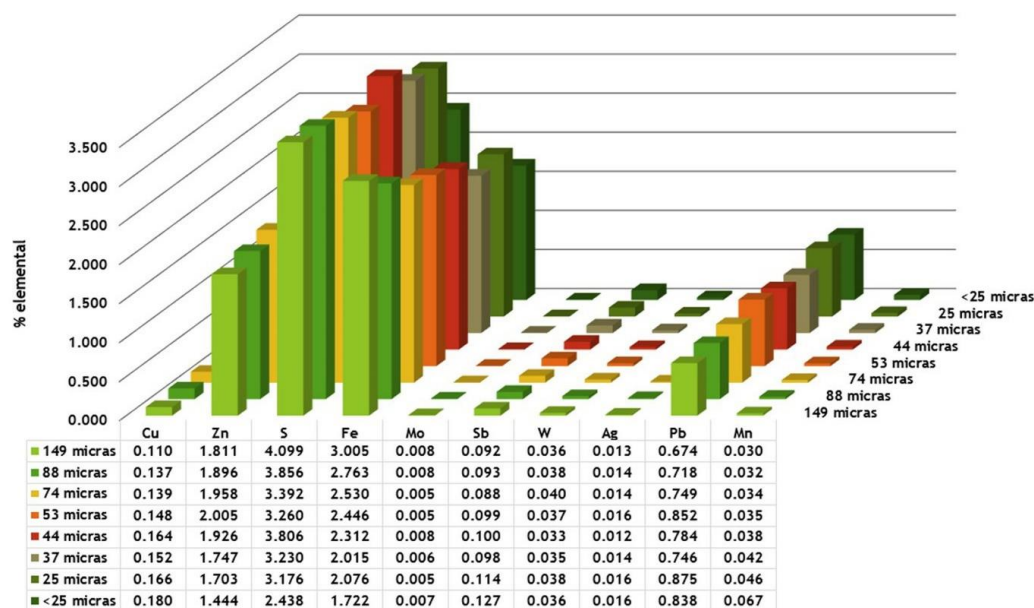


Figura 1. Composición química en porcentaje de la muestra mineral de la mina Concordia a diferentes tamaños de partícula.

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].

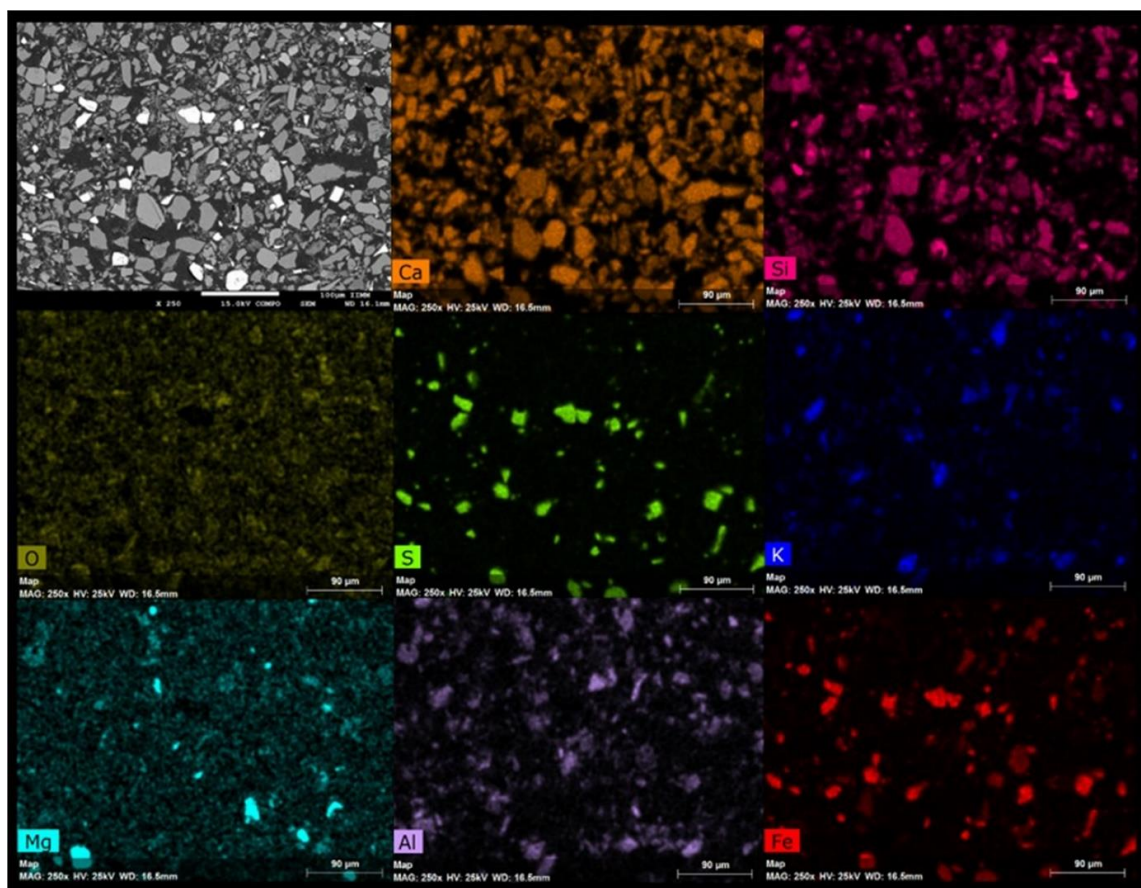


Figura 2. Mapeo realizado a las partículas del mineral, obtenido a 250X.

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.

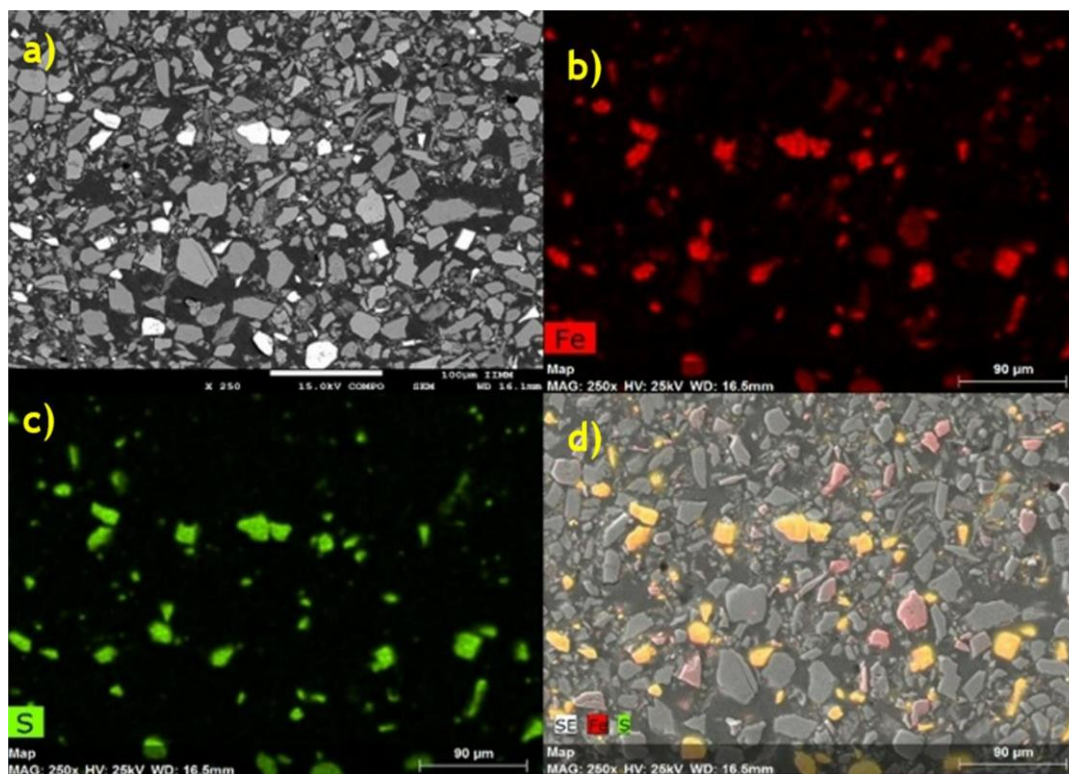


Figura 3. a) Micrografía obtenida por electrones secundarios de la muestra mineral. b) Distribución de hierro en las partículas minerales. c) Distribución de azufre en las partículas del mineral. d) Correlación del mapeo realizado a partículas metálicas.

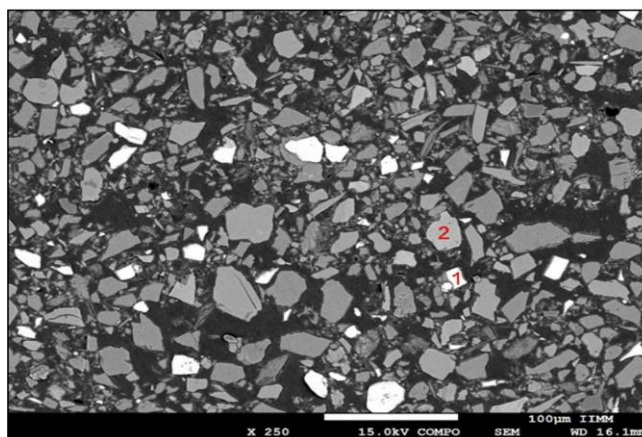


Figura 4. Análisis puntual realizado a partículas finas del mineral de la mina Concordia.

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].

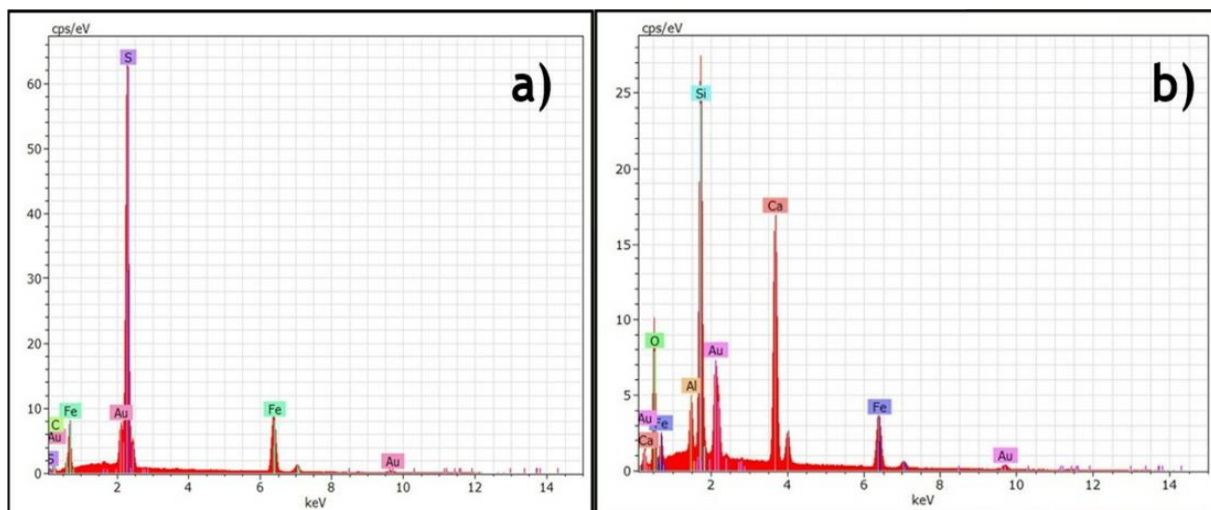


Figura 5. a) Análisis de dispersión de energía realizado a partículas metálicas. b) Análisis de dispersión de energía realizado a partículas no metálicas.

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].

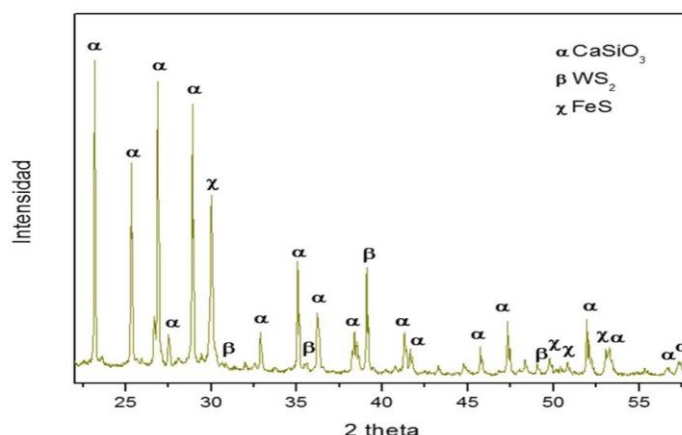


Figura 6. Difractograma de rayos X de las partículas blanca de la muestra mineral.

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].

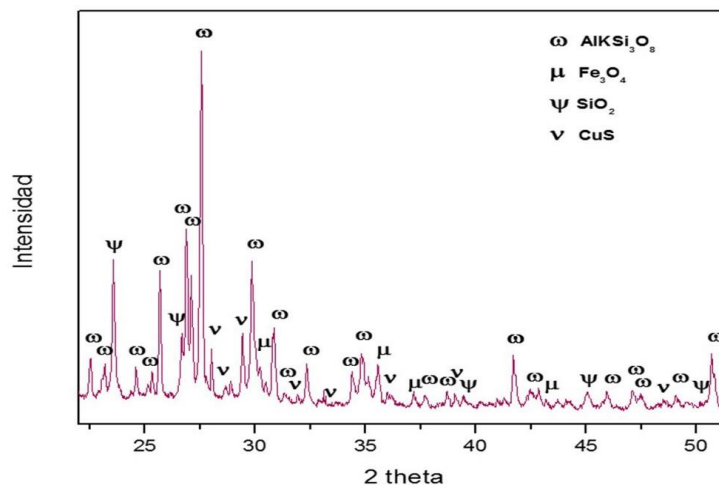


Figura 7. Difractograma de rayos X de las partículas grisáceas de la muestra mineral.

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. Armenta, G. Villaseñor, R. Rodriguez, L.K. Ongley and H. Mango; *Environ. Geology*, 2001, vol. 40, pp. 571-581.