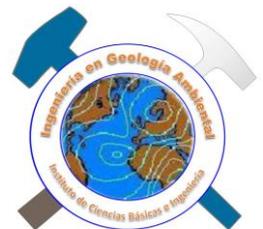




Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

2013



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Memorias
VI ENCUENTRO DEL AACTyM



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

Humberto Augusto Veras Godoy
Rector

Orlando Ávila Pozos
Director del Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

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



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

2013

MEMORIAS

EDITORES:

Misael Cruz Sánchez

Enrique Cruz Chávez

María Isabel Reyes Valderrama

Isauro Rivera Landero

Leticia Esperanza Hernández Cruz

Alberto Arenas Flores



PRÓLOGO

El Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales surge como una iniciativa para divulgar la investigación realizada por los investigadores y alumnos de posgrado permitiendo la colaboración entre los diferentes cuerpos académicos que la constituyen.

El principal objetivo de este evento académico es mejorar la calidad tanto de la investigación como de la enseñanza en los diferentes programas educativos de licenciatura y posgrado impartidos en el área.

En el VI Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales se presentan treinta y un trabajos de investigación que corresponden a las áreas de Ciencias de la Tierra, Geología, Ciencias de los Materiales, Química, Astronomía y Sistemas de Información Geográfica, lo cual refleja la diversidad y el carácter multidisciplinario del trabajo científico en el área.

Se espera que en el futuro se pueda contar con una mayor participación tanto de investigadores como de alumnos para permitir la consolidación nacional e internacional de este importante evento académico.

Los editores



INDICE

1. **PRODUCCIÓN DE PARTÍCULAS MICROMÉTRICAS DE ARCILLAS CAOLINÍICAS EMPLEANDO UN HIDROCICLÓN** 1
Felipe Legorreta García, Luis Abraham Rodríguez Vázquez, Leticia E. Hernández Cruz y Ma. Aurora Veloz Rodríguez.
2. **IMPORTANCIA DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC): SÍNTESIS DE Pt /NTC y Ru/NTC** 10
Juan Antonio Azpeitia Vera, Felipe Legorreta García, Arturo Abreu Corona y Jorge Noel Gracida Rodríguez
3. **EVENTOS DE ANOXIA OCEÁNICA EN LA FORMACIÓN AGUA NUEVA (CENOMANIANO/TURONIANO: CRETÁCICO SUPERIOR) EN MÉXICO CENTRAL** 19
Alberto Blanco Piñón, Florentin Jean Marie Robert Maurrasse, Silvia Patricia Ambrocio Cruz, Enrique Cruz Chávez, José Cruz Escamilla Casas y Agustín Delgado Ángeles
4. **CONTROL DE AGUA SUBTERRÁNEA EN LA MINA NAICA** 29
Evodio Pedro Castañeda Ovando, Enrique Cruz Chávez, José Cruz Escamilla Casas, Patricia Candelaria Montiel García, Silvia Patricia Ambrocio Cruz y Alberto Blanco Piñón
5. **SÍNTESIS DEL COMPUESTO JAROSITA DE AMONIO CON ARSÉNICO**..... 39
J. Eliecer Méndez Reyes, Francisco Patiño Cardona, Mizraim Uriel Flores Guerrero, Julio César Juárez Tapia, Iván Alejandro Reyes Domínguez y Juan Hernández Ávila
6. **FORMULACIÓN DE ADHESIVOS PARA LA INDUSTRIA CERÁMICA UTILIZANDO MATERIALES GEOLÓGICOS, RESIDUALES Y DE RECICLAJE** 45
Ester Marcela Magos Cortes, Kinardo Flores Castro, Francisco Javier Olguín Coca, Edgar Cardoso Legorreta, Juan Hernández Ávila y Armando Ramírez Padilla
7. **ESTUDIO CINEMÁTICO EN LA LÍNEA H α DE LA REGION NORESTE DEL REMANENTE DE SUPERNOVA GALÁCTICO IC443** 54
Silvia Patricia Ambrocio Cruz, Ruslan Gabbasov, Marius Ramírez Cardona, Alberto Blanco Piñón, José Cruz Escamilla Casas y Patricia Candelaria Montiel García



8. **ESPECIES IÓNICAS DE LA DEPOSITACIÓN SECA EN EL PARQUE NACIONAL EL CHICO, HIDALGO, MÉXICO**..... 62
Enrique Cruz Chávez, Patricia Candelaria Montiel García, Evodio Pedro Castañeda Ovando, José Cruz Escamilla Casas y Alberto Blanco Piñón
9. **ESTUDIO COMPARATIVO DE LA SÍNTESIS DE MANGANITAS DE CALCIO DOPADAS CON LANTANO Y TERBIO OBTENIDAS POR COPRECIPITACION QUÍMICA**..... 70
Dieuvins Valentin, Leticia E. Hernández Cruz, Herlinda Montiel Sánchez y Felipe Legorreta García
10. **OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN DE UN LACTOSUERO ÁCIDO CON RECUPERACIÓN DE FÓSFORO** 77
Judith Callejas Hernández, Francisco Prieto García, Víctor Esteban Reyes Cruz, Yolanda Marmolejo Santillán y Erika Bustos Bustos
11. **REVISIÓN SOBRE LA APLICACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS COMO SOLVENTES ORGÁNICOS EN LA RECUPERACIÓN DE METALES** 93
Liliana Hernández Perales, Leticia Esperanza Hernández Cruz y Felipe Legorreta García
12. **USO DE LA ENERGÍA DE LAS MICROONDAS EN LA EXTRACCIÓN DEL BITUMEN DE ROCAS SEDIMENTARIAS** 101
Patricia Candelaria Montiel García, Mara Cassandra Quiroz Acuña, Kinardo Flores Castro, Enrique Cruz Chávez, José Cruz Escamilla Casas y Silvia Patricia Ambrosio Cruz
13. **MODELO DE SUSCEPTIBILIDAD DEL PELIGRO DE EROSIÓN COSTERA.** 111
Alejandro Francisco Barrientos Reyna, Víctor Arturo Minjares Rivera, José Luís Mendieta Flores, Jesús Alfonso Soto Ruíz y Zoraya Vázquez Ostos
14. **IDENTIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS GEOLÓGICAS EN SUPERFICIE MEDIANTE UN SISTEMA DE INFORMACIÓN GEOGRÁFICA Y SOFTWARE PARA VISUALIZACIÓN DE IMÁGENES – UNA TÉCNICA AUXILIAR DE LA CARTOGRAFÍA GEOLÓGICA**..... 123
José Cruz Escamilla Casas, Evodio Pedro Castañeda Ovando, Enrique Cruz Chávez, Alberto Blanco Piñón, Silvia Patricia Ambrosio Cruz y Patricia Candelaria Montiel García
15. **ELABORACIÓN DE MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN CON JALES DEL DISTRITO MINERO NATIVIDAD, DEL ESTADO DE OAXACA** 133
Javier Flores Badillo, Juan Hernández Ávila, Francisco Patiño Cardona y Julio César Juárez Tapia



- 16. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN PRESENCIA DE HIDROCARBURO. 140**
Luis Daimir López León, María Aurora Veloz Rodríguez y Víctor Esteban Reyes Cruz
- 17. LAS MICROFACIES DE UNA SECUENCIA ARRECIFAL DEL BANCO IXMIQUILPAN, HIDALGO: ESTUDIO PALEOAMBIENTAL DE UN CASO 148**
Carlos Esquivel Macías y Kinardo Flores Castro
- 18. PARÁMETROS QUE AFECTAN LA DISOLUCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO CONTENIDOS EN CAOLÍN MEDIANTE EL USO DE ÁCIDO CÍTRICO Y TIOSULFATO DE SODIO. 158**
Patricia Nayeli Olvera Venegas, Leticia Esperanza Hernández Cruz y Gretchen Terri Lapidus Lavine
- 19. FORMULACIÓN DE MEZCLAS DE POLÍMEROS NATURALES Y SINTÉTICOS PARA OBTENER PELÍCULAS PLÁSTICAS BIODEGRADABLES 167**
Perla Mayari Trejo Ramírez, Carlos Alberto Gómez Aldapa, Javier Castro Rosas, José Roberto Villagómez Ibarra Ernesto Hernández Hernández
- 20. CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS DEL MUNICIPIO DE AGUA BLANCA DE ITURBIDE DEL ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO). 176**
Andy Alán Melo López, María Aurora Veloz Rodríguez, Víctor Esteban Reyes Cruz, Juan Carlos Flores Segura y Felipe Legorreta García
- 21. ESTUDIO PRELIMINAR DE LA DISOLUCIÓN ELECTROQUÍMICA DE IRIDIO PROVENIENTE DE DESECHOS INDUSTRIALES 185**
Sixto Sael Serrano López, Víctor Esteban Reyes Cruz y María Aurora Veloz Rodríguez
- 22. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE DISTINTOS DISPERSANTES EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DEL HIERRO PRESENTE EN SOLUCIONES DE CAOLÍN 191**
Juan Carlos Flores Segura, Víctor Esteban Reyes Cruz, María Aurora Veloz Rodríguez y Clara Hilda Ríos Reyes
- 23. CARACTERIZACIÓN DE ESTRUVITA SINTETIZADA A PARTIR DE LOS LODOS RESULTANTES DEL TRATAMIENTO DE UN LACTOSUERO ÁCIDO MEDIANTE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN 199**
Judith Callejas Hernández, Francisco Prieto García, Víctor E. Reyes Cruz y Yolanda Marmolejo Santillán



- 24. CINÉTICA DE INTERCAMBIO IÓNICO DE Cd^{2+} Y Pb^{2+} EN UNA TOBA IGNIMBRÍTICA ALTERADA A CLINOPTILOLITA Y HEULANDITA**210
Misael Cruz Sánchez, Perla Edith Morales Velasco y Patricia Girón García
- 25. RECUPERACIÓN DE Cu, Ni Y Au CONTENIDOS EN DESECHOS ELECTRÓNICOS VÍA LIXIVIACIÓN EN EL SISTEMA $H_2SO_4-O_2$: EFECTO DE LA TEMPERATURA**220
Pablo Cesar Reyes Amador, Justo Fabián Montiel Hernández, María Isabel Reyes Valderrama, Isauro Rivera Landero y Francisco Patiño Cardona
- 26. PREPARACIÓN DE NUEVAS MEMBRANAS COMPOSITE ACTIVADAS (MCAS): EXTRACCION DE PLATA DE SOLUCIONES ACUOSAS**225
Yucundo Mendoza Tolentino, José Antonio Rodríguez Ávila, Carlos Andrés Galán Vidal y Ma. Elena Páez Hernández
- 27. ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO Y MAGNÉTICO DE POLVOS DE $Fe_{100-x}Co_x$ OBTENIDOS POR ALEADO MECÁNICO**235
Félix Sánchez-De Jesús, Claudia A. Cortés-Escobedo, Gabriel Torres-Villaseñor y Ana María Bolarín-Miró
- 28. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS CERÁMICOS DE CeO_2-ZrO_2 POR SINTERIZACIÓN DE ARCO ELÉCTRICO (SPS)**242
Priscila Sifuentes Calvillo y Claudia A. Cortés Escobedo
- 29. SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO ASISTIDA POR SPS (SPARK PLASMA SINTERING)**248
Ana María Bolarín-Miró, Claudia A. Cortés-Escobedo, Raúl Valenzuela-Monjaras y Félix Sánchez-De Jesús
- 30. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE SUSPENSIONES DE NANOPARTÍCULAS EN SOLUCIONES DE QUITOSÁN PARA LA SINTESIS DE MEMBRANAS MAGNÉTICAS**255
K. Hernández Ruíz, C.A. Cortés Escobedo, A. L. Vázquez Díaz, A.M. Bolarín y F. Sánchez De Jesús
- 31. SÍNTESIS SELECTIVA DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS DE TIPO IMINA MEDIANTE MOLIENTA MECÁNICA**264
Armando Irvin Martínez Pérez, Rosa Ángeles Vázquez García, J. Coreño Alonso, Oscar Coreño Alonso, José Gabriel Luna Bárcenas y Beatriz Romero



PRODUCCIÓN DE PARTÍCULAS MICROMÉTRICAS DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS EMPLEANDO UN HIDROCICLÓN

Felipe Legorreta García, Luis Abraham Rodríguez Vázquez, Leticia E. Hernández Cruz y Ma. Aurora Veloz Rodríguez

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. E-mail: profe_974@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Se estudia la eficiencia de separación de partículas de arcillas de caolín por medio de un hidrociclón. Las arcillas se reducen de tamaño utilizando quebradoras, posteriormente se atricionan en húmedo y finalmente se tamizan pasando el 100 % por la malla cuya abertura nominal es de 250 μm . Todo el material inferior a 250 μm se alimenta por bombeo a un hidrociclón. Se evalúa el efecto del porcentaje de sólidos del 8 al 12% y del flujo que se alimenta al hidrociclón de 5 a 12 Lmin^{-1} evaluando también la adición de dispersante. Se pone en evidencia que la combinación de los parámetros estudiados así como la adición de surfactante, son determinantes para incrementar la eficiencia de separación del hidrociclón. Los productos se caracterizaron por análisis de tamaño de partícula con rayo laser. Se obtuvo una eficiencia de separación del 90.7%, un tamaño de partícula promedio del 9.7 μm , correspondiente al producto obtenido por el vórtice material fino, con una capacidad de producción de 62.03 kg h^{-1} .

ABSTRACT

Separation efficiency of particles kaolin clay with hydrocycloning equipment has been studied. Kaolin clay was reduced in size by crushers and wet attrition. Subsequently material was passed through the Tyler mesh No. 60. Material below 250 μm was fed by pumping to a hydrocyclone. The effect of solids concentration from 8 to 12 wt. %, the flow feed to hydrocyclone from 5 to 12 Lmin^{-1} and dispersant addition, were evaluated. It demonstrates that surfactant addition is crucial to increase the separation efficiency of the hydrocyclone. The products were characterized for particle size analysis by laser beam. Separation efficiency 90.7% was obtained. The product obtained by the vortex had average particle size of 9.7 μm , with a production capacity of 62.03 kg h^{-1} .

INTRODUCCIÓN

El valor agregado del caolín está principalmente determinado por la blancura, la calidad y el tamaño. Entre más fino se presente el valor incrementa considerablemente. Para lograrlo se requiere de un procesamiento de reducción de tamaño y de clasificación. Los hidrociclones son ampliamente empleados desde hace más de un siglo principalmente para la separación de partículas de minerales cuyo interés económico son los metales [1,2]. Sin embargo el uso de los hidrociclones en la separación de arcillas es incomparable. Esta diferencia es atribuida a los tamaños que se manejan en cada proceso, del orden de milímetros para los minerales metálicos y de micrómetros para los no metálicos. Esta diferencia incide en las propiedades reológicas de la pulpa, así como en la disminución de las dimensiones del hidrociclón a saber: el diámetro de la parte cilíndrica, del vórtice y del ápice. Una de las principales





ventajas de este equipo es el tiempo de residencia que puede ser inferior a los dos segundos [3], lo que permite altos volúmenes de producción.

El incremento del número de aplicaciones a nivel industrial ha sido motivo para estudiar el efecto de las partículas dentro del hidrociclón con modelos matemáticos y programas especializados [3-7]. La trayectoria de las partículas y el efecto de su tamaño han sido estudiados por Shojaeefard y col. Los autores concluyen que a un mayor tamaño de las partículas, se incrementa la eficiencia del hidrociclón [3]. Por otro lado Chin Yuan y col. [4] utilizaron partículas con una densidad de 1450 g mL^{-1} así como una presión de operación de 0.5 a 2 bar. Los autores demostraron que bajo estas condiciones, el incremento de la presión aumenta la eficiencia del equipo. Asimismo ponen en evidencia que el diámetro de las partículas es más significativo que la densidad de las mismas; no obstante, los resultados experimentales mostraron discrepancias con los obtenidos computacionalmente. Finalmente demuestran que las partículas inferiores a 6 micrómetros no son fáciles de tratar en la práctica por lo que la simulación también resulta complicada. Esta afirmación es compartida por Bain *et al.* quienes realizaron un amplio estudio de separación de arcillas de caolín con hidrociclones además manifestaron que la eficiencia de separación está muy relacionada con las dimensiones del vórtice y ápice del hidrociclón, y en menos grado el diámetro de la parte cilíndrica del mismo [5]. Esta última aseveración no es compartida por Huang y col. [6] quienes afirman que el diámetro es fundamental para la separación con hidrociclones.

En una suspensión con partículas de tamaños inferiores a 10 micrómetros las cargas eléctricas de la superficie de las mismas, tienen un papel fundamental en la reología y por lo tanto en la separación entre ellas [8-14]. La carga superficial de la caolinita en suspensión es positiva en los bordes y negativa en los planos basales formando aglomerados [15-18]. Una manera de desaglomerar las partículas es adicionando algún tipo de surfactante que causa repulsión entre ellas debido a la conversión de cargas positivas de los bordes a cargas negativas.

Es bien conocido que el empleo de un surfactante, adsorbido a la superficie de la caolinita, tiene como resultado la repulsión entre las partículas y disminución de la viscosidad de la pulpa.

En este trabajo de investigación se estudia la eficiencia de la separación de partículas con un hidrociclón evaluando su velocidad de, la variación del porcentaje de sólidos de la pulpa alimentada y la adición del surfactante.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material fue proporcionado por la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca, material sin ningún proceso, es decir tal y como llega de la mina. La preparación mecánica ya fue descrita anteriormente por Legorreta *et al.* [18]. Con el objetivo de desintegrar los terrones de material arcilloso, la preparación mecánica de la arcilla inició con reducción de tamaños, mediante una quebradora de quijadas y una trituradora de rodillos, para posteriormente colocar el mineral triturado en una celda de atrición adicionando agua corriente, a fin de formar una solución al 45 % de sólidos.

La pulpa se agitó a 300 rpm durante 15 minutos; se utilizó el aditamento de atricionado (con un eje de doble aspa) para mezclar la pulpa. La pulpa se cribó lentamente sobre la malla





No.60 de la serie Tyler con ayuda de agua corriente, obteniendo dos productos; el primero de ellos, con tamaño de partícula superior a $250\mu\text{m}$ y el segundo, con diámetro nominal de partícula inferior a $250\mu\text{m}$. Las arenas del primer producto se desecharon. La pulpa del segundo producto se ajustó al porcentaje de sólidos requerido para ser alimentada al hidrociclón. En la figura 1 se muestran las dimensiones (diámetros) de la alimentación, vortex, ápex y parte cilíndrica del hidrociclón: $3/8"$, $3/8"$, $1/4"$ y $1"$, respectivamente.

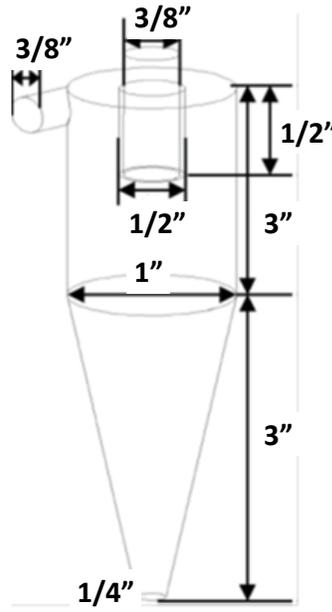


Figura 1. Dibujo esquemático de las dimensiones del hidrociclón.

El muestreo de la pulpa se realizó directamente del chorro de la alimentación, vortex y ápex respectivamente en probetas de 1 L. Se determinó el peso por litro de pulpa (densidad) para encontrar el porcentaje de sólidos de cada muestra. Posteriormente se cribaron lentamente sobre la malla No. 400 de la serie Tyler con ayuda de agua corriente., obteniendo dos productos siendo el más importante el que queda sobre la malla (+400#), el cual se secó y pesó. Por otro lado, se determinó el volumen en un tiempo establecido, obteniendo así el flujo o caudal de cada producto. Lo anterior se realizó con la finalidad de determinar la eficiencia de separación del hidrociclón.

Es bien conocido que el uso de algún tipo de dispersante disminuye la viscosidad y podría mejorar las condiciones para la separación entre las partículas, sin embargo el hecho de utilizar industrialmente un reactivo puede ser costoso y pudiera además afectar a la calidad del producto final, dependiendo del uso posterior. Por esta razón es indispensable hacer un estudio de comparación de la eficiencia de separación, de tal forma que se hizo un primer estudio sin el empleo de dispersante y una segunda prueba con el uso del mismo. La distribución de tamaño y el diámetro medio de las partículas (D_{50}) se determinaron con un equipo de la marca Beckman & Coulter, modelo LS-13320.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Pruebas preliminares

Se realizaron diversas pruebas preliminares sin dispersante, variando diferentes parámetros de operación que ayudaron a la determinación de una mejora en la eficiencia del sistema. Los mejores parámetros para esta prueba fueron a un 5% de sólidos y un flujo de 9 Lmin^{-1} .

Efecto del porcentaje de sólidos

Esta prueba fue realizada manteniendo un flujo constante (9 Lmin^{-1}), variando el porcentaje de sólidos. Se pudo observar que el sistema estudiado es más eficiente al incrementar el porcentaje de sólidos. No obstante, a partir de 8% de sólidos, se presenta una tendencia constante. Estos resultados ponen en evidencia que el flujo seleccionado de las pruebas preliminares fue aceptable (ver figura 2).

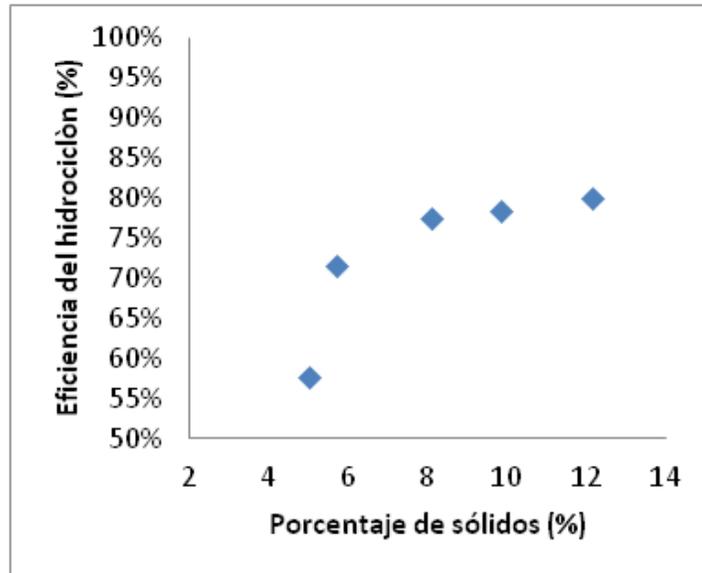


Figura 2. Efecto del porcentaje de sólidos en la eficiencia de separación del hidrociclón, utilizando un flujo de 9 Lmin^{-1} .

Una segunda prueba fue realizada tomando los mismos valores de porcentaje de sólidos pero utilizando un flujo constante de (11 Lmin^{-1}). Al igual que la prueba anterior se obtiene que la eficiencia presenta una mejora al incrementar el porcentaje de sólidos (ver figura 3).



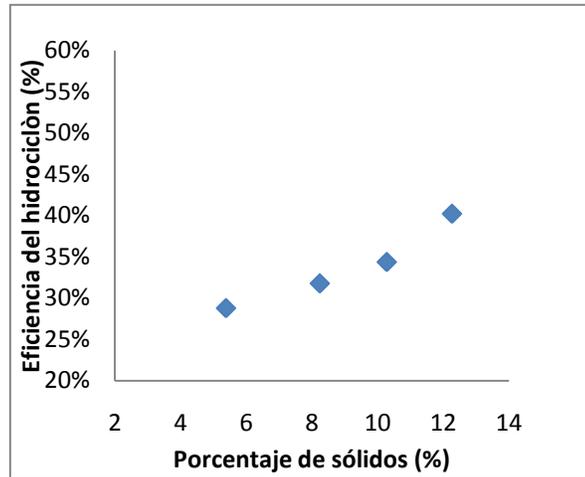


Figura 3. Efecto del porcentaje de sólidos en la eficiencia de separación del hidrociclón, utilizando un flujo de 11 Lmin^{-1} .

Al comparar los resultados de las figuras 2 y 3 se observa el efecto del flujo el cual al disminuir a 9 Lmin^{-1} , se presenta incremento significativo en la eficiencia del sistema. Este fenómeno se pudiera atribuir a que la velocidad de la pulpa a 11 Lmin^{-1} posee aglomerados de partículas de tipo “card house” cuya fuerza de atracción no permite la separación, incluso puede haber partículas pequeñas adheridas a las más grandes. De esta manera, a altas velocidades, todas las partículas, finas y gruesas se someten a las mismas fuerzas dentro del hidrociclón, transportando partículas gruesas a través del vortex. Sin embargo a 9 Lmin^{-1} la velocidad de la pulpa disminuye, permitiendo actuar a la fuerza de gravedad sobre las partículas de mayor masa, logrando así un desplazamiento más efectivo a través del ápex y vortex de partículas gruesas y finas, respectivamente.

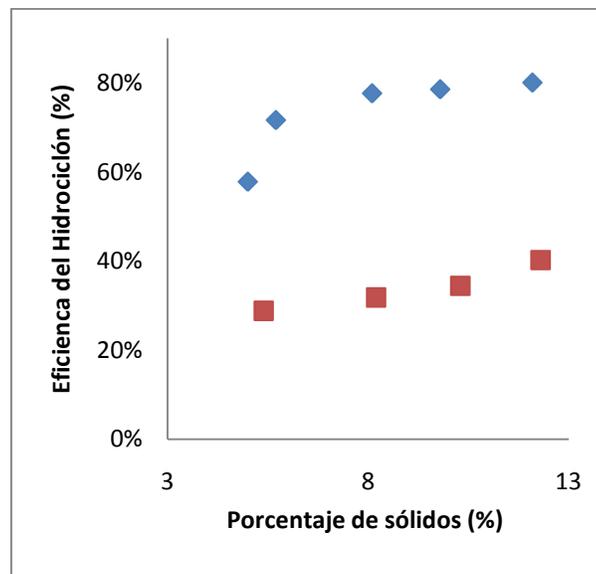


Figura 4. Efecto del % de sólidos en la eficiencia de separación del hidrociclón, graficando dos diferentes flujos: 9 Lmin^{-1} (cuadros azules) y 11 Lmin^{-1} (cuadros rojos).



Efecto del dispersante en la eficiencia de separación

La siguiente etapa de estudio se basó en el efecto que causa la adición de un surfactante en la eficiencia de la separación de partículas, el dispersante utilizado para la realización de pruebas fue (hexametáfosfato de sodio). Con lo cual se obtuvieron los siguientes resultados:

Efecto del flujo utilizando dispersante

Esta prueba fue realizada manteniendo un porcentaje de sólidos constante (9%), variando el flujo. Se puede observar que la eficiencia en el sistema estudiado es más eficiente a un flujo elevado. Este comportamiento es opuesto al presentado en los estudios sin dispersante. Este fenómeno se explica por efecto del dispersante que provoca dos fenómenos: desaglomeración y por lo tanto, repulsión entre las partículas, así como la disminución de la viscosidad de la pulpa. Un mayor flujo el cual es proporcional a la velocidad, permitirá que las partículas más grandes que poseen mayor masa, sean lanzadas a las paredes del hidrociclón y las partículas finas sean enviadas al vortex, logrando de ésta manera, una separación más eficiente. Los resultados en cuanto eficiencia del equipo para esta prueba fueron los mejores, obteniendo una eficiencia del 90.7%.

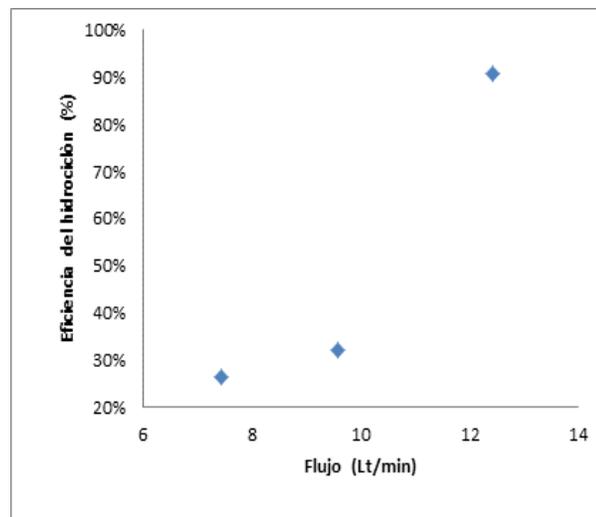


Figura 5. Efecto del flujo agregando dispersante, en la eficiencia de separación del hidrociclón, variado el flujo a 9 % de sólidos.

Se realizó un análisis de distribución de tamaños de partículas del producto obtenido en el vortex, logrando alcanzar un tamaño promedio de partícula de $9.7\mu\text{m}$, con una capacidad de producción de 62.03 kg h^{-1} . La curva de distribución de tamaños de partícula es mostrada en la figura 6.

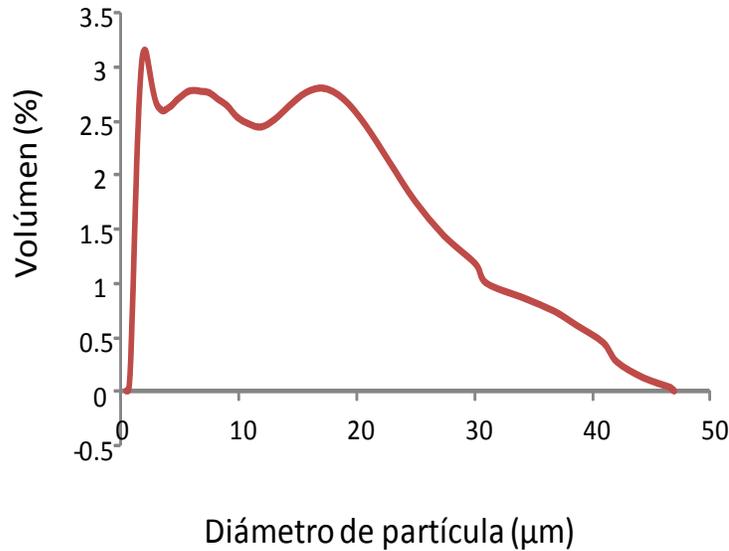


Figura 6. Distribución de tamaños de partícula del producto obtenido en el vórtice, cuya eficiencia para esta prueba fue del 90%.

Se pueden observar tres picos en la gráfica, lo que puede representar la acumulación de algunas partículas de caolinita que al unirse, son detectadas como partículas únicas cuando en realidad son aglomerados. Sin embargo se admite la presencia de partículas con tamaños superiores a las 38 µm, que corresponde al 9.3 % de material que excede al tamaño nominal de la malla No. 400.

CONCLUSIONES

Manteniendo un flujo constante de 9 Lmin^{-1} , el sistema es más eficiente a partir de 8% de sólidos, a mayor porcentaje, la tendencia es constante. Al disminuir de 11 Lmin^{-1} a 9 Lmin^{-1} , se presenta incremento significativo en la eficiencia del sistema. Los aglomerados de partículas de tipo “card house”, a altas velocidades, todas las partículas, finas y gruesas se someten a las mismas fuerzas dentro del hidrociclón, trasportando partículas gruesas a través del vortex.

El efecto del dispersante que provoca dos fenómenos: desaglomeración y por lo tanto, repulsión entre las partículas, así como la disminución de la viscosidad de la pulpa. Un mayor flujo, el cual es proporcional a la velocidad, permitirá que las partículas más grandes que poseen mayor masa, sean lanzadas a las paredes del hidrociclón y las partículas finas sean enviadas al vortex, logrando de ésta manera, una separación más eficiente. Se logró obtener una eficiencia de separación del 90.7%, y los análisis de distribución de tamaños mostraron un tamaño de partícula promedio del $9.7 \mu\text{m}$, correspondiente al producto obtenido por el vórtice.



REFERENCIAS

- [1] Kelly, E. G. & Spottswood, D. J. (1990). *Introducción al Procesamiento de Minerales*. New York: Limusa.
- [2] Wills, B. A. Napier-Munn, T. (2006). Science & Technology Books, *Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*, Oxford UK: Elsevier.
- [3] Shojaeefard, M. H. Noorpoor, A.R. Yarjabadi, H. Habibian, M. (2006), *IUST Int J Eng Sci* 17, (3-4), 19.
- [4] Chin-Yuan, S. Jhih-Wuand, R. Ming W. (2011). Particles separation and tracks in a Hydrocyclone, *Tam J Sci Eng* 14 (1), 65-70.
- [5] Bain, J.A. & Morgan, D.J. (1983). Laboratory separation of clays by hydrocycloning, *Clay Min* 18, 33-47.
- [6] Jun, H. Lian-suo, A. Zhi-quan, W. (2009). Study on Application and Operation Optimization of Hydrocyclone for Solid-liquid Separation in Power Plant, *Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science* 1,1-6.
- [7] Chica Osório, L. M. Ospina Alarcón, M.A. Bustamante Rúa, O. (2012) Uso de CFD para la simulación de procesos mineralúrgicos de concentración gravimétrica. *Prospect*. 10(1), 85-96.
- [8] Acevedo-Peña, P. Carreño-Contreras, A. Y. Macias-Chacón, J. F. Pedraza-Rosas J. E. (2009), Preparación de suspensiones acuosas coloidales dispersas de arcillas montmorilloníticas *Rev Lat. Met. Mat.* 2, 859-868.
- [9] Nagaraj, D. R. Non-Sulfide Mineral Flotation: An Overview (1999). *Proceedings of Symp. Honoring M. C. Fuerstenau, Society of Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., Littleton, CO*.
- [10] Amorós J. L., Beltrán V., Sanz V., Jarque J. C. (2010). Electrokinetic and Rheological Properties of Highly Concentrated Kaolin Dispersions: Influence of Particle Volume. Fraction and Dispersant Concentration, *App. Clay. Sc.* 49, 33-43.
- [11] Loginov, M. Larue, O. Lebovka, N. Vorobiev, E. (2008). Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions : Influence of particle concentration and presence of dispersant. *Col. Surf. A. Phy. Eng. Asp.*, 325, 64-61.
- [12] Sastry N. V., Dave P. N. (1999), Adsorption behavior of surfactant–polyacrylamide mixtures with kaolin. 2(4) *J. Surf. Det.* 459-472.





[13] W. Pabst, K. Kunes, J. Havrda, E. Gregorova, (2000). A note on particle size analyses of kaolins and clays *J. Eur Cer Soc.*, , 20: 1429-1437.

[14] Besra L., Sengupta D.K., Roy S.K., Ay P. (2002). Influence of flocculant overdosing on solid/liquid separation properties *Int. Min. Proc.*, 66: 203-232.

[15] Raghavan P., Chandrasekhar S., Sathy, Demodaran A.D. (1997). Value addition of paper coating grade kaolins by the removal of ultrafine coloring impurities. *Int. J. Min. Pro.*, , 50: 307-316.

[16] Raghavan P., Chandrasekhar S., Vogt V., Gock E., Suresh N. (2007). Additional investigations on the separation of titaniferous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation — Part I. *App. Clay Sc.*, , 38: 32-42.

[17] Raghavan P., Chandrasekhar S., Vogt V., Gock E., Suresh N. (2008). Additional investigations on the separation of titaniferous impurities from kaolin by high shear pretreatment and froth flotation — Part II. *App. Clay Sc.*, 42: 50-56.

[18] Legorreta-García F., Hernández-Cruz L., Mata Muñoz P.F. (2013). Estudio de la remoción de impurezas de arcillas caoliníticas del estado de Hidalgo (México). *Rev. Lat. Met. y Mat.* 33(2): 308-315.





IMPORTANCIA DE LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOTUBOS DE CARBONO (NTC): SÍNTESIS DE Pt /NTC Y Ru/NTC

Juan Antonio Azpeitia Vera¹, Felipe Legorreta García¹, Arturo Abreu Corona², Jorge Noel Gracida Rodríguez².

¹Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000. E-mail Contacto: antonio.azpeitia@gmail.com

²Universidad Politécnica de Pachuca. Carretera Pachuca-Cd. Sahagún, km 20, Ex hacienda de Santa Bárbara, Municipio de Zempoala, Hidalgo, México. Tel.: 01(771)5477510 al 16

RESUMEN

Los nanotubos de carbono (NTC) son alótropos del carbono, como el diamante, el grafito o los fullerenos. Existen diferentes tipos de NTC, en función de las capas de grafito que los forman, estos pueden ser nanotubos de carbono de pared sencilla y nanotubos de carbono de pared múltiple. En el presente trabajo se aborda la funcionalización química de NTC con grupos funcionales como ácidos carboxílicos, para ser utilizados como puntos de "anclaje" para nanopartículas de Pt y Ru. Se enfocara además en la importancia de este tipo de funcionalización, para las aplicaciones tecnológicas, como su actividad antibacteriana, su uso en biosensores, en catálisis y como parte fundamental de la síntesis de materiales híbridos con mejores aplicaciones. Un ejemplo es, incorporar moléculas dendríticas sobre el área superficial de NTC.

ABSTRACT

Carbon nanotubes (CNT's) are allotropes carbon, like diamond, graphite and fullerenes. There are different types of CNT's in terms of the graphite layers that form, can be single wall carbon nanotubes (SWCNT's) and multi wall carbon nanotubes (MWCNT's). This paper describer the chemical functionalization of carbon nanotubes with functional groups such as carboxylic acid to be used as points of "anchor" for Pt and Ru nanoparticles. They also focus on the importance of this type of functionalization, for technological applications, such as its antibacterial activity, its use in biosensors, catalysis and as a fundamental part of synthesis of hybrid materials with better applications. One example is to incorporate dendritic molecules on the surface area of NTC.

INTRODUCCIÓN

Los materiales en los que al menos algunas de sus dimensiones es menor a los 100 nm se conocen como nanomateriales. En las últimas dos décadas se han encontrado numerosas aplicaciones para este tipo de materiales, muchas de ellas tienen importancia clave en farmacia, medicina, bioseguridad, ingeniería ambiental, en la industria de telecomunicaciones, química, entre otras, es por eso que ha surgido un gran interés por desarrollar mejores técnicas para su síntesis y caracterización estructural.

En 1991, el físico japonés Sumio Iijima, del laboratorio de investigaciones fundamentales NEC en Tsukuba, Japón, observó, a través de un microscopio electrónico, la existencia de moléculas tubulares formando a partir de una descarga de arco usando grafito, las cuales eran macromoléculas formadas de carbono puro, con dimensiones de un micrómetro de





largo y de 1 a 100 nanómetros de diámetro, por lo cual fueron nombradas como nanotubos de carbono de pared múltiple “multiwall nanotubes” (MWNT) también existen nanotubos monocapa (un solo tubo) conocidos como nanotubos de capa sencilla (SWNTC, por sus siglas en inglés). Estos presentan excelentes propiedades químicas, electrónicas, mecánicas y térmicas. Hasta ahora los NTC son las fibras más fuertes que se conocen, además de contener otras propiedades eléctricas muy interesantes, lo que los hace útiles para su uso en la fabricación de celdas de combustible. Sus propiedades pueden modificarse encapsulando metales en su interior llegándose a obtener los soportes de transición, obteniendo nanocables eléctricos o magnéticos, e intercambiadores iónicos (Rosado, 2006).

Los nanotubos de carbono, han llamado la atención de muchos investigadores, debido a que poseen morfologías únicas mostrando propiedades excelentes para ser aplicadas en diferentes áreas tales como la mecánica, electrónica, biomédica, química, etc., aplicándose en la emisión de campos magnéticos, adsorción de gases y como materiales de soporte en el diseño de celdas de combustible (Verde *et al.*, 2003). Además de aplicaciones biológicas como el desarrollo de biosensores, transportadores y liberadores de fármacos, así como propiedades antibacterianas.

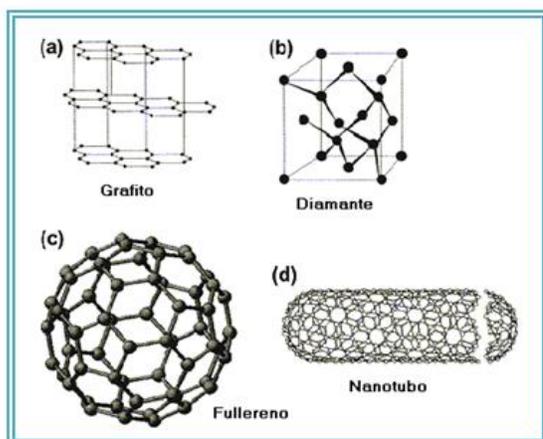


Figura 1: Familia del Carbono.

a) Grafito, b) Diamante, c) fullerenos y
d) Nanotubo de carbono.

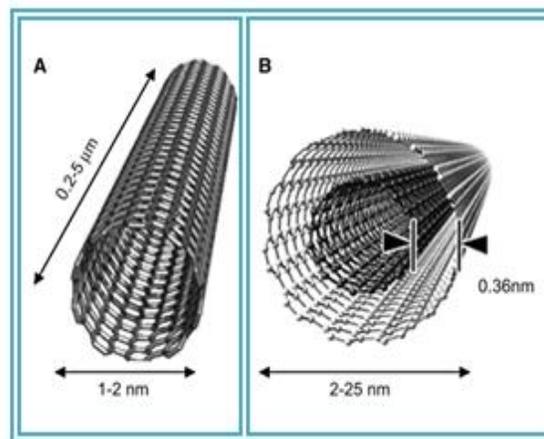


Figura 2: Tipos de nanotubos de carbono.

a) NTC de capa simple y b) NTC de
múltiples capas.

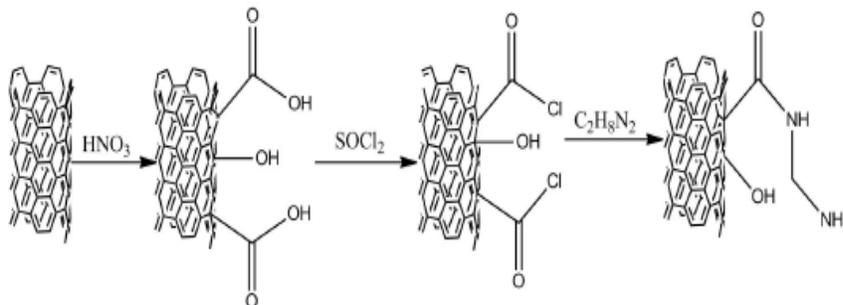
Funcionalización química de NTC

Los NTC muestran una interesante combinación de propiedades debido a su estructura, las dimensiones que estos materiales presentan, la excelente estabilidad química, mecánica y eléctrica, despiertan el interés de muchos investigadores. Sin embargo, uno de los problemas que presentan es su poca dispersión, lo que ha dificultado ciertas aplicaciones, como las biológicas y catalíticas; afortunadamente dicho problema ha sido resuelto gracias a la funcionalización química en el área superficial de los NTC.

La funcionalización es la modificación de propiedades por la adsorción de átomos o moléculas en las paredes exteriores de los NTC, con estas modificaciones, se pueden obtener cambios en las propiedades físicas, mejorando notablemente la solubilidad y la dispersión, lo que permite tener una mejor interacción con moléculas biológicas (como proteínas y azúcares), partículas orgánicas y con metales de transición (Andrade *et al.*, 2011).



Los NTC se pueden oxidar al reaccionar con una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, con lo cual se introducen grupos carboxílicos, esto permite el acoplamiento de moléculas por medio de unión covalente formando enlaces tipo éster y amidas, este es un procedimiento “invasivo” muy efectivo para realizar una funcionalización.

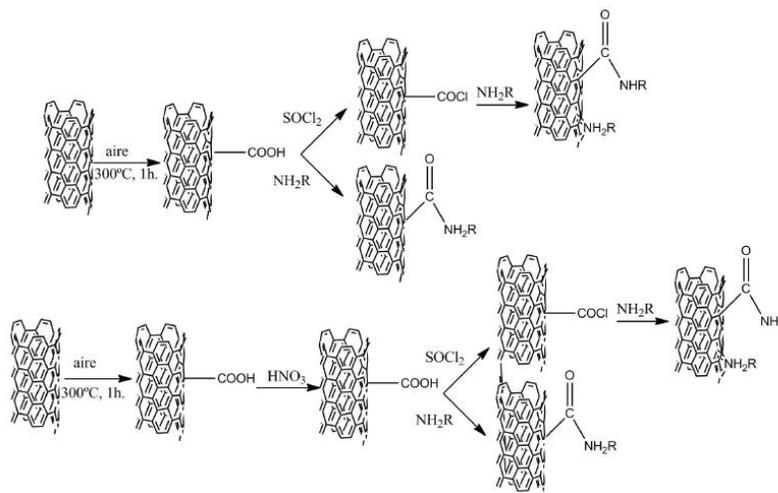


Esquema 1: Funcionalización de NTC con grupos $-COOH$ y $-OH$

Los NTC funcionalizados pueden ser utilizados como materia prima para reacciones en solución homogénea, esto facilita que los NTC sean más dispersos en agua o alcoholes. Hay que tomar en cuenta que existen 2 tipos de funcionalizaciones: las covalentes en las cuales se introducen grupos funcionales creando enlace a los NTC. En cambio, las funcionalizaciones no covalentes se basan en la adsorción de moléculas como surfactantes, compuestos aromáticos y polímeros que no alteran las propiedades de los NTC.

La ruta sintética más utilizada actualmente para funcionalizar NTC, se basa en la reactividad de las paredes con grupos carboxílicos por medio de la oxidación con ácido nítrico. También se pueden realizar amidación y esterificaciones (esquema 2). Los NTC a veces presentan defectos en los cuales se pueden introducir grupos funcionales.

El ultrasonido y las microondas son muy utilizados para dispersar en solución los NTC, mejorando la interacción entre los diversos grupos funcionales y los carbonos sp^2 que los forman. Existen otros métodos como la irradiación de microondas puede iniciar polimerizaciones en NTC a partir de un monómero iniciador.



Esquema 2: Reacciones de oxidación y amidaciones en NTC.



Una de las ventajas de los grupos funcionales en los NTC, es que representa una funcionalización química interesante ya que permite mejorar la dispersión de estos, lo que ayuda en importantes aplicaciones tecnológicas (ver figura 3).

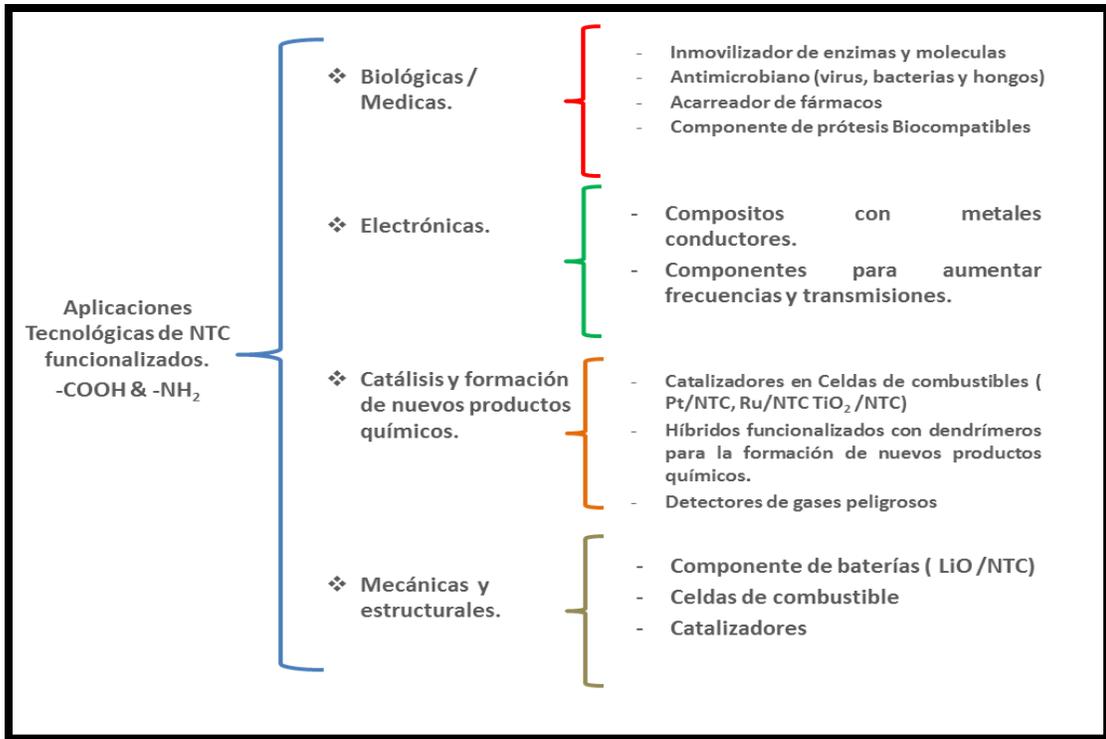


Figura 3: Aplicaciones tecnológicas más utilizadas, gracias a la funcionalización química de NTC.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La síntesis del NTC fue llevada a cabo por el método de aspersión pirolítica, previamente reportada por Rosado en el 2006, en un horno tubular a temperatura de 900 °C, una vez obtenidos los NTC fueron purificados por el método de digestión ácida, para eliminar impurezas e imperfecciones.

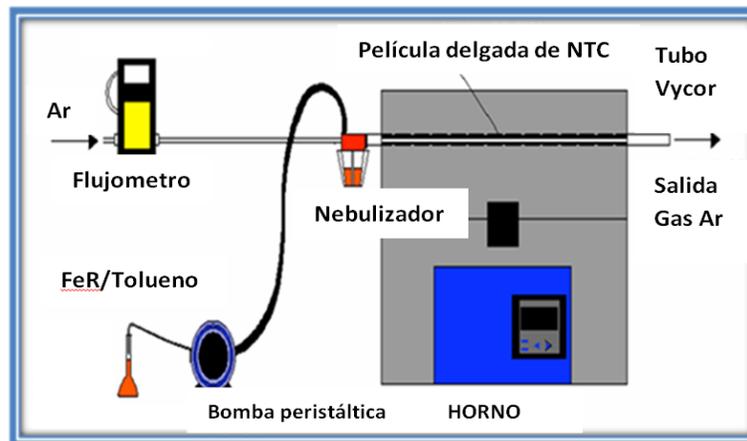


Figura 4: Sistema de aspersión pirolítica.



Síntesis de Pt y Ru sobre NTC

Se sintetizaron los nanomateriales de Pt/NTC y Ru/NTC mediante mezclado usando agitadores magnéticos y por sonificación, llamados método de mezclado y método de ultrasonido respectivamente. Para el Pt se utilizó amonio hexacloro platinato (AHCP) cuya fórmula es $(\text{NH}_4)_2 \text{Pt Cl}_6$ (Alfa Aesar 48.84% Pt). En cuanto al Ru, se utilizó amonio hexacloro rutenio (AHCRu) cuya fórmula es $(\text{NH}_4)_2 \text{RuCl}_6$ (Alfa Aesar 54.60% Ru.)

Síntesis de Pt/NTC y Ru/NTC mediante el método de mezclado (M)

Mediante esta técnica se adicionaron 91.02 mg de AHCP y 138.50 de AHCRu para obtener 40 mg de Pt y 40mg de Ru respectivamente. Fueron disueltos en un volumen de agua (1mg metal/ 1 ml de agua) hasta obtener una mezcla homogénea. Enseguida a cada solución de platino y rutenio se le añadieron 160 mg de NTC limpios y se agitaron durante 48 horas a temperatura ambiente en una parrilla de agitación magnética a 10 rpm.

Posteriormente la solución resultante, se filtró. El filtrado se almacenó para determinar el porcentaje de NTC perdido, el cual se calculó dejando secar los NTC en un horno a 100 °C y volviéndolos a pesar, teniendo una pérdida no mayor a 3mg, esto debido al NTC que queda pegado al papel filtro.

A continuación el nanomaterial se colocó en canoas de porcelana en una mufla tubular marca Thermolyne 21100 a una temperatura de 350 °C, con un flujo de argón durante 1 hora, después con un flujo de 50 ml/min de N_2/H_2 por un tiempo de 2 horas.

Síntesis de Pt/NTC y Ru/NTC mediante el método de ultrasonido (US)

Se colocaron 100 mg de NTC limpios en un vaso de precipitado con 25mL de peróxido de hidrógeno al 5%, con el objetivo de poder crear los sitios de anclaje, para posteriormente someter esta solución al ultrasonido durante 15 minutos. Por otro lado se prepara otras dos soluciones, colocando 27 mg de AHCP y 29 mg de AHCRu disueltos en 25ml de peróxido al 5%, las cuales fueron también colocadas en el ultrasonido durante 15 minutos.

Una vez preparadas ambas soluciones se mezclaron y fueron colocadas nuevamente al ultrasonido por 15 minutos, para llevar a cabo la reacción de soportar las partículas de Pt y Ru en los NTC.

Posteriormente las soluciones obtenidas se colocaron en un sistema de reflujo con un agitador magnético por un tiempo de 12 horas a 100°C. Consecuentemente los nanomateriales se dejaron enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y poder llevar a cabo el filtrado de la muestra a través de un papel filtro con tamaño de poro de 0.45 micras.

Para llevar a cabo la reducción de Pt y Ru, las muestras fueron colocadas en una mufla tubular marca Thermoyne 21100a una temperatura de 350 °C, aplicando un flujo de argón durante 1 hora, y después con un flujo de 50 ml/min de N_2/H_2 durante 2 horas (esto para evitar la formación de hidruros durante la síntesis de Pt/NTC).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los NTC sintetizados por aspersion pirolítica presentaron un diámetro entre 80 y 120 nm, el contenido de Fe en los NTC corresponde entre 8 y 12 % en peso. El método de purificación de digestión ácida permitió eliminar los restos de carbón amorfo y el contenido de nanopartículas de Fe.



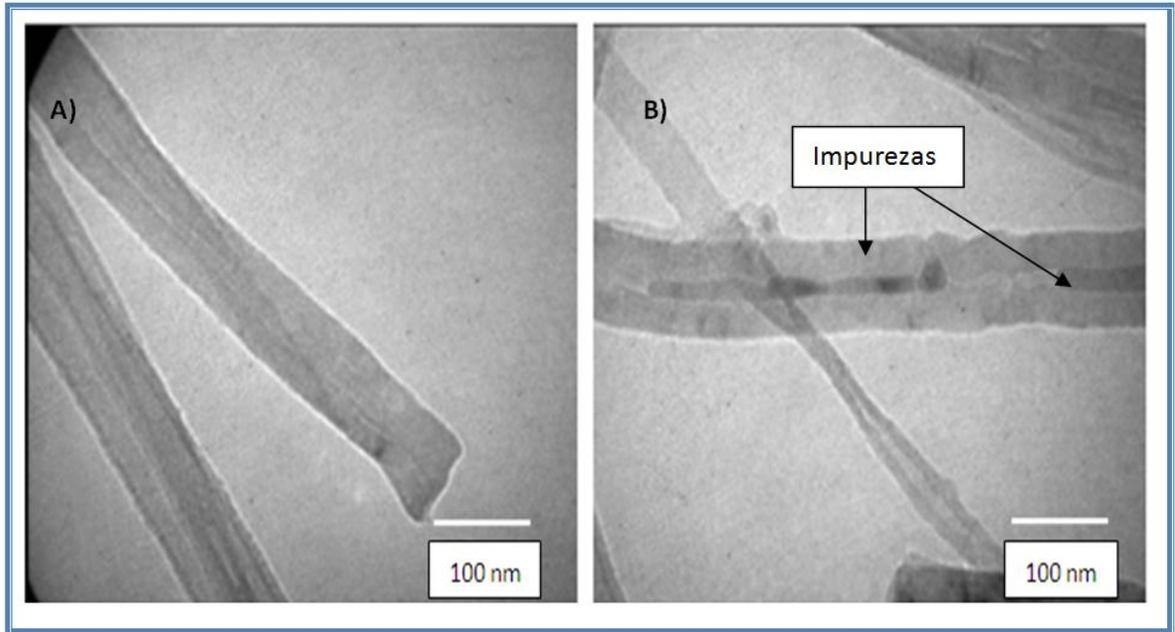


Figura 5: a) NTC limpio

b) NTC con impurezas

Como se observa con la microscopía MET, en la figura 5a, la superficie del NTC no presenta ninguna impureza sobre su superficie ni en el interior, esto debido al tratamiento de digestión acida, en cambio los NTC sin el tratamiento de digestión, después de la síntesis por *Spray pirolisis*, presentan algunas impurezas (figura 5b).

En la tabla 1, se observa que los mejores resultados sobre el depósito de Pt y Ru, en los NTC, fue obtenido a través del método de ultrasonido, esto se debe a que el ácido y el peróxido activan el área superficial de los NTC, además de que el uso del ultrasonido permite una mejor distribución de las sales precursoras y por ende una mejor dispersión de las partículas contenidas. Retomando el uso de peróxido de hidrogeno, tanto en el método de ultrasonido como en el de mezclado por agitación, este forma puntos de anclaje para las partículas metálicas.

Tabla 1: Resultados del EDS de la dispersión de nanopartículas metálicas.

Muestra	Método de síntesis	Resultado EDS %wt Metal
Pt/NTC US	Platino sobre NTC mediante Ultrasonido	12 %
Pt/NTC M	Platino sobre NTC mediante Mezclado	4 %
Ru/ NTC US	Rutenio sobre NTC mediante Ultrasonido	10 %
Ru/ NTC M	Rutenio sobre NTC mediante Mezclado	2%

A través de las micrografías de MET mostradas en la figura 6, se puede observar una mayor distribución de Pt y Ru depositados externamente a lo largo de los NTC, en la síntesis de ultrasonido, esto debido a la excelente dispersión que se obtiene por mezcla sónica. En



cambio también se observa como por el método de mezclado por agitación, las partículas metálicas de Pt y Ru están en menor proporción dispersadas sobre la superficie de los nanotubos., con la magnificación se pudo calcular un tamaño aproximado de partícula de 2 a 12nm. Esto nos indica que ambos métodos, en especial el de ultrasonido pueden ser utilizados para la síntesis de estos materiales nanoestructurados.

Inclusive con los resultados del EDS, mostrados en la tabla 1, se observa que la inserción de metales tanto de Pt como de Ru es mayor por el método de ultrasonido.

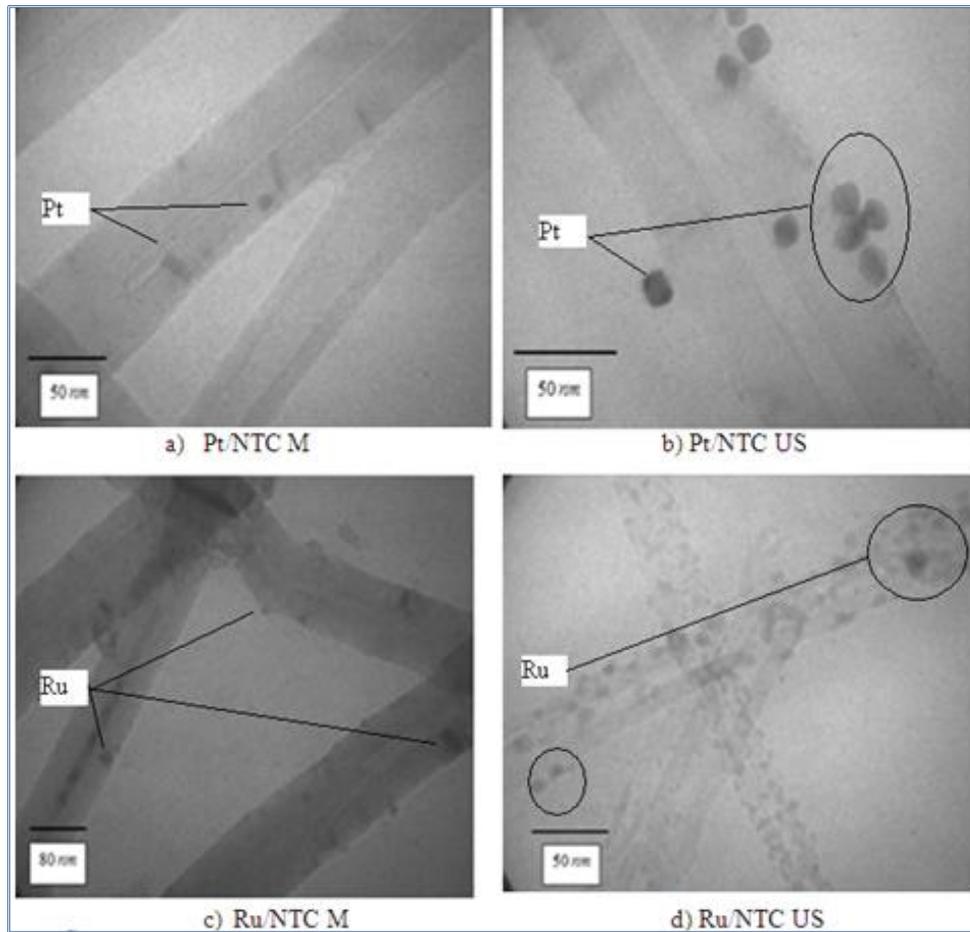


Figura 6: Micrografía MET. a) Superficie de NTC con partículas de Pt sobre su superficie mediante mezclado por agitación, en la figura 6b se observan mejor montadas las partículas de Pt por ultrasonido, en cuanto al Ru se igual manera, en la figura 6c se observan pocas partículas metálicas, ya que el método fue mezclado por agitación, mientras que en la figura 6d, se observa una mejor dispersión de partículas de Ru por el método de síntesis por ultrasonido.

La oxidación con ácido nítrico, mejora su dispersividad y aumenta la cantidad de átomos de oxígeno, generando grupos funcionales como $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, ó $-\text{C}=\text{O}$, en la superficie del nanotubo de carbón. Causando un aumento en la carga negativa del carbono y el oxígeno y por consiguiente aumentar su capacidad de Absorción (Verde, 2003). Cuando se tienen los metales Pt y Ru anclados a los NTC, se mejoran aún más las propiedades de adsorción hacia más metales como el Pb, debido al radio iónico generado por las nanopartículas metálicas, creando una mayor fuerza de atracción entre los electrones del metal de transición, ya que los electrones libres que se generan en el nanomaterial, buscan establecer



fuerzas eléctricas debido al incremento de iones libres que se generan cuando se deposita un metal de transición en la superficie del NTC (Azpeitia *et al.*, 2009).

Verde *et al.*, en el 2009 describen la síntesis y aplicación de estos nanomateriales de Pt/NTC como parte estructural de un composito formado además por dopamina y vidrio, aprovechando la fuerza de atracción entre los electrones que genera Pt/NTC junto con la dopamina, creando así un biosensor de peróxido de hidrogeno, gracias a la mejora de las propiedades fisicoquímicas de dicho nanocomposito.

CONCLUSIONES

La técnica desarrollada de mezclado por agitación y ultrasonido para la síntesis de los nanomateriales de Pt/NTC y Ru/NTC, a partir de las sales precursoras; $(\text{NH}_4)_2 \text{Pt Cl}_6$ y $(\text{NH}_4)_2 \text{Ru Cl}_6$ respectivamente, fue exitosa ya que se logró obtener ambas partículas a escala nanométrica de los metales en la superficie de los NTC. Los análisis EDS mostraron una buena carga de Pt y Ru en los NTC, sobre todo los desarrollados por el método de ultrasonido, ya que este método mejora la dispersión de partículas en el depósito sobre los NTC.

El rendimiento de adsorción de los nanomateriales sintetizados es determinado principalmente por la naturaleza y concentración de grupos funcionales $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, ó $-\text{C}=\text{O}$ en la superficie de los NTC, la oxidación además de promover la generación de dichos grupos, se logró el anclaje del Pt y Ru.

Perspectivas del grupo de trabajo

Este tipo de funcionalización química, es punto de partida para la incorporación no solo de metales sino también de moléculas dendríticas, las cuales a su vez pueden también soportar partículas metálicas, mejorando así notablemente las propiedades físicas y químicas de los NTC y experimentar posibles aplicaciones tecnológicas.

Es por lo anterior que el grupo de trabajo comenzó una línea de investigación en el Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y en el departamento de Biotecnología de la Universidad Politécnica de Pachuca; donde se busca la síntesis de un híbrido formado por nanotubos de carbono y moléculas dendríticas para estudiar sus posibles aplicaciones en catálisis químicas.

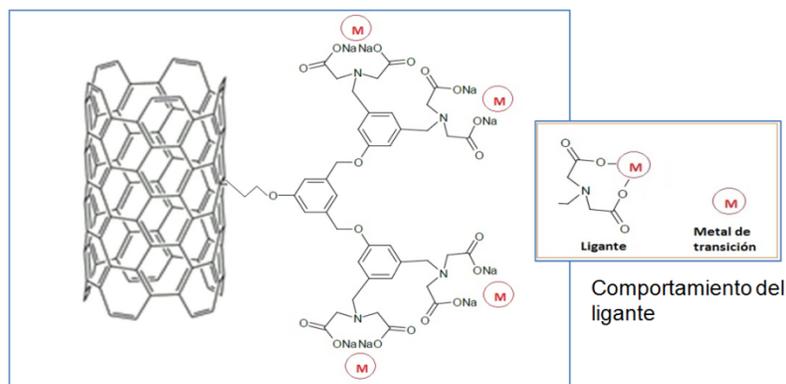


Figura 7: Nanotubo de carbono como núcleo de compuesto híbrido, funcionalizado con una molécula dendrítica con capacidad de inmovilizar partículas metálicas.





BIBLIOGRAFÍA

J.A. Azpeitia, A. Zepeda, L. Torres, Y. Verde, Adsorption of Pb²⁺ using platinum and ruthenium on carbon nanotubes, Nanotech 2009.

Ijima S., Nature 381, 1991, 687.

Lee, M.Y., Shin, H.J., Lee, S.H., Park, J.M., Yang, J.W. 1998. Removal of lead in a fixed-bed column packed with activated carbon and crab shell. Sep. Sci. Technol. 33, 1043–1056.

Lo, W.H., Chua, H., Lam, K.H., Bi, S.P. 1999. A comparative investigation on the biosorption of lead by filamentous fungal biomass. Chemosphere 39, 2723–2736.

Marlene Lariza Andrade Guel, Lluvia Itzel López López, Aidé Sáenz Galindo, 2011. Carbon nanotubes: Biological applications. Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, México.

Rosado Ortiz Gabriel Marcelo de Jesús. 2006. Aplicación de Materiales nanoestructurados en celdas de combustible como una fuente alterna de energía.

Verde Gómez Ysmael. 2003. Electrocatalizadores de Pt/C y RuS para la Oxidación de hidrogeno en celdas de combustible de polímero intercambiador de protones, CIMAV, Chihuahua, Chih. México.

Verde Gómez Ysmael. 2003. Electrocatalizadores de Pt/C y RuS para la Oxidación de hidrogeno en celdas de combustible de polímero intercambiador de protones, CIMAV, Chihuahua, Chih. México.

Y. Verde, C. Guzmán, G. Orozco, S. Jiménez, Luis A. Godínez, E. Juaristi, E. Bustos. Hydrogen peroxide sensor based on modified vitreous carbon with multiwall carbon nanotubes and composites of Pt nanoparticles–dopamine, *Electrochimica Acta*, 1728-1732.





EVENTOS DE ANOXIA OCEÁNICA EN LA FORMACIÓN AGUA NUEVA (CENOMANIANO/TURONIANO: CRETÁCICO SUPERIOR) EN MÉXICO CENTRAL

Alberto Blanco Piñón¹, Florentin Jean-Marie Robert Maurrasse², Silvia Patricia Ambrocio-Cruz¹, Enrique Cruz-Chávez¹, José Cruz Escamilla-Casas¹ y Agustín Delgado-Ángeles¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5. Mineral de la Reforma, Hidalgo. México. CP. 42184. ablanco@uaeh.edu.mx

²Florida International University, Earth and Environment Department, 11200 SW 8th Street, Miami, Florida, 33199, USA.

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan evidencias petrográficas de eventos de anoxia oceánica en un afloramiento de la Formación Agua Nueva (Cenomaniano/Turoniano: Cretácico Superior) situados en la localidad de Xilitla, estado de San Luis Potosí, México central. Esta unidad consiste en capas de espesor decimétrico de caliza de color gris oscuro a gris claro, intercaladas con lutita café y bentonita verde. Además, la sección presenta al menos dos horizontes de capas negras de espesor centimétrico. Los datos petrográficos y los análisis cuantitativos de materia orgánica muestran que estas capas están fuertemente laminadas, presentan contenidos altos de materia orgánica (7.7 to 9.97%) y se caracterizan por la ausencia de bioturbación. Estos resultados revelan la presencia de al menos dos episodios de anoxia oceánica dentro de la Formación Agua Nueva, correspondiendo uno de ellos al Evento Bonarelli o el OAE2, que prevaleció en la Cuenca Tampico-Misantla durante los inicios del Cretácico tardío.

ABSTRACT

In this work we report petrographic evidences of oceanic anoxic events in a section of the Agua Nueva Formation (Cenomanian/Turonian: Upper Cretaceous), situated at the locality of Xilitla, state of San Luis Potosí, Central Mexico. This unit consists of decimeter-thick beds of dark-to-light gray limestone, intercalated with brown shale and green bentonite. In addition, the section bears at least two levels of centimeter-thick black mudrocks. Petrographic data and quantitative analysis of organic matter show that these levels are strongly laminated, have a high content of organic matter (7.7 to 9.97%) and are characterized by the absence of bioturbation. These results reveal the presence of at least two distinct anoxic episodes within the Agua Nueva Formation, one of them corresponding to the typical single Bonarelli event or the OAE 2 that prevailed in the Tampico-Misantla basin during the beginning of the Late Cretaceous.

INTRODUCCIÓN

Los eventos de anoxia oceánica (OAEs por su siglas en inglés) fueron originalmente definidos por Schlanger y Jenkyns (1976) y se conocen como episodios de depositación de estratos ricos en carbono orgánico (=materia orgánica) en escenarios marinos de varias partes del mundo (Schlanger *et al.* 1987).

Generalmente, estos eventos están asociados con periodos de aumento en el nivel del mar, así como cambios dramáticos en el clima y la biota (Pancost *et al.*, 2004) a nivel global. Durante el Cretácico, al menos seis eventos de anoxia oceánica se establecieron en varias regiones del planeta; estos son conocidos como el OAE 1a o evento Selli del Aptiano, el





OAE 1b o evento Paquierdel Aptiano/Albiano, el OAE 1c del Albiano, el OAE 1d o evento Breistrofer del Albiano/Cenomaniano, el OAE 2 o evento Bonarelli del Cenomaniano/Turoniano (Kyupers, 2003) y el OAE3 del Coniaciano/Santoniano (Wagreich, 2012). En el registro estratigráfico, estos eventos se reconocen por la presencia de capas negras con contenidos altos ($C_{org} > 1\%$) en materia orgánica (Schlanger y Jenkyns, 1976), presencia de laminación primaria a escala milimétrica, biota fósil con un excelente grado de preservación y con un notorio empobrecimiento de fauna bentónica aerobia. Estas características indican que los sedimentos que formaron estas capas fueron depositados bajo condiciones deficientes de oxígeno en el fondo de la columna de agua (Prescot *et al.*, 2004).

En México, unidades litológicas del Cenomaniano y Turoniano con estas características han sido reportadas en localidades del noreste y centro de México, lo que sugiere su relación con el Evento de Anoxia Oceánica 2. Entre ellas se encuentran la Formación Indidura en Parras de la Fuente, Coahuila (Duque-Botero y Maurrasse 2005) y la Formación Agua Nueva, al norte del estado de Nuevo León (Blanco2003; 2006) y Xilitla, en San Luis Potosí (Maldonado-Koerdell, 1954;Rojas-León, *et al.* 2008; Blanco*et al.*, 2006, 2011, Blanco-Piñón *et al.*, 2008). En esta última localidad, la cual representa el área de estudio de este trabajo, afloramientos dela Fm. Agua Nueva consisten en una alternancia de calizas decimétricas (10 cm – 40 cm) de coloración gris oscuro a gris claro, con ocasionales bandas de pedernal negro de hasta 8 cm de espesor, intercaladas con lutita de color café de espesor centimétrico (3 cm – 9 cm) que presenta horizontes centimétricos (2 cm – 5 cm) de bentonita verde. Trabajos previos han reportado en las calizas oscuras y laminadas de la Fm. Agua Nueva contenidos ($C_{org} > 5\%$) de materia orgánica muy elevados (Ice, 1984; Rojas-León *et al.* 2008), así como la presencia de abundante biota fósil, especialmente peces (Maldonado-Koerdell, 1954; Blanco*et al.*, 2006).

Con base en lo anterior, el objetivo de este trabajo es el de reconocer evidencias petrográficas a través de la observación de láminas delgadas y la cuantificación del contenido de materia orgánica en capas oscuras de la Fm. Agua Nueva, que aflora en el poblado de Xilitilla, municipio de Xilitla en San Luis Potosí (figura 1);la existencia de condiciones deficientes de oxígeno en los depósitos de la Fm. Agua Nueva en el área de Xilitla, que permitan conocer si existieron uno o más eventos de anoxia oceánica (incluyendo el OAE 2) en la Cuenca Tampico-Misantla durante el Cretácico tardío.

METODOLOGÍA

La metodología de este trabajo se llevó a cabo en tres etapas, las cuales se describen a continuación.

a) Etapa de campo: Se llevó a cabo el levantamiento y medición de la sección estratigráfica en el área de estudio. La columna fue levantada capa por capa. Los espesores reales de las mismas fueron obtenidos mediante el uso de un flexómetro convencional graduado en centímetros. Durante el levantamiento de la sección, en cada estrato se describieron características macroscópicas tales como tipo de roca, color de roca fresca y roca intemperizada, estructuras sedimentarias primarias (laminación, bioturbación) y presencia de materia orgánica. Posterior al levantamiento y medición de la sección, se colectaron muestras de la sección estudiada. Éstas fueron obtenidas tanto de la base, la parte media y el techo del estrato, o bien, sólo de alguna de estas tres partes en función a la



homogeneidad o heterogeneidad de cada estrato. Cada una de las muestras obtenidas fue posicionada dentro de la sección.

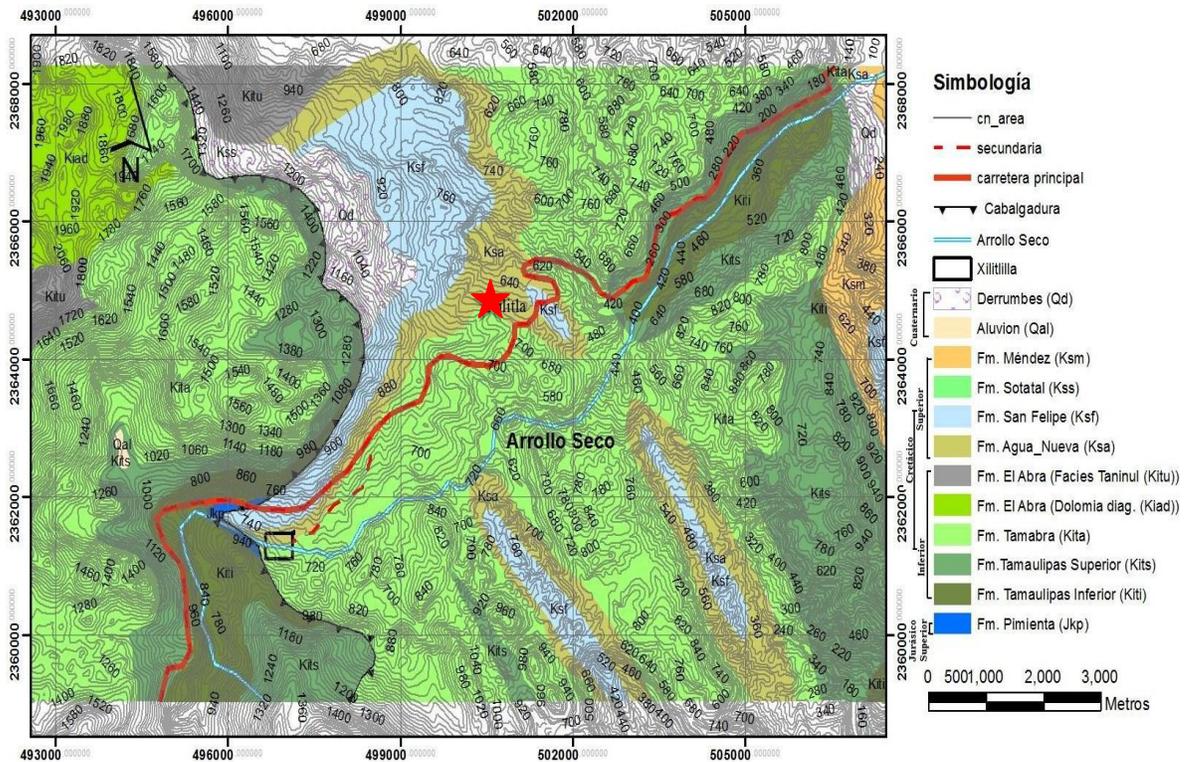


Figura 1. Carta geológica que ilustra la localización del municipio de Xilitla (indicado por estrella de color rojo) dentro del estado de San Luis Potosí, México, así como las unidades litoestratigráficas que afloran en la región.

b) Etapa de laboratorio: Esta etapa consistió tanto en el análisis petrográfico de las muestras colectadas así como la cuantificación de materia orgánica mediante pirolisis dentro de los diferentes tipos de calizas descritos en la Formación Agua Nueva en Xilitla. El análisis petrográfico consistió en la descripción de las muestras colectadas a través de un microscopio petrográfico de luz polarizada marca Olympus modelo BX41TF, ubicado en el Laboratorio de Geoquímica de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Las láminas delgadas utilizadas para este análisis representan planos perpendiculares a la estratificación, siendo la parte inferior la más antigua y la parte superior la más reciente. En este análisis se describieron características texturales tales como naturaleza de la matriz, presencia y disposición de cemento así como tipos de aloquímicos presentes. También se describieron estructuras sedimentarias primarias tales como laminación paralela y sub-paralela, presencia o ausencia de bioturbación y disposición de materia orgánica a manera de láminas o bandas. Las muestras analizadas fueron clasificadas texturalmente de acuerdo al criterio de Dunham (1969) para la posterior interpretación de las condiciones oceanográficas que prevalecieron durante su ambiente de depósito.



Por otra parte, la cuantificación de materia orgánica se llevó a cabo mediante el método de pirolisis, el cual tiene como fundamento la combustión de la muestra de roca para obtener las cantidades de carbono orgánico total de la misma; éste es equivalente a la cantidad de materia orgánica. Este método fue realizado en nueve muestras mediante un analizador LECO CR-412 en el Departamento de Ciencias de la Tierra y Ambientales de la Universidad Internacional de Florida. Dichas muestras fueron seleccionadas con base en características litológicas a nivel macroscópico (presencia/ausencia de bentos, color negro y presencia de bitumen) de estratos que mostraron alternancia entre capas claras bioturbadas y capas negras con bitumen.

c) Etapa de gabinete: Finalmente, los datos fueron integrados para la interpretación de las condiciones oceanográficas que prevalecieron durante el depósito de la Formación Agua Nueva en la región de Xilitla, y de esta manera detectar eventos de anoxia oceánica ocurridos dentro de estas capas durante el Cenomaniano/Turoniano (Cretácico tardío) en el centro del país.

RESULTADOS

Levantamiento y medición de la sección estratigráfica

La sección analizada de la Formación Agua Nueva consiste en 9.20 m de calizas de espesor decimétrico (25 cm – 30 cm y ocasionalmente 50 cm) de coloración gris oscuro a gris claro intercaladas con lutita de color café de espesor centimétrico a decimétrico (6 cm-10 cm) (figura 2 y 3a-f). Hacia el techo de la sección, las calizas y las lutitas muestran aproximadamente 1m alternancias rítmicas tipo Milankovitch (figura 3 f). Tanto las calizas oscuras como las claras exhiben ocasionalmente capas de pedernal negro con espesores de hasta 8 cm. A nivel macroscópico, las calizas oscuras se caracterizan por presentar laminación primaria paralela a sub-paralela a escala milimétrica y exhibir una ocasional o nula presencia de organismos bioturbadores del sedimento. Por otra parte, las calizas de color gris claro presentan ausencia de laminación y se encuentran fuertemente bioturbadas por estructuras lenticulares o irregulares (figura 3 a-f).

Además de las rocas previamente descritas, la sección de la Formación Agua Nueva en Xilitla presenta dos niveles de material margoso de color negro con espesores que varían entre 6 cm y 20 cm (figura 3 e). Estas capas contienen pirita sedimentaria diseminada, así como la total ausencia de organismos bentónicos. Además, como rasgo particular, estas rocas presentan un alto contenido de materia orgánica, la cual se puede detectar previo a un análisis cuantitativo por dos aspectos principales: 1) las rocas despiden un olor a “huevo podrido” al ser golpeadas con el martillo estratigráfico, lo que indica concentración de ácido sulfhídrico, 2) el material de color negro se impregna de forma abundante en las manos al contacto con ellas. En conjunto, estas características permiten asociar de forma preliminar a estas capas con eventos de anoxia oceánica.

Análisis petrográficos y cuantificación de materia orgánica

Las calizas descritas en la Fm. Agua Nueva en el área de estudio presentan características texturales y de contenido de materia orgánica que permitieron separarlas en tres grupos principales. El primero consiste en calizas altamente bioturbadas de color gris claro. En lámina delgada, éstas presentan textura que varía entre *wackestone*, *packstone* y ocasionalmente *grainstone* la bioturbación consiste en estructuras con morfologías tubulares, circulares o lenticulares con diámetros de 0.5 mm y longitudes que pueden



alcanzar hasta los 2 mm (figura 4a y b). Sin embargo, la forma de éstas obedece más al plano producido por el corte realizado en la muestra durante la preparación de la lámina delgada que a una morfología asociada a un organismo bioturbador del sedimento en particular. En el interior de las estructuras de bioturbación, la textura oscila entre *mudstone-wackestone* (para el caso de organismos que se desplazan dentro del sedimento) a *grainstone* (para el caso de organismos que consumen el sedimento). En estas muestras no se observó la presencia de laminación a alguna escala. Los análisis de LECO muestran un contenido pobre en materia orgánica, el cual varía de 0.15% a 0.9% (tabla 1).

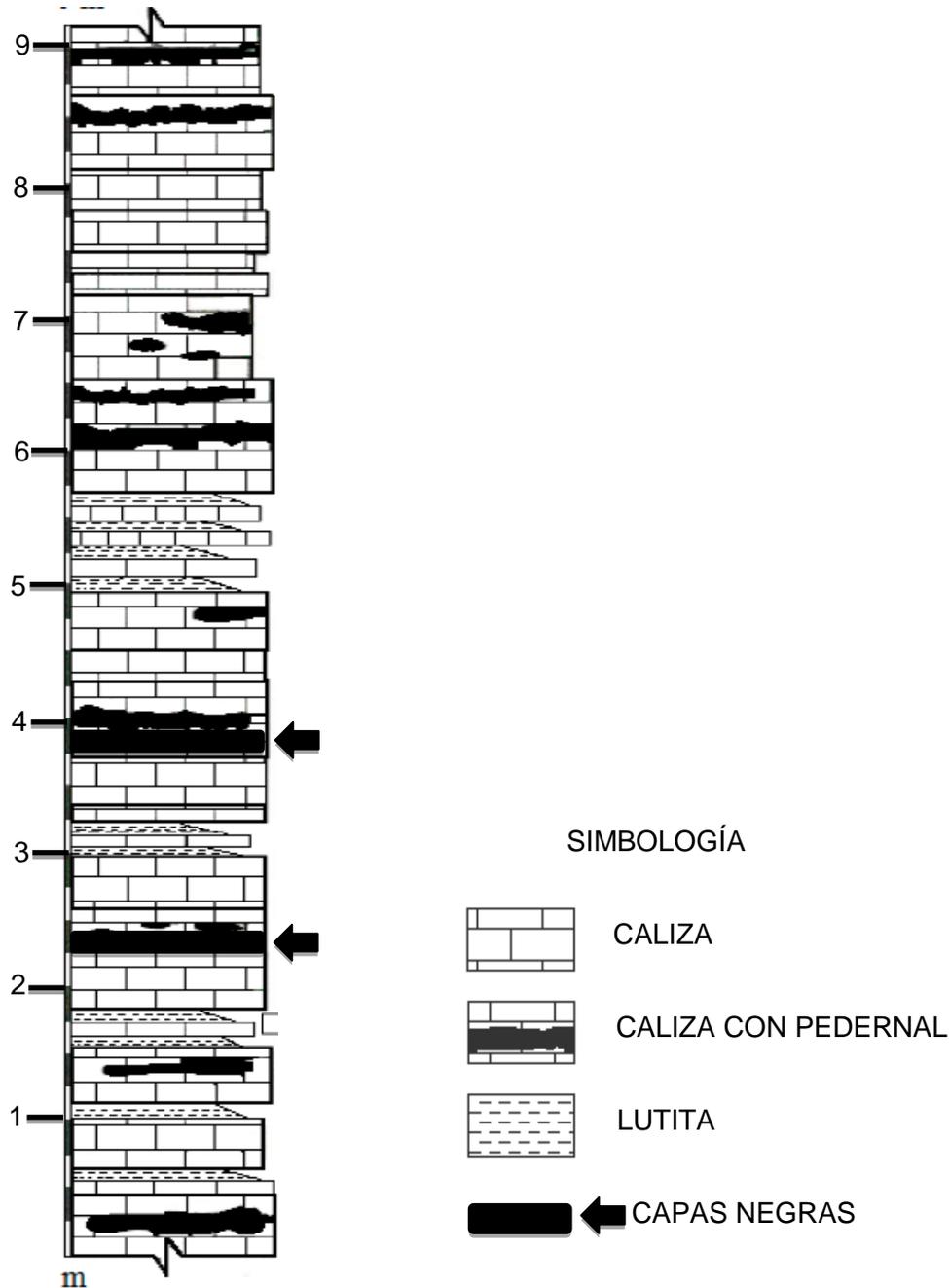


Figura 2. Columna generalizada de la Fm. Agua Nueva en el área de estudio.

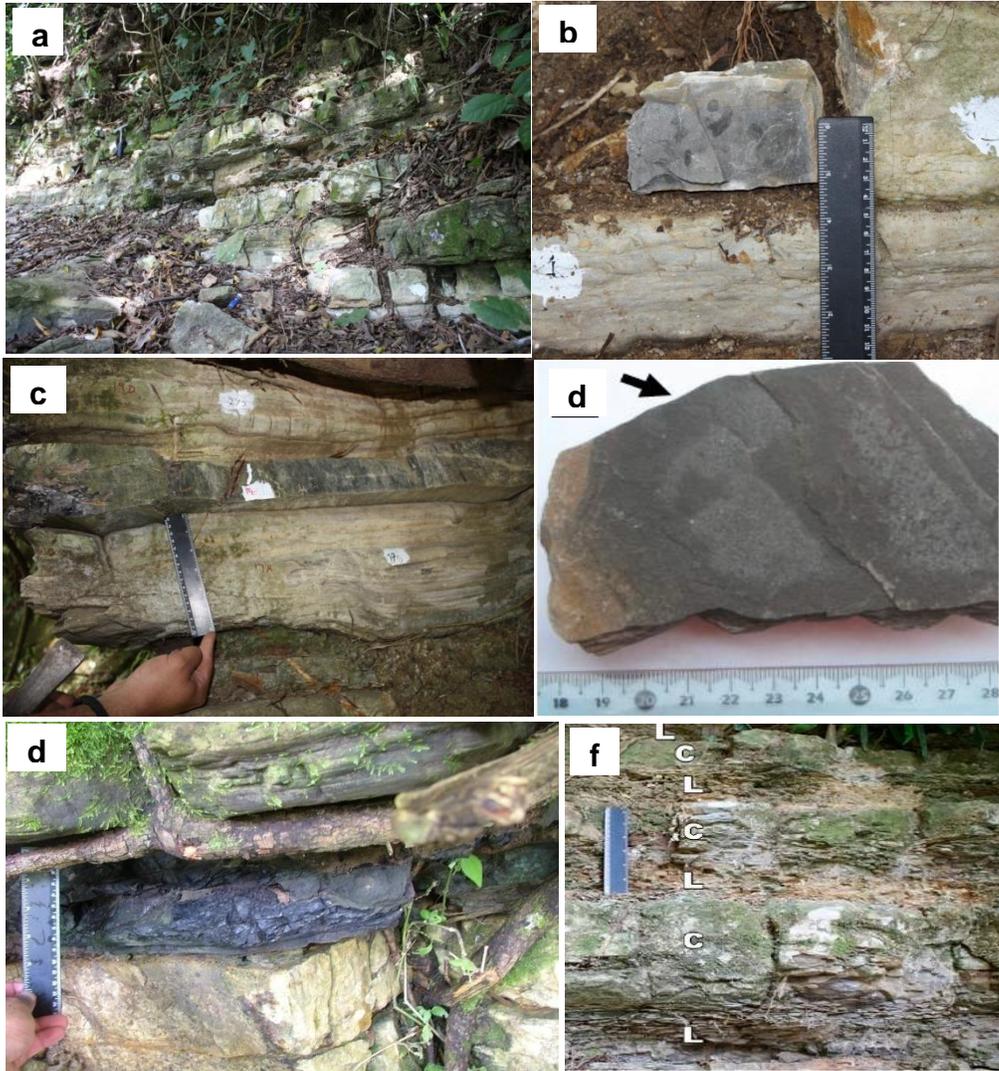


Figura 3. Fm. Agua Nueva en Xilitilla. a) base del afloramiento, b) calizas grises con bioturbación, c) calizas color gris oscuro laminadas con pedernal, d) muestra fresca de caliza gris oscuro, e) negra, f) parte superior del afloramiento mostrando alternancias rítmicas de calizas y lutitas.

El segundo grupo consiste en calizas de color gris oscuro con laminación primaria a escala milimétrica y sin o con presencia ocasional de bioturbadores. A nivel macro y microscópico, la laminación presenta una orientación paralela a subparalela y en algunos casos, ésta se encuentra parcialmente alterada por bioturbación, cuando está presente. En lámina delgada, estas rocas presentan texturas predominantemente *wackestone*, siendo sus aloquímicos principalmente formas planctónicas como foraminíferos, calciesferas y escasos radiolarios. Por otra parte, la laminación paralela de origen milimétrico se ve asociada a cambios texturales en la muestra, que van desde una textura *mudstone* a *wackestone* interrumpida por horizontes milimétricos de aloquímicos que forman una textura *packstone* y/o *grainstone*(figura 5a). Sin embargo, la laminación sub-paralela, a diferencia de la paralela, parece estar integrada por láminas irregulares de materia orgánica, las cuales ocasionalmente se agrupan para formar bandas.

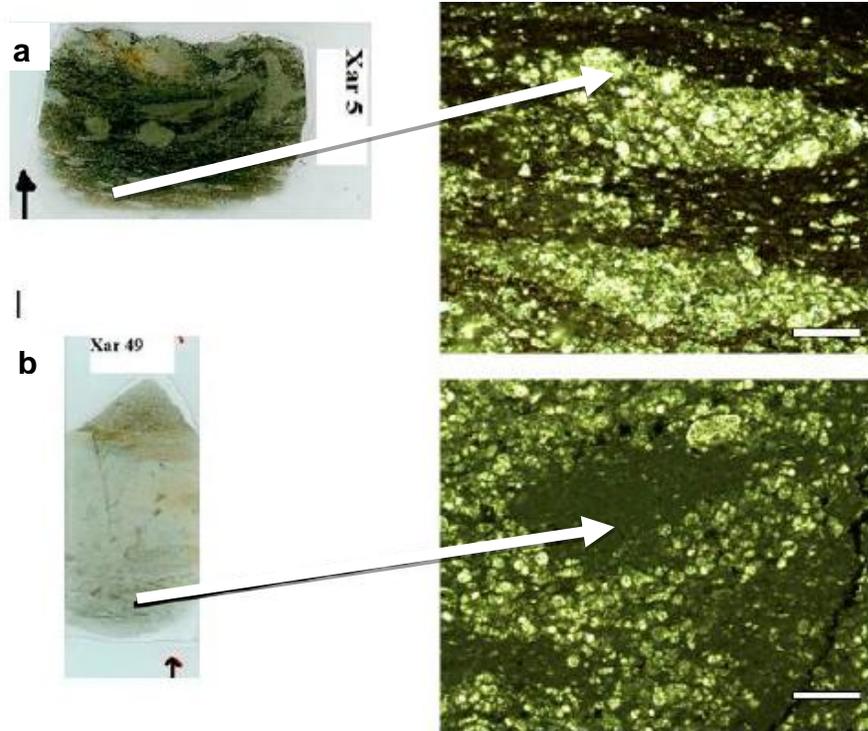


Figura 4. Láminas delgadas de muestras de calizas con coloración gris claro mostrando estructuras de bioturbación. Barra de escala = 0.5 mm.

En algunos casos, éstas presentan estructuras filamentosas semejantes a aquellas estructuras asignadas a un origen bacteriano. Por su parte, los bioturbadores del sedimento cuando están presentes, exhiben morfologías similares a aquellas de las capas gris claro. Análisis de LECO revelan que la materia orgánica en las calizas se encuentra en porcentajes que varían entre 1.2% y 2.6% (tabla 1).

Finalmente, el tercer grupo corresponde a tres horizontes margosos de color negro fuertemente laminados con presencia de pirita sedimentaria de forma diseminada y con una total ausencia de bioturbación. En lámina delgada, estas rocas presentan una textura predominante *mudstone/wackestone*; la laminación consiste principalmente en filamentos de materia orgánica dispuestos de forma subparalela al plano de estratificación (figura 5b). Los estudios de LECO indican que estas rocas presentan contenidos altos de materia orgánica que oscilan entre 7.7% y 9.97% (tabla 1), lo cual indica la existencia de episodios cortos e intermitentes de anoxia oceánica dentro de la sección estudiada.

Discusión de los Resultados

A nivel macro y microscópico, diferentes niveles de estratos muestran una relación directa entre el decremento del grado de bioturbación presente en las capas, el aumento en la laminación y el contenido de materia orgánica. Muestras provenientes de calizas de color gris claro, altamente bioturbadas y con contenidos pobres en materia orgánica (0.15% - 0.9%) indican la presencia de condiciones bien oxigenadas tanto en la columna de agua como en la zona de interfase, esta última con sedimento. Esto definitivamente permitió el desarrollo de fauna bentónica, que aunada a las condiciones óxicas en el ambiente de



depósito permitieron la degradación de la mayor parte de la materia orgánica contenida en el sedimento.

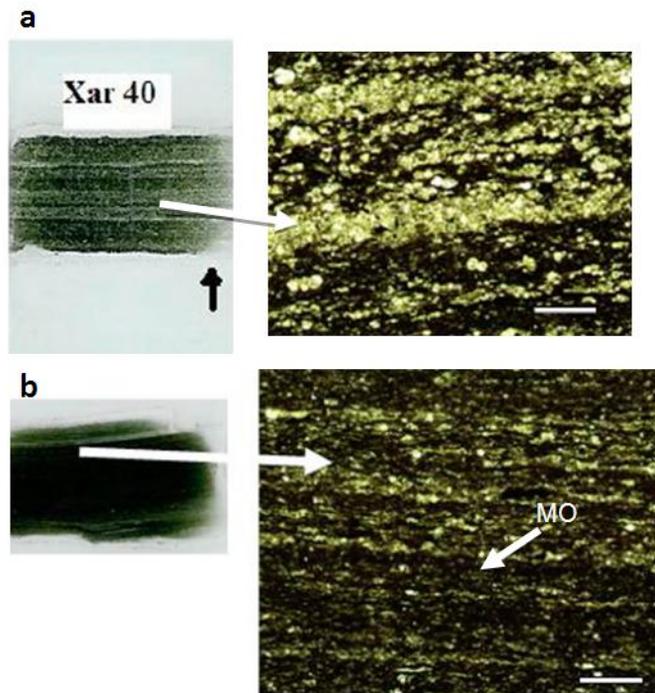


Figura 5. Láminas delgadas de muestras de la Fm. Agua Nueva en el área de estudio. a) calizas con coloración gris oscuro mostrando alternancia entre textura *wackestone* y *grainstone*. b) capa negra (Xar 26) mostrando láminas de materia orgánica (MO). Barra de escala = 0.5 mm.

Por otro lado, las muestras de calizas color gris oscuro colectadas presentaron laminación paralela (textural) y subparalela (posiblemente microbiana) a escala milimétrica, con contenidos de materia orgánica que variaron de entre 1.2% y 2.60%. Como rasgo característico, la bioturbación estuvo ausente en la mayoría de las capas, sin embargo, en algunas de ellas ésta estuvo presente de manera ocasional alterando notoriamente estructuras primarias como la laminación. Estas características indican condiciones relativamente deficientes de oxígeno en la zona de interfase de sedimento y columna de agua, aunque posiblemente en ésta última prevalecieron niveles normales de oxigenación. Finalmente, las capas margosas de color negro presentaron ausencia total de bioturbación, ya que se encontraban fuertemente laminadas a nivel microscópico y sus contenidos de materia orgánica fueron altos, variando entre 7.7 y 9.97%. Esto posiblemente permitió el desarrollo de comunidades bacterianas bentónicas que influenciaron la formación de laminación subparalela. Estas condiciones indican el establecimiento de condiciones intermitentes de anoxia oceánica reportadas por Blanco *et al.* (2011) para la Fm. Agua Nueva en Xilitla. Estas condiciones prevalecieron dentro de la zona de interfase de sedimento y columna de agua e incluso en la parte más baja de esta última en el ambiente de depósito.



Tabla 1. Relación entre % de materia orgánica y textura en muestras de la Fm. Agua Nueva analizadas bajo el método de pirolisis.

MUESTRA	POSICIÓN EN LA COLUMNA A PARTIR DE LA BASE	% DE MATERIA ORGÁNICA	ESTRUCTURA SEDIMENTARIA PRESENTE
Xar 2	20 cm	2.60	Laminación
Xar 5	39 cm	0.25	Bioturbación
Xar 25	2.19 cm	0.15	Bioturbación
Xar 26	2.25 cm	9.93	Laminación
Xar 28	2.60 cm	0.89	Bioturbación
Xar 37	3.70 cm	0.09	Bioturbación
Xar 38	3.80 cm	7.72	Laminación
Xar 40	4.20 cm	1.02	Laminación

CONCLUSIONES

Las variaciones notorias en la cantidad de materia orgánica, así como la presencia/ausencia esporádica de bioturbación y laminación en las muestras, son fuertes evidencias de la existencia de una alternancia de condiciones oxicas-disóxicas y anóxicas en el área de estudio durante el Cenomaniano al Turoniano.

La presencia de dos capas negras con niveles de materia orgánica muy altos (7.7 - 9.97%) podrían ser interpretados como el resultado de dos episodios anóxicos distintos, más que uno solo representado por el Evento de Anoxia Oceánica 2. Este último ha sido registrado en varias partes del mundo como el único evento de este tipo ocurrido durante el Cenomaniano al Turoniano, por lo que la presencia de dos capas negras y ricas en materia orgánica son fuerte evidencia de que un segundo evento anóxico, aparte del OAE 2, se estableciera en la Cuenca Tampico Misantla durante el Cenomaniano al Turoniano, o Evento Bonarelli.

REFERENCIAS

- Blanco, A. (2003). Lithographic marls from Vallecillo, N.L. Mexico: Agua Nueva Formation or a new lithologic unit?. GSA Abstracts with Programs 35(6): p.87
- Blanco, A., Duque-Botero, F., Alvarado-Ortega, J. (2006). Lower Turonian Fossil Lagerstätten in Mexico: their relationship to OAE-2. Geological Society of America Abstracts with Programs, 38(7): p. 148
- Blanco, A. Maurrasse, F., Duque-Botero, F., Delgado-Angeles, A. (2011). Anoxic-dysoxic-oxic conditions in the Cenomanian Agua Nueva Formation (Upper Cretaceous) in Central Mexico, and their relation to oceanic anoxic event 2 (OAE 2) GSA Abstracts with Programs Vol. 43, No. 5.





- Blanco-Piñón, A., Maurrasse, F. J-M. R., Duque-Botero F.(2008). Cyanobacteria/Foraminifera Association from Anoxic/Dysoxic Beds of the Agua Nueva Formation (Upper Cretaceous - Cenomanian/Turonian) at Xilitla, San Luis Potosi, Central Mexico Eos Trans. AGU, 89(23), Jt. Assem.Suppl., Abstract PP24A-04.
- Duque-Botero, F., Maurrasse, F., J-M.R. (2005).Cyanobacterial productivity, variations in the organic carbon, and facies of the Indidura Formation (Cenomanian-Turonian), Northeastern Mexico.Journal of Iberian Geology. 31(1): 85-98.
- Kuypers, M. M. M. 2003. Mechanisms and biogeochemical implications of the mid-Cretaceous global organic carbón burial events. Ph. D. Thesis. Universiteit Utrecht. No. 209: 135p.
- Pancost, R., Crawford, N., Magness, S., Turner, A., Jenkyns, H., Maxwell, J. R. (2004). Further evidence for the development of photic-zone euxinic conditions during Mesozoic oceanic anoxic events. Journal of the Geological Society, 161: 353–364.
- Rojas, León, A., Blanco-Piñón, A., Maurrasse, F. J-M.R., Hernández-Ávila, J. (2008).Contenido de materia orgánica en los sedimentos de la Formación Agua Nueva (Cenomaniano/Turoniano) en Xilitla, San Luis Potosí, y su relación con el OAE2. Actas Inageq. 18(1): 55-57.
- Schlanger, S. O., Jenkyns, H. C. (1976). Cretaceous Oceanic Anoxic Events: causes and consequences. Geologie en Mijnbouw. 55 (3-4): 179-184.
- Schlanger, S.O., Arthur, M.A., Jenkyns, H.C., Scholle, P.A. (1987). TheCenomanian–Turonian Oceanic Anoxic Event, I. Stratigraphy and distributionof organic rich beds and the marine $\delta^{13}\text{C}$ excursion. In: Brooks, J. & Fleet,A.J. (eds) Marine Petroleum Source Rocks. Geological Society, London, Special Publications, 26: 371–399.
- Wagreich, M. (2012). “OAE 3”-regional Atlantic organic carbón burial during the Coniacian-Santonian. Climate of the Past., 8: 1447-1445.



CONTROL DE AGUA SUBTERRÁNEA EN LA MINA NAICA

Evodio Pedro Castañeda Ovando, Enrique Cruz Chávez, José Cruz Escamilla Casas, Patricia Candelaria Montiel García, Silvia Patricia Ambrocio Cruz y Alberto Blanco Piñón

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH

RESUMEN

En la Mina de Naica el tipo de yacimiento, los sistemas de fallas y la temperatura del agua alojada en el yacimiento dificultan las actividades en la mina haciendo más costosa y riesgosa su operación. Esta mina es muy dinámica, ya que, la producción debe ser constante. Los retos que se tienen en esta mina de acuerdo a su importancia son dos: 1) La preparación del yacimiento mineral por estar alojado en un acuífero con alta temperatura. 2) El sistema de ventilación donde la temperatura y el agua inciden en la calidad del aire.

El sondeo e impermeabilización de los barrenos se ha convertido en un trabajo vital en los procesos de desarrollo e infraestructura de la mina, para lograr los cumplimientos de los objetivos de los planes estratégicos y operativos en la producción de la unidad minera, ya que el 56% de las obras de preparación tienen intersecciones con el agua.

ABSTRACT

In the Mine of Naica the mineral deposit type, the systems of faults and the temperature of the water housed in the mineral deposit have made that the activities are hindered in the mine making more expensive and riskier their operation. This mine is very dynamic, since, the production should be constant. The challenges that are had in this mine according to their importance are two: 1) The preparation of the deposit mineral to be housed in an aquifer with high temperature. 2) The ventilation system where the temperature and the water impact in the quality of the air.

The bore holes and waterproofing of the bores have become a vital work in the development processes and infrastructure of the mine, to achieve the executions of the objectives of the strategic and operative plans in the production of the mining unit, since 56% of the preparation works has intersections with the water.

INTRODUCCIÓN

El objetivo de este trabajo es dar a conocer las acciones que realiza la Unidad Minera Naica en relación con el control del agua subterránea para permitir continuar con la explotación del yacimiento mineral.

La variación en los precios internacionales de los metales ha sido un factor fundamental para el incremento o disminución de la actividad minera. La Unidad Minera Naica es explotada por la Cía. Minera Maple S. A. de C. V., subsidiaria del Grupo Peñoles, se ubica en el Distrito Minero Naica, actualmente es la única mina en operación en el distrito, se localiza en el Poblado de Naica, perteneciente al Municipio del Saucillo, entre las Ciudades de Delicias y Camargo del estado de Chihuahua. Las coordenadas geográficas de la Unidad Minera Naica son: 27° 52' 00" de LN y 105° 26' 15" de LW (figura 1).





Actualmente, en la Mina de Naica se extraen aproximadamente 52,000 toneladas de mineral por mes. Naica ostenta desde hace ya muchos años el primer lugar nacional en la producción de Pb y cantidades importantes de Zn y Ag. Cuenta con una planta de beneficio con una capacidad de 3,600 toneladas por día, utilizando el método de beneficio por flotación selectiva. A la fecha, la producción estimada de la mina supera los 40 millones de toneladas de mineral (Minera Maple, 2012).

El clima predominante de la región es de tipo estepario seco, con variante fría, ocasionalmente se presentan lluvias aisladas en Otoño, registrándose un promedio de precipitación pluvial de 220 mm anuales. La vegetación es escasa y de tipo xerófito, reduciéndose a mezquites, gobernadora, lechuguilla, ocotillo y otras plantas características del Norte de México.



Figura 1. Localización de la Unidad Minera Naica.

El yacimiento de Naica se localiza provincia fisiográfica de Cuencas y Sierras. Localmente la mina se encuentra en el flanco NE de una estructura dómica de 12 kilómetros de largo, por 7 kilómetros de ancho, orientada en dirección NW-SE (figura 2). Esta estructura, también conocida como Sierra de Naica, la forman tres pequeñas sierras: Sierra de la Mina, Sierra de Enmedio y Sierra del Monarca, con una altura promedio de 1700 m.s.n.m. La estructura está constituida casi en su totalidad por rocas sedimentarias, en su mayor parte calizas. (Minera Maple, 2010).

En el área de la mina se observa un intenso fracturamiento anterior, contemporáneo y posterior a la mineralización, con orientación NW, NE y NW respectivamente. Siendo el último el más importante, ya que además de estar desplazando los cuerpos de mineral, sirve como conducto principal de agua del acuífero en que se encuentra el yacimiento, ocasionando problemas de ventilación y desagüe, dado que además la temperatura del agua es de 54° C.



El yacimiento mineral de Naica es de origen hidrotermal y fue originado por la presencia de un cuerpo intrusivo que se localiza a más de 2,000 metros de profundidad, como lo sugiere un estudio magnetométrico (informe interno-Unidad Naica). La interacción de este cuerpo intrusivo con las aguas connatas de la secuencia sedimentaria generó un sistema hidrotermal con salmueras con alta capacidad para transporte de metales. Los cuerpos minerales se formaron a partir de soluciones ricas en sílice, alúmina, Mn, Fe, Pb, Zn, Ag, F y S, las cuales ascendieron siguiendo zonas de debilidad como los contactos de los diques félsicos emplazados casi simultáneamente en la caliza encajonante, reemplazando a ambos y tomando parte de sus elementos constituyentes (Ca-Mg) para formar nuevos minerales.

Los cuerpos mineralizados se han clasificado en mantos y chimeneas en base al contenido de minerales calco-silicatados: >5% para el primer caso y <5% para el segundo (Stone, 1959; en Villasuso, 2002), más que la tradicional definición referida a su estrecha relación estratigráfica. A su vez, los mantos se han subdividido en endoskarn y exoskarn indicando la presencia o ausencia de diques de felsita (Palacios *et al.*, 1991; en Villasuso, 2002). Las chimeneas se han clasificado de acuerdo a su contenido mineralógico en sulfuros masivos y sulfuros-silicatos (figura 3).

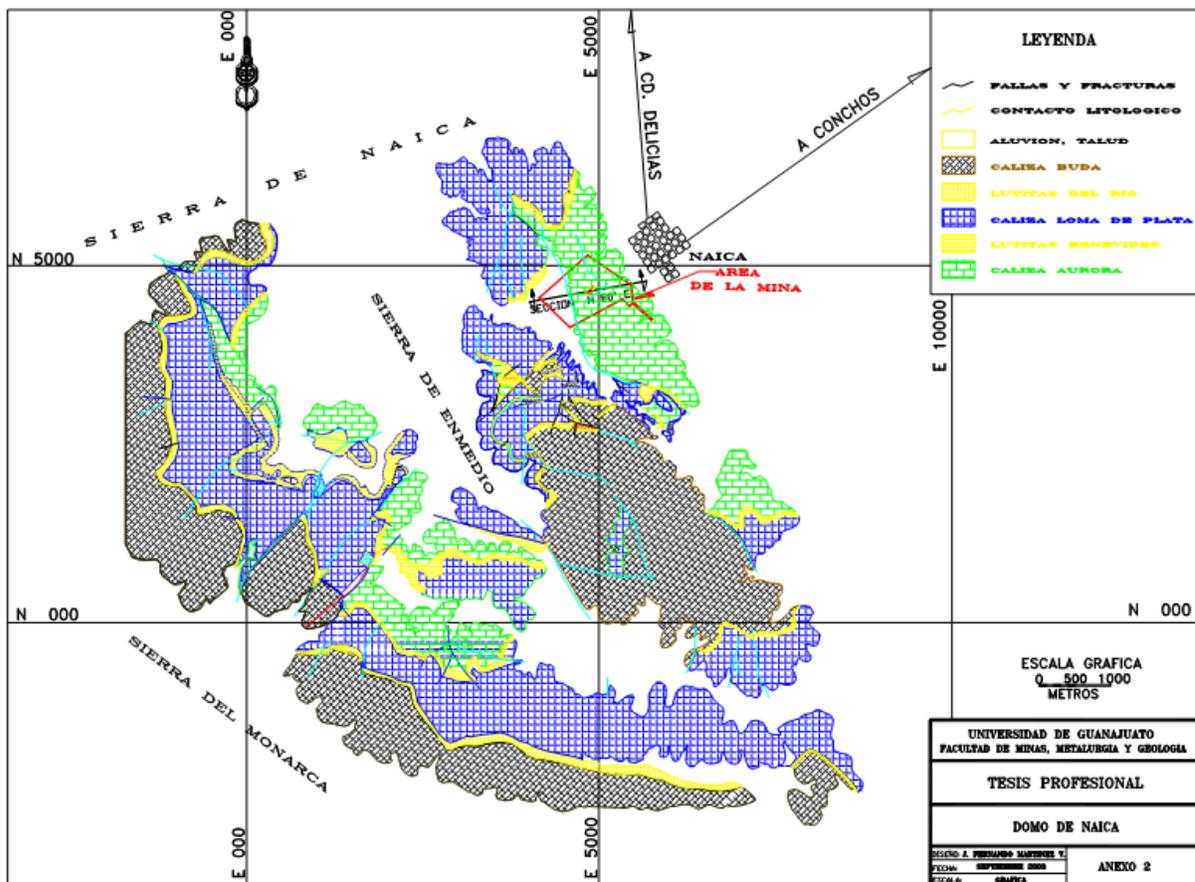


Figura 2. Geología superficial del domo de Naica (Minera Maple, 2010).



Se conocen aproximadamente 20 mantos en el área de la mina, muchos de ellos interconectados entre sí. Sus dimensiones son muy variables y van desde unos cuantos centímetros hasta cerca de los 40 metros de potencia, con longitudes que pueden extenderse a más de 500 metros. Se ubican prácticamente en todos los niveles de la mina, los más importantes son los mantos Gibraltar y Quinto Manto (Marin-Herrera y otros, 2006).

Las chimeneas están formadas principalmente por sulfuros masivos, con cantidades variables de silicatos. Sus inclinaciones generalmente son mayores a los 45° y sus secciones vistas en planta son cercanas a la elíptica, aunque irregulares. En Naica se conocen cerca de 60 pero las más importantes han sido la Chimenea Torino-Tehuacán y la Chimenea 5087.

Las diferencias principales entre los mantos y las chimeneas, además de la forma, es su constitución mineralógica y sus leyes. Los mantos están compuestos principalmente por silicatos, los sulfuros se encuentran en los contactos o diseminados y presentan leyes medias de 180 gr/ton de Ag con 2% a 5% de Pb-Zn combinados; las chimeneas están compuestas principalmente por sulfuros masivos y sus leyes superan muchas veces los 200 gr/ton de Ag y se han encontrado combinaciones Pb-Zn superiores al 20% (Marin-Herrera y otros 2006).

Por su posición estructural y relaciones geométricas, se deduce que los mantos o cuerpos ricos en silicatos preceden en su formación a las chimeneas (Marin-Herrera y otros, 2006).

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

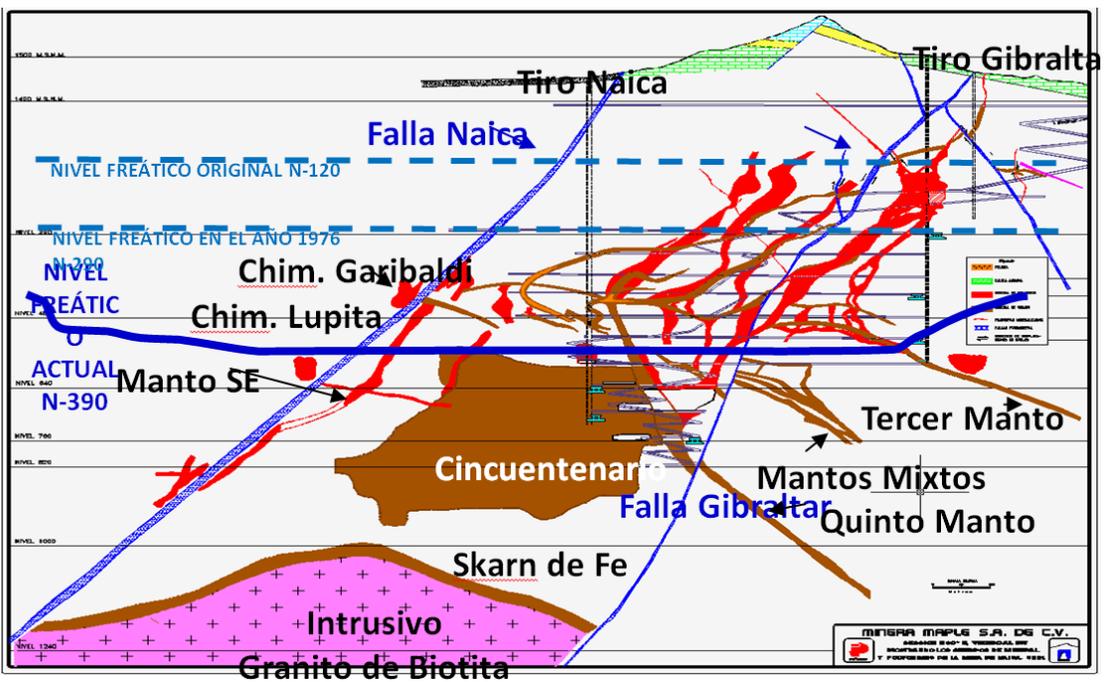


Figura 3. Sección típica del yacimiento de Naica viendo al NW. Se muestran las principales chimeneas y mantos (Minera Maple, 2012).

El yacimiento de Naica presenta una mineralogía muy variada. En la zona de oxidación se encuentran óxidos de Fe y Mn, también cerusita, anglesita y wulfenita, smithsonita y hemimorfita. La presencia de cuprita, malaquita, azurita y crisocola indican la oxidación de la calcopirita primaria. En casi toda la zona de oxidación se pueden encontrar cristales de selenita, algunos con inclusiones de cobre nativo.



La mineralización en los mantos es rica en silicatos: cuarzo, wollastonita, granates de la serie grosularia, andradita, hedenbergita y vesuvianita, así como: calcita, fluorita, molibdenita, pirita, pirrotita y marcasita. Todos estos constituyen los minerales de ganga. Entre los principales minerales de mena están: galena, esfalerita, calcopirita y scheelita. La Ag se encuentra incluida en la galena, en forma de cristales microscópicos de sulfosales ricas en Bi. En las chimeneas los principales minerales de mena son galena y esfalerita, y los minerales de ganga pirita, calcopirita, fluorita, calcita, cuarzo, selenita y anhidrita.

Actualmente Naica cuenta con 14.7 millones de tons de reservas probadas, de las cuales 8.6 están localizadas dentro del área de operación actual denominada “Viejo Naica” y 6.1 al sur de ésta área referenciada como el “Nuevo Naica” (Minera Maple, 2012a). Nuevo Naica tiene un gran potencial en recursos y los cuerpos ya localizados en esa zona son de alta ley de Zn. Además por encontrarse al alto del sistema de fallas, se espera que el caudal de agua sea menor (Minera Maple, 2012). Del total de 805,623 tons de contenidos de Zn, el 73.4% corresponden a Nuevo Naica, que son cuerpos con altas leyes de Zn.

El yacimiento mineral donde se ubica la Mina Naica se localiza en un acuífero en karst, el agua es aportada principalmente en las diferentes estructuras minerales por fracturas y fallas existentes, por lo que dicho acuífero también se comporta como un acuífero fisurado. Entre las fallas que aportan la mayor cantidad de agua, se encuentra las fallas Gibraltar y Montaña (figura 4), siendo la segunda la que está causando más problemas al cruzarla para llegar a los cuerpos minerales, ya que contribuye con una considerable cantidad de agua.

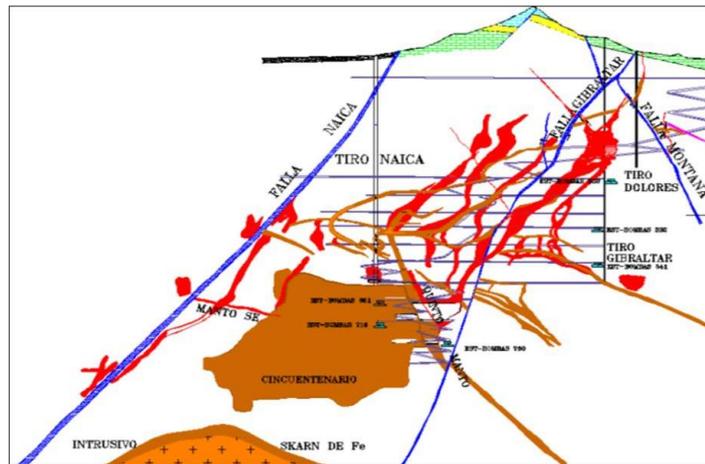


Figura 4. Sección mostrando los principales sistemas de fallas (Villafuerte y Alvidrez, 2012)

El sistema de bombeo de la Unidad Minera Naica consiste en cinco estaciones (figura 5) de bombeo en operación: Nivel 302, Nivel 541, Nivel 651, Nivel 715 y Nivel 760.

Para el bombeo se utilizan bombas tipo Sultzer de 4000 gpm y 1200 HP, la estación de bombas tiene una capacidad de 32,500 gpm. La extracción de agua es de 22,000 gpm, del total de energía eléctrica consumida por la Unidad Minera el 71.87% es utilizada en el bombeo (Minera Maple, 2010).

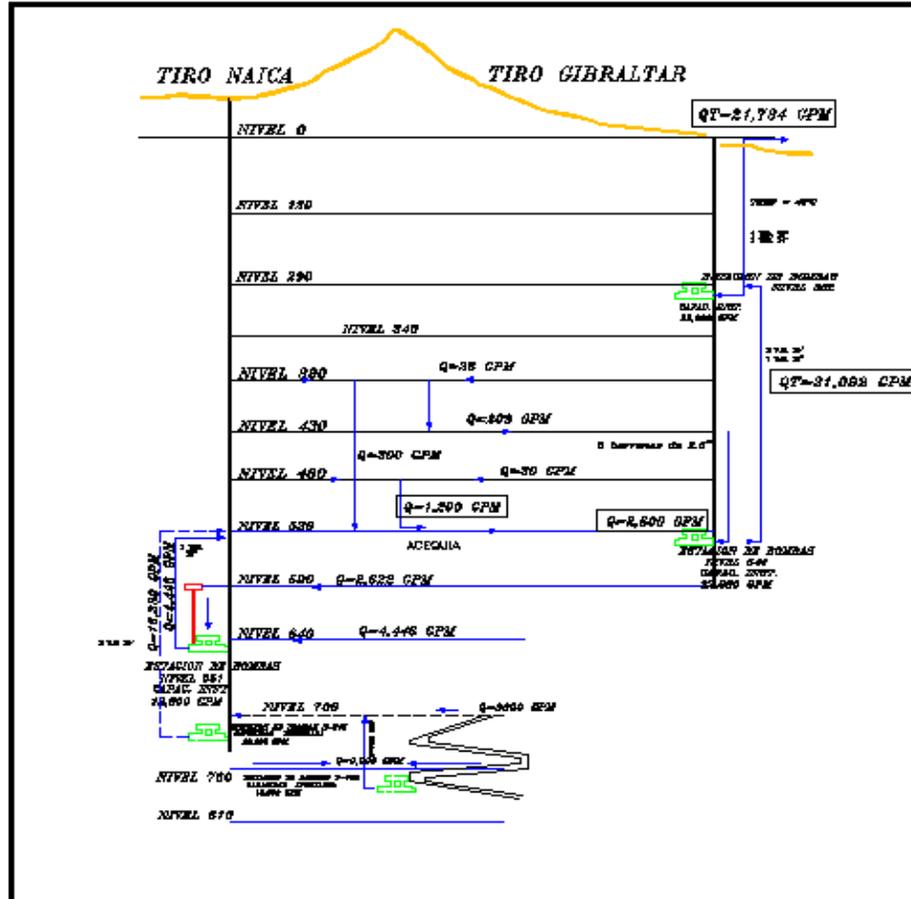


Figura 5. Estaciones de bombas en la Unidad Minera (Minera Maple, 2012).

A medida que las obras se han profundizado, por debajo del nivel freático, los problemas ocasionados por el agua en el desarrollo, se van incrementando y por tal razón, se ha visto la forma de desalojar esa agua para poder continuar con la explotación de los cuerpos minerales, por lo que, se planeo la formación de un cono de abatimiento para bajar el nivel freático en toda la zona de trabajo, utilizando las siguientes técnicas:

- Perforación de pozos profundos de 200 m de longitud en las zonas más fracturadas y lo más próximo a los cuerpos del mineral con el objeto de desalojar el agua de esas áreas.
- Intersección directa de fallas y fracturas por medio de barrenos en frentes y cruceros para crear una red de drenaje por medio de acequías.
- Sondeo e impermeabilización por inyección de barrenos.

METODOLOGÍA

Para la realización del presente trabajo, se efectuó una Estancia Industrial en la Unidad Minera de Naica en un periodo de 14 días en el mes de julio de 2013, en este tiempo con el apoyo de los asesores y facilitadores del Departamento de Minas, se visitaron obras de desarrollo, producción y ventilación propias de dicha mina. Asimismo se tuvo contacto con las diferentes actividades que se llevan a cabo en Naica, tales como, barrenación y voladura de frentes y rebajes, rezagado, acarreo, sondeo e inyección de barrenos, anclaje, entre



otros. Se realizó una revisión bibliográfica básicamente de documentos proporcionados por personal de Minera Maple, así como, algunos artículos científicos que tenían como objetivo el estudio de los cristales de yeso característicos de Naica.

RESULTADOS

La porosidad de la roca que se encuentra encajonando al yacimiento mineral es de tipo secundario, ya que esta se debe a fracturas y disolución posterior a su formación, algunas veces es posible que este tipo de porosidad sea menor ya que el agua al disolver el material propio del acuífero cierra los poros. Sin embargo para el caso de la Mina de Naica esta porosidad al paso del tiempo se ha incrementado notablemente.

De acuerdo a la ecuación de balance hidráulico, la entrada de agua al acuífero se da por infiltración de agua debido a las precipitaciones pluviales y por aporte de la presa LaBoquilla (Villafuerte y Alvidrez, 2012) y la salida es únicamente por bombeo.

El nivel freático original se localizaba en el Nivel 120 de la mina, para el 2012 debido al bombeo se ubicaba en el Nivel 390, lo que ha generado un abatimiento de 270 m. y un cono de abatimiento en la mina de alrededor de 430 m, ya que la parte baja de dicho cono se ubica aproximadamente en el Nivel 820 (nivel dinámico). Actualmente, el nivel freático se puede apreciar en el Nivel 410.

El 20% del agua bombeada se utiliza para las necesidades de la unidad, descargando el resto por medio de acequias a la Laguna del Rincón, situada aproximadamente a 8 km del poblado de Naica. Por sus características fisicoquímicas el agua que es bombeada de la mina no se puede aprovechar para uso doméstico, tampoco es posible someterla a un proceso de potabilización, ya que resultó antieconómico, debido a los altos costos de productos químicos que se tendrían que utilizar, por lo cual se ha desechado esta posibilidad (Villafuerte y Alvidrez, 2012).

La calidad del agua se muestra en la tabla I (Villafuerte y Alvidrez, 2012). Se contrataron los servicios especializados de una compañía consultora, para realizar estudios que determinaran el origen del agua existente en el yacimiento. Del mencionado estudio, se pudieron obtener las siguientes conclusiones (Villafuerte y Alvidrez, 2012):

Los resultados de los análisis químicos por medio de isótopos radiactivos indican un origen netamente meteórico, presentando características de agua subterránea en contacto con cuerpos minerales. Con el análisis de fotografías aéreas se detectaron fallas regionales que muestran una posible conexión hidráulica entre la mina y la presa la Boquilla, situada a 40 km. Al Sur de Naica (Villafuerte y Alvidrez, 2012).





Tabla I. Parámetros fisicoquímicos del agua de la Mina Naica (tomada de Villafuerte y Alvidrez, 2012).

Parámetro	mg/l
Ca ⁺²	1300
Mg ⁺²	450
Na ⁺	100
HCO ₃ ⁻	80
Cl ⁻	51
SO ₄ ⁻²	1715
Dureza Total	1750
Alcalinidad (naranja de metilo)	80
CO ₂	8
SiO ₂	25
Conductividad eléctrica	1850
pH	7.6

Con datos históricos de temperaturas tomadas en las bocas de los barrenos con agua, se determinó el gradiente geotérmico para esta región, resultando este de 1° C, por cada 53 m de profundidad (Villafuerte y Alvidrez, 2012).

Los factores que pueden influir en la temperatura del agua que se encuentra en la zona, son: Que el agua que migra hacia esta área circule a gran profundidad y al entrar a la zona cubierta por la sierra, el gran paquete de calizas determine el aumento de presión y consecuentemente, de la temperatura, además las oxidaciones de los sulfuros producen reacciones exotérmicas que deben incrementar la temperatura del agua. Con respecto a una posible recirculación del agua, se concluyó que no debe existir, o a lo menos en gran cantidad, debido a lo siguiente (Villafuerte y Alvidrez, 2012): (a) El área de descarga esta lo bastante alejado de la mina como para permitirlo, (b) la temperatura del agua de la mina permanece constante durante el año, y en cambio, si existiera una recirculación debería existir una disminución de la temperatura principalmente durante el invierno.

La temperatura del agua es un factor importante en la ventilación de la Unidad Minera Naica, ya que los lugares que tienen presencia de agua son los lugares más calientes, tal es el caso del Manto SE en el Nivel 640, en este manto actualmente las labores de desarrollo se han parado por esta situación.

En la Unidad Minera Naica se tienen 4 circuitos de ventilación conocidos como Xochitl, Siglo XX, San Patricio y Tiro Nuevo, cada uno de los circuitos cuenta con un extractor primario marca JOY con una capacidad de 320,000 ft³/min extrayendo 1,250,000 ft³/min.

La ventilación de las obras se realiza por medio de contrapozos Robbins que permiten la entrada natural de aire fresco, cuando no funcionan naturalmente son provistos de un ventilador en la parte superior. Para los lugares que no cuentan con contrapozos Robbins de ventilación y requieren grandes cantidades de aire fresco se utiliza un Zitrón que aporta 2,000 ft³/min hasta una distancia de aproximadamente 200 m, para aquellas obras que requieren de un menor caudal de aire se utilizan ventiladores JOY que aportan 15 m³/s y un



alcance de 60 m. El aire generado por los ventiladores es transportado por mangas de 16 in de ancho x 20 ft de largo.

Para evitar que los contrapozos Robbins aporten aire caliente se sellan con muros de block. Cuando se requiere ventilar un lugar para realizar el cuele de un contrapozo Robbins de ventilación se sellan las obras que pudieran aportar aire caliente y se ventila por medio de un Zitrón.

El sondeo e impermeabilización por inyección de barrenos, se ha convertido en un trabajo vital en los procesos de desarrollo e infraestructura de la mina, para lograr los cumplimientos de los objetivos de los planes estratégicos y operativos en la producción de la unidad minera. Sin embargo, no se ha podido impermeabilizar las obras al 100%, por la naturaleza y características del macizo rocoso y sus estructuras geológicas.

Con el uso de equipos modernos, mejoramiento e implementación de plantillas de barrenación, así como uso de compuestos químicos en el mejoramiento de la lechada hacen que el sondeo e inyección mejore dando como resultado una reducción de agua en las obras mineras y por consecuencia se reduce el bombeo, se disminuye la temperatura de la mina y se tiene un ahorro significativo de energía eléctrica.

El 56% de las obras de preparación tienen intersecciones con el agua, por esta razón y previo a la inyección el sondeo es fundamental para prevenir y controlar el agua que en ocasiones son difíciles y tardados de controlar, por estar el personal expuestos a temperaturas mayores a 50°C y presiones de hasta 700 lbs/ in². El 60% del éxito de la impermeabilización de la obra esta basado en el proceso de sondeo.

CONCLUSIONES

En la Mina de Naica el tipo de yacimiento, los sistemas de fallas y la temperatura del agua alojada en el yacimiento han hecho que se dificulten las actividades en la mina haciendo más costosa y riesgosa su operación.

La operación de la mina es muy dinámica, la producción debe ser constante.

El agua es otro factor importante, si esta sube de nivel por problemas de bombeo o si se tiene una gran avenida de agua, la mina puede sufrir una inundación, ocasionando que se dejen de explotar los rebajes de producción, lo cual generaría, por consiguiente, un paro en la planta de beneficio.

Los retos que se tienen en esta mina de acuerdo a su importancia son dos:

- 1) La preparación para la explotación del yacimiento mineral por estar alojado en el acuífero con alta temperatura.
- 2) El sistema de ventilación donde la temperatura y el agua inciden en la calidad del aire.





Además, por todas las áreas minadas y la profundización de la mina se pierde eficiencia, requiriendo sustituir circuitos de ventilación e independizarlos para mejorar la calidad de vida del personal de acuerdo a la normatividad existente y a los estándares de seguridad del Grupo Peñoles.

REFERENCIAS

B. Ricardo Marín Herrera, F. V. (2006). Las megaselenitas del distrito minero de Naica, Chihuahua, una ocurrencia mineralógica anómala. Boletín de Mineralogía , 139 – 148 .

Minera Maple S. A de C. V. (2010). Unidad Naica. Naica, Chihuahua, México.

Minera Maple S. A de C.V. (2012a). Unidad Naica. Naica, Chihuahua, México.

Minera Maple S.A de C.V. (2012). Proyecto Nuevo Naica. Naica, Chihuahua.

Naica. (2012). Proyecto Nuevo Naica. Naica, Chihuahua.

Servicio Geológico Mexicano. (2011). Panorama Minero del estado de Chihuahua.

Villafuerte, C. J., & Ramón, A. O. (2012). Control de Agua Subterránea en Unidad Minera Maple, Mediante el Método de Sondeo e Inyección. Proyecto de Investigación. Naica, Chihuahua, México.

Villasuso, M. R. (2002). Descripción del yacimiento de Naica. Compañía Fresnillo, S.A. de C.V. Unidad Naica. Reporte inédito.





[Regresar al índice](#)

SÍNTESIS DEL COMPUESTO JAROSITA DE AMONIO CON ARSÉNICO

J. Eliecer Méndez Reyes, Francisco Patiño Cardona, Mizraim Uriel Flores Guerrero, Julio César Juárez Tapia, Iván Alejandro Reyes Domínguez y Juan Hernández Ávila

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. Contacto: Mendez52008@hotmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la obtención del compuesto jarosita de amonio con arsénico con las siguientes concentraciones: 0.25M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0.06M H_2SO_4 , 0.3M $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ y 0.03M AsO_4^{3-} , la solución se aforó en un reactor de vidrio de 1 L. El reactor fue cerrado herméticamente y la solución fue calentada a 94.5 °C con agitación mecánica de 500 min^{-1} durante 24 horas; el pH se mantuvo en el intervalo de 1.0 a 1.6 que es el requerido para la formación de compuestos tipo jarosita. Al compuesto resultante se le realizó un análisis granulométrico, encontrando que los tamaños de partícula predominantes son las mallas 400 y 500. La jarosita obtenida fue caracterizada por difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X. El estudio de difracción de rayos X, confirma la formación de un compuesto tipo jarosita y la microscopía electrónica de barrido demuestra que las partículas de este compuesto tienden a la esfericidad y que están constituidas por cristales romboédricos fuertemente interconectados en una estructura compacta.

ABSTRACT

In this paper we report the preparation of the compound ammonium jarosite arsenic at the following concentrations: 0.25M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 0.06M H_2SO_4 , 0.3M $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ and 0.03M AsO_4^{3-} , the solution was gauged on a 1 glass reactor L. The reactor was sealed and the solution was heated to 94.5 °C with mechanical stirring for 500 min^{-1} for 24 hours, the pH was maintained in the range of 1.0 to 1.6 which is required for the formation of jarosite type compounds. The resulting composite was performed sieve analysis, finding that the predominant particle sizes 400 and 500 meshes. Jarosite obtained was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray microanalysis the study of X-ray diffraction, confirming the formation of a jarosite-type compound and scanning electron microscopy shows that this compound particles tend to sphericity and rhombohedral crystals are formed by tightly interconnected in a compact structure.

INTRODUCCIÓN

El arsénico es un metaloide, se encuentra en la naturaleza diseminado en pequeñas cantidades. En el agua se encuentra como arseniato o arsenito, ambas muy hidrosolubles. Sin embargo, su consumo durante un período prolongado produce arsenicismo crónico, cuyos efectos conducen principalmente al cáncer de pulmón, vejiga, hígado, renal y de piel, enfermedades neuronales y en el peor de los casos cierto tipo de gangrena. Bangladesh, India, México, Chile, entre otros países, se caracterizan por presentar formaciones geológicas ricas en arsénico, el cual es lixiviado de forma natural contaminando los mantos acuíferos, o bien el arsénico es arrastrado por corrientes





naturales de agua, arroyos y ríos, cuyas aguas son utilizadas para el regadío y consumo humano desde tiempos prehistóricos, dejando su huella contaminante[1].

Las concentraciones máximas permitidas de arsénico en agua para consumo humano para algunos países y/o agencias reguladoras son: Canadá 0.025, EE.UU. 0.010, OMS 0.01, India 0.050 y México 0.025 mg As/L, respectivamente. En México existen comunidades rurales y urbanas cuyos habitantes ingieren agua con concentraciones de arsénico superiores a 0.05 mg As/L, lo que representa un grave problema de salud pública [2]. Este valor está muy por encima de la NOM- 127-SSA1 que se aplica actualmente en nuestro país.

La precipitación de los compuestos tipo jarosita ($MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, donde M = Na, K, Rb, NH_4 , Ag, Pb, H_3O , etc.) es ampliamente usada en la industria metalúrgica, como un medio para controlar el hierro, sulfato, álcalis y otras impurezas en las soluciones del proceso. La aplicación principal es para el control de hierro en los circuitos hidrometalúrgicos del zinc basados en sulfato, aunque la tecnología también está siendo usada en operaciones de cobre y cobalto [3,4].

Con base en las consideraciones antes mencionadas, la tecnología de las jarositas puede jugar un papel importante en la eliminación de metales pesados como el arsénico, ya que este elemento proveniente del drenaje de minas, aguas subterráneas, cuerpos de aguas y circuitos hidrometalúrgicos, puede incorporarse como arseniato a la estructura de la jarosita y con ello dejar en las soluciones tratadas concentraciones de arsénico inferiores a las establecidas por las normas internacionales.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

Síntesis del compuesto amoniojarosita con arsénico

El método de síntesis para la jarosita de amonio con arsénico consiste en preparar una solución que contiene las siguientes concentraciones 0.25M $Fe_2(SO_4)_3$, 0.06M H_2SO_4 , 0.3M $(NH_4)SO_4$ y 0.03M AsO_4^{3-} .

Para la obtención de la síntesis la solución fue calentada a 94.5°C durante 24 horas proporcionando una agitación mecánica de 500 min^{-1} . Al final del tiempo prefijado, los precipitados de la amoniojarosita con arsénico fueron filtrados en caliente y lavados con abundante agua para eliminar el exceso de hierro y arsénico retenido en los precipitados. Finalmente el producto se secó durante 3 horas a una temperatura de 60°C condiciones similares a las utilizadas por Patiño y col. [5].

Análisis granulométrico

El análisis de tamaño de partícula se realizó utilizando tamices de la serie Tyler de la siguiente numeración (mallas): 120, 170, 200, 270, 325, 400 y 500. Los resultados de la distribución de tamaños de partícula se muestran en la tabla 1. En la cual se observa que los diámetros predominantes corresponden a las mallas 400 y 500, cuyos diámetros son 35 μm y 25 μm respectivamente, lo cual indica la presencia de un tamaño fino mayoritariamente.





Tabla 1. Distribución de tamaño de partícula del compuesto amoniojarosita con arsénico.

Malla	% en peso retenido
120	0.909
170	0.165
200	0.165
270	0.909
325	14.226
400	60.132
500	23.49

Difracción de rayos X

El compuesto sólido resultante de la síntesis, fue analizado por Difracción de rayos X, para comprobar la formación del compuesto amoniojarosita con arsénico, el cual indexa correctamente con el PDF de una jarosita de amonio, el análisis se muestra en la figura 1.

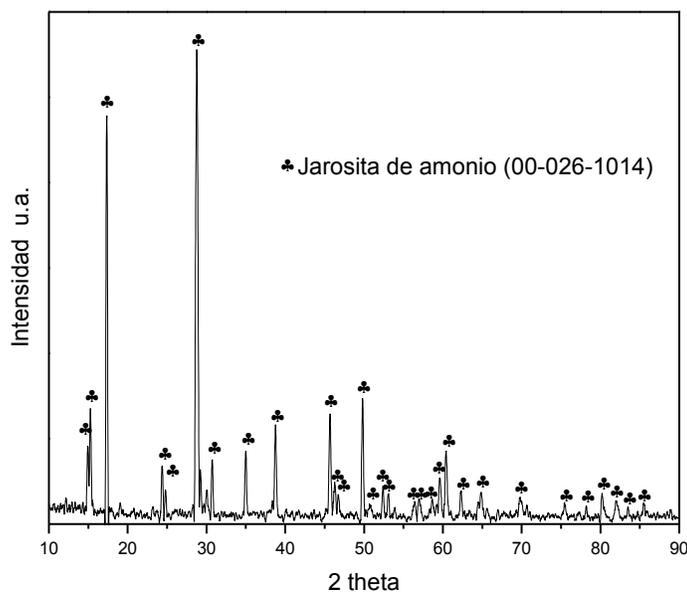


Figura 1. Difractograma de rayos X de la amoniojarosita con arsénico.

Caracterización por MEB-EDS

Con el objetivo de conocer la morfología y la distribución de tamaños de partícula de la amoniojarosita con arsénico obtenida, esta fue observada en un microscopio electrónico de bajo vacío de la marca JEOL modelo JSM-5900LV con alcance de 500,000 magnificaciones,



y voltaje de 30kV, equipado con un detector de energía dispersiva de rayos X (EDS) marca OXFORD.

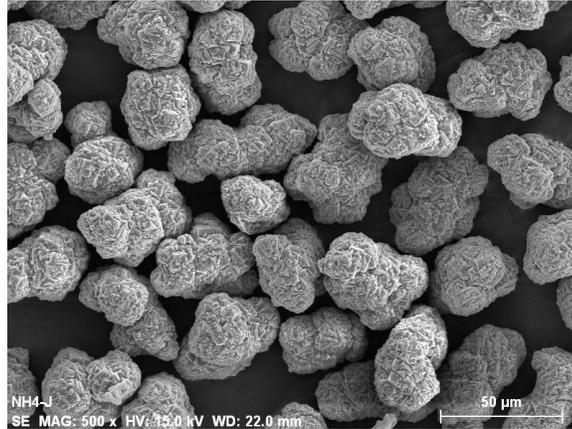


Figura 2. Imagen general de tamaños de partícula de la amoniojarosita con arsénico.

En la figura 2 se muestra una imagen general de la amoniojarosita con arsénico donde es posible apreciar la distribución de tamaños de partícula, correspondientes a $\sim 38 \mu\text{m}$ y $\sim 25 \mu\text{m}$. Estos resultados son consistentes con los obtenidos en el análisis granulométrico.

En la figura 3 se muestra una partícula de la amoniojarosita con arsénico, en la cual se puede observar la tendencia de estas partículas a tener una forma esferoidal, lo cual es muy importante para realizar estudios de cinética heterogénea.



Figura 3. Imagen de una partícula con tendencia esférica de la amoniojarosita arsenical.

En la figura 4 se muestra una imagen a detalle donde se observa la estructura cristalina de tipo romboédrico de la jarosita sintetizada. La figura 5 muestra un espectro obtenido por dispersión de energías de rayos X, en el cual fueron identificados los picos característicos de los elementos correspondientes a la amoniojarosita con arsénico.



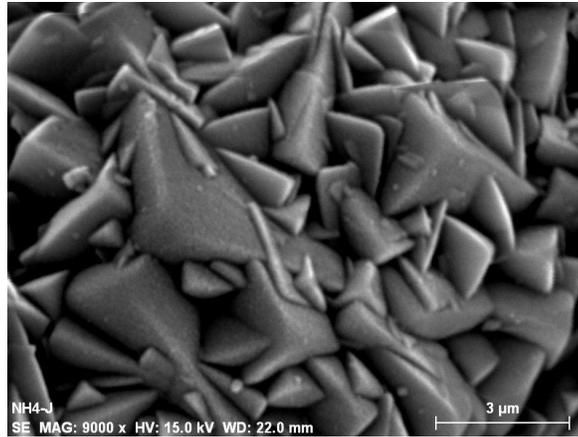


Figura 4. Imagen a detalle de una partícula de amoniojarosita arsenical, constituida por microcristales de tipo romboédricos.

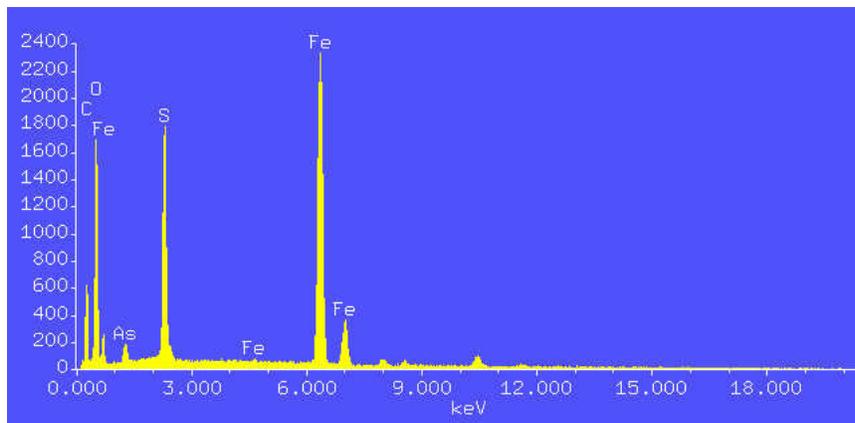


Figura 5. Espectro de EDS de la amoniojarosita con arsénico.

CONCLUSIONES

Los estudios de difracción de rayos X realizados a los productos sólidos de la síntesis, confirmaron la formación del compuesto amoniojarosita con arsénico. Observándose a través de los estudios de microscopia electrónica de barrido que las partículas de este compuesto tienden a la esfericidad y que están constituidas por cristales romboédricos fuertemente interconectados en una estructura compacta. Los resultados de la distribución de tamaño de partículas demostraron que los diámetros predominantes son de 38 μ m y 25 μ m correspondientes a las mallas 400 y 500, lo cual indica que se tiene un tamaño fino en su mayoría, estos resultados son consistentes con los obtenidos por Microscopia electrónica de barrido.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] O. Pavez, J. Palacios y A. Ardiles. Efecto de la razón Fe/As en la remoción de arsénico. VI Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology, pp. 329-332, Editor Roberto de Barros Enery T., Río de Janeiro, Brasil, mayo 2001.
- [2] Aguayo Salinas S. y Mejía Zamudio F.A. Adsorción de arsénico en zeolitas naturales pre-tratadas, XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, pp.393-402, Editor Nayeli Álvarez Silva, Saltillo, Coahuila, México, 2006.
- [3] V. Arregi, A.R. Gordon and Steintveit. The jarosite process past, present and future in Lead-Zinc-Tin '80 (edit by J.M. Cigan, T.S. Mackey and T.J. O'Keefe, pp. 97-123, TMS-AIME, Warrendale, P.A., 1979.
- [4] J.E. Dutrizac, Jarosite-type compounds and their application in the metallurgical industry, in Hydrometallurgy Research, Development and Plant Practice (edited by K. Osseo-Asare and J.D. Miller), pp. 531-551, TMS-AIME, Warrendale, P.A.,1982.
- [5] Patiño, F.; et al. (2013). Alkaline decomposition of synthetic jarosite with arsenic. *Geochemical transactions* 14:2, 1-9.





FORMULACIÓN DE ADHESIVOS PARA LA INDUSTRIA CERÁMICA UTILIZANDO MATERIALES GEOLÓGICOS, RESIDUALES Y DE RECICLAJE

Ester Marcela Magos Cortes¹, Kinardo Flores Castro¹, Francisco Javier Olguín Coca¹, Edgar Cardoso Legorreta¹, Juan Hernández Ávila¹ y Armando Ramírez Padilla²

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca - Tulancingo Km. 4.5. Mineral de la Reforma, Hgo., México. 42184, Tel. 01 771 7172000 ext. 2271, ester_magos@live.com.mx

²Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, tel. 01 55 13912804 D. F. C. P. 04510

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de las pruebas mecánicas realizadas a la combinación de materiales geológicos, residuales y de reciclaje, antes y después del fraguado, propuestos como sustitutos al cemento blanco y gris en la elaboración de adhesivos para la industria cerámica; con el fin de que resulten formulaciones económicas y más ligeras. A este respecto, se prepararon mezclas homogéneas de diferentes adhesivos comerciales con pulverizados de roca volcánica (ignimbritas) residuales de la actividad del laminado. Con éstas mezclas se elaboraron probetas de 5x5x5 cm que se sometieron a pruebas físicas y estructurales a los 7 y 28 días de fraguado. Adicionalmente, se caracterizaron éstos materiales mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) Análisis de Tamaño de Partícula (ATP) y Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). Los resultados de las pruebas preliminares mostraron mejorías en algunas de las mezclas, pero con la existencia de otros parámetros a considerar, sugiriendo la necesidad de mejorar las variables de trabajo.

ABSTRACT

This paper presents the results of mechanical tests made with the combination of waste and recycling, geological materials, before and after curing, proposed as substitutes for white and gray cement in developing adhesives for ceramic industry, in order formulations resulting economic and lighter. In this regard, homogeneous mixtures were prepared with different commercial adhesives pulverized volcanic rock (ignimbrites) residual activity laminate. These mixtures were prepared with 5x5x5 cm specimens undergoing physical and structural test at 7 and 28 days old. Additionally, these materials are characterized by the technique of X-ray Diffraction (XRD), Size Analysis (ATP) and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results of preliminary tests showed improvements in various blends, but with the presence of other parameters to consider, suggesting the need to improve working variables.

INTRODUCCIÓN

En la industria de la cerámica y los recubrimientos, se utilizan formulaciones esencialmente con base en cemento gris y blanco, yeso, carbonato de calcio, compuestos celulósicos, wollastonita, polímeros y cloruro de calcio, en distintas proporciones, que constituyen el adhesivo a utilizar para fijar las piezas cerámicas que se comercializan en el ramo de la construcción (recubrimientos, acabados, aislamiento térmico, etc.).





El adhesivo comercializado nacional e internacionalmente por distintos fabricantes es muy importante, porque la durabilidad de las piezas cerámicas dependerá de la calidad de éste, así como el acabado final deseable.

También existen empresas que lo elaboran y lo comercializan conjuntamente para extender una garantía de uso y con ella hacerla efectiva respecto al tiempo de vida del cerámico.

El costo y tiempo de elaboración de los adhesivos resulta ser muy variable pero en general es elevado y redundante en la calidad de los mismos (cantidad de cemento blanco y gris principalmente, así como el de las materias primas de importación incorporados: celulósicos, polímeros, wollastonita, cloruro de calcio, etc.).

En éste trabajo se presentan los resultados de compresión de la combinación de materiales geológicos, residuales y de reciclaje propuestos como sustitutos al cemento blanco y gris en adhesivos para la industria de los cerámicos. Que resulte en formulaciones más económicas y más ligeras y que presenten propiedades fisicoquímicas similares y en el mejor de los casos superiores a las comercializadas sin demeritar la calidad y acabado final deseable.

El objetivo de este trabajo es desarrollar nuevas formulaciones de adhesivos utilizando materiales de origen geológico, residuales y de reciclaje que cumplan con las normas de calidad [4] y especificaciones requeridas por la industria cerámica, además de ser ecológicamente sustentables.

METODOLOGÍA

Se realizó recolección de muestras en la empresa de corte y laminado de cantera de origen volcánico ubicada en la comunidad de Jonacapa Municipio de Huichapan, Hidalgo y en la cantera de Tezoantla, Municipio del Mineral del Monte, Hidalgo. a utilizar como sustituyentes de cemento blanco y gris en la fabricación de adhesivos para la industria cerámica.

Para preparar mecánicamente las muestras para sus posteriores análisis; se trituraron de forma manual hasta obtener fragmentos con un tamaño promedio de 5 mm; posteriormente se molieron en un pulverizador marca FRITSCH, modelo Pulverisette 2 que consta con un mortero y pistilo de ágata (con el fin de evitar posible contaminación con metales generados por el desgaste del equipo de molienda); el tiempo de molienda fue de 20 minutos aproximadamente para la obtención del 100% de la muestra a malla -200. Estableciendo condiciones de liberación de minerales accesorios y paragenéticos.

Con la finalidad de estudiar el tamaño, la morfología y la estructura cristalina de las partículas tanto de los adhesivos como del material usado como sustituto del cemento blanco y gris, se hicieron análisis de tamaño de partícula (ATP), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de rayos X (DRX).

Se elaboraron probetas de 5x5x5 cm con diferentes proporciones de las rocas volcánicas de los municipios de Huichapan y Real del Monte con los diferentes adhesivos comerciales en distintas proporciones (figura 1).





Figura 1. Preparación de mezclas y elaboración de probetas.

Para la fabricación de probetas se utilizó cinco diferentes adhesivos comerciales de las marcas Bexel-Sanson Blanco®, Crest-Blanco®, Adhesivo blanco Premier Interceramic®, Pega azulejo *H.A Thin Set Mortar* Interceramic® y Adhesivo Gris Piso *Grey Thin Set Mortar* Interceramic®. Estos adhesivos cumplen con la norma de calidad [4].

La relación agua/cemento, medida en peso, es uno de los factores más importantes en el diseño de mezclas de concreto y por lo tanto se le debe prestar mucha atención a su selección, la relación agua/cemento requerida se determina básicamente por requisitos de resistencia, durabilidad, impermeabilidad y acabado.



Se utilizó agua potable de la red local y no se apreció olor, color, ni sabor, cumpliendo así con lo que establece la Norma Oficial [2].

El diseño de mezcla de los diferentes adhesivos y material geológico de reciclaje de los dos bancos de cantera se realizó mediante el procedimiento de dosificación de mezclas de American Concrete Institute (ACI) que es para este tipo de muestras. Cumpliendo los requisitos de la Norma Oficial [1].

En la tabla 1 aparecen valores estimados del agua de mezclado, adhesivos y material geológico en diferentes proporciones para probetas de 5x5x5 cm como se establece en la Norma Oficial [4].

Tabla 1. Valores de adhesivos comerciales, material geológico y agua para la elaboración de probetas de 5x5x5 cm en diferentes proporciones.

Probetas de 5x5x5 cm			
Porcentaje	Adhesivo Comercial	Material geológico	Agua
100%	183g	---	45.75ml
90/10%	164.7g	18.3g	45.75ml
80/20%	146.4g	36.6g	55ml
70/30%	128.1g	54.9g	60ml
60/40%	109.8g	73.2g	65ml
50/50%	91.5g	91.5g	75ml

Para el colado de especímenes, se utilizaron moldes cúbicos de lámina metálica gruesa no absorbente y rígida, se limpiaron previamente para no contaminar las mezclas con sustancias ajenas y para tener un acabado dentro de lo posible libre de imperfecciones, se después se aplicó una capa de diesel en el interior de las probetas para facilitar el desmolde a las 24 hrs de fraguado (figura 1).

Para la fabricación de la mezcla se utilizó una maquina impulsada eléctricamente del tipo epicíclico que imparte un movimiento orbital y de rotación a una paleta colocada en posición vertical dentro de una olla H.P como lo indica la Norma [4].

Teniendo separadas las porciones (previamente pesadas) necesarias para cada mezcla de acuerdo a las cantidades indicadas, se procedió a realizar la mezcla, como lo indica la Norma [3] "*Elaboración y curado de especímenes en el laboratorio*".

Se fabricaron 120 probetas lo más cerca posible al lugar de almacenaje de acuerdo a la Norma [3], se distribuyeron las mezclas uniformemente en el molde, se golpearon ligeramente con el mazo de hule las paredes del molde para eliminar en lo posible las oquedades, se procede al enrase dejando un superficie plana y uniforme, para evitar la evaporación del agua en los testigos de concreto sin fraguar, se cubrió inmediatamente después de terminados con una bolsa impermeable.





Las probetas se dejaron secar a 7 y 28 días, tiempo final de fraguado. Para hacer las pruebas de compresión.

El ensaye a compresión simple se realizó en un laboratorio de Mecánica de Suelos ubicado en la Unidad de Laboratorios Centrales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, en una compresora Modelo: E666-6, Serie No. 101119, Capacidad: 150,000 Kg, Esp. Eléctricas 110V, el cual nos proporcionaron todas las herramientas y normas necesarias para su correcta ejecución de acuerdo a la Norma [4]. Los datos obtenidos se registraron en formatos para su correcta identificación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma de rayos X muestra que la composición mineral del residuo, producto de la actividad de laminado de tobas e ignimbritas volcánicas procedentes de la cantera de Jonacapa es: cuarzo y feldespatos mayoritariamente; y la del banco de Tezoantla es de cuarzo y zeolita del tipo mordenita.

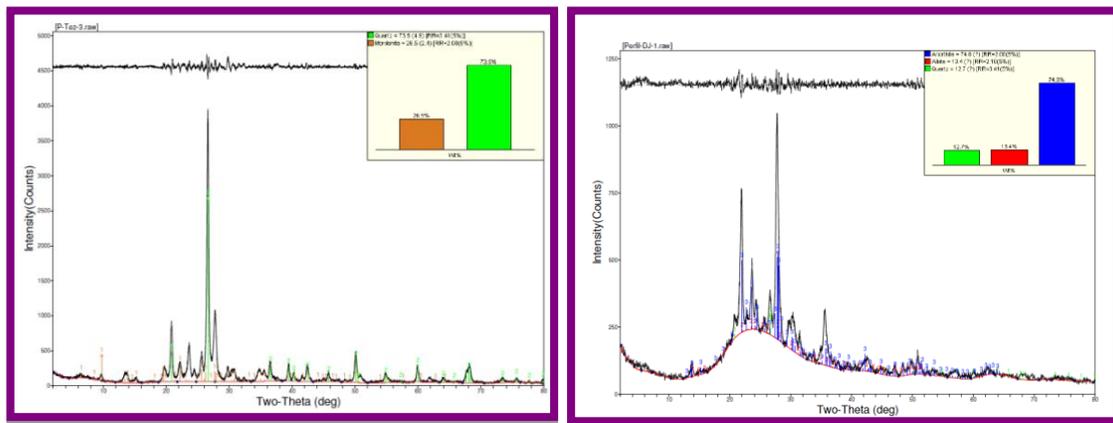
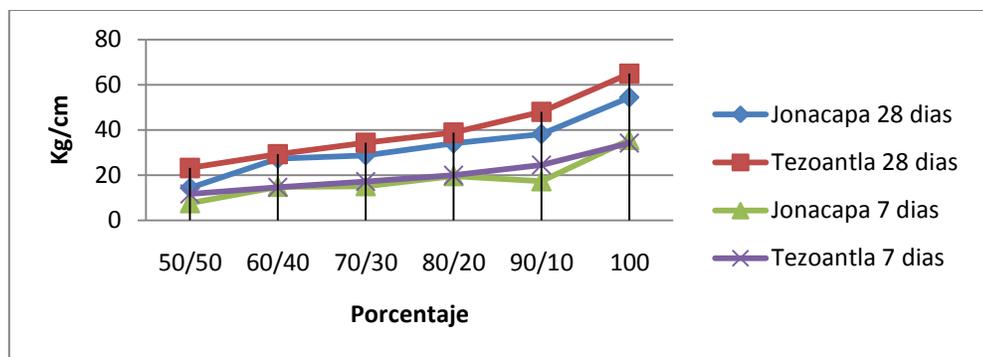


Figura 2. Difractogramas cuantitativos de las tobas de las canteras de Tezoantla, Municipio de Mineral del Monte, y Jonacapa, Municipio de Huichapan, Hidalgo.

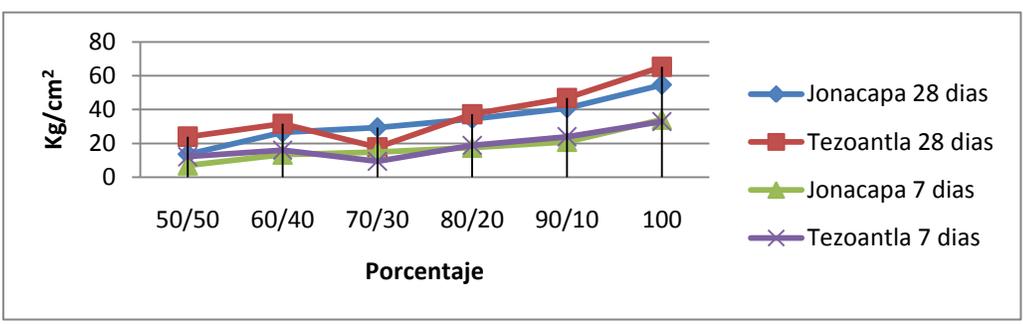
Los resultados de compresión arrojan que la toba Tezoantla es más resistente: además de que absorbe menos agua al hacer la mezcla (gráficas 1-5).

Se observó que los adhesivos gris y azul tienen resultados muy parecidos, a diferencia del Crest® y Amarillo. El de marca Bexel® ha tenido mala cohesión con los agregados de origen geológico.

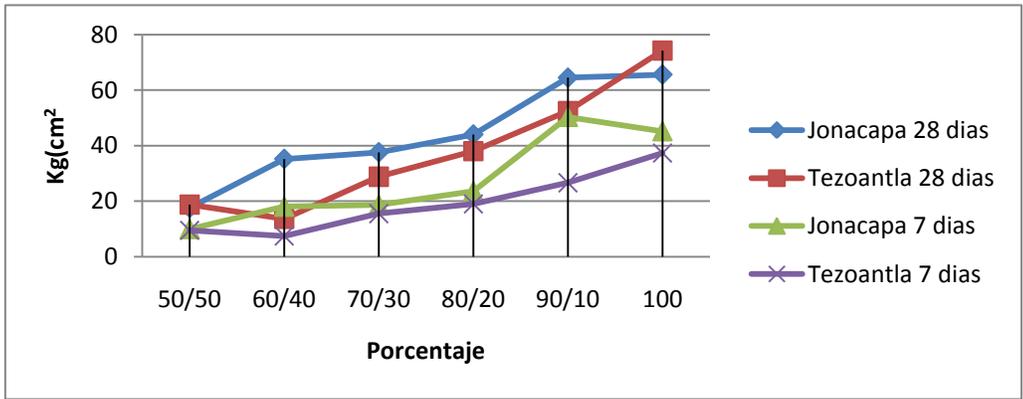




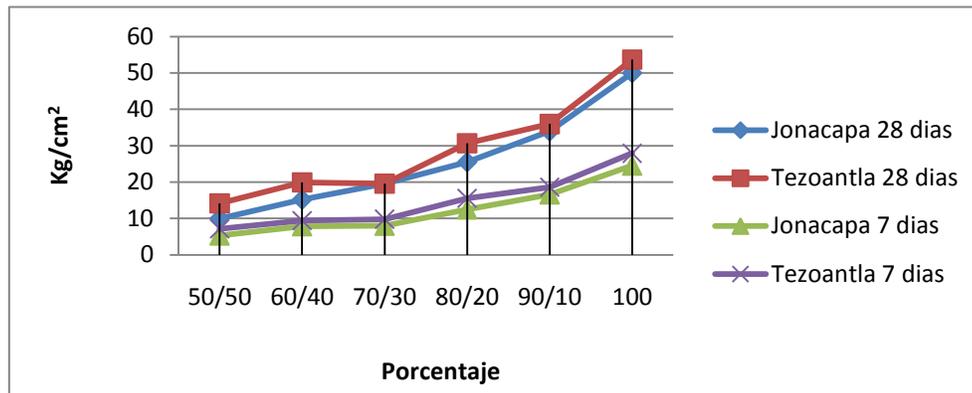
Gráfica 1. Resistencia a la compresión adhesivo *Grey Thin Set Mortar Interceramic®* en diferentes proporciones con los dos tipos de canteras de los bancos a 28 y 7 días del fraguado.



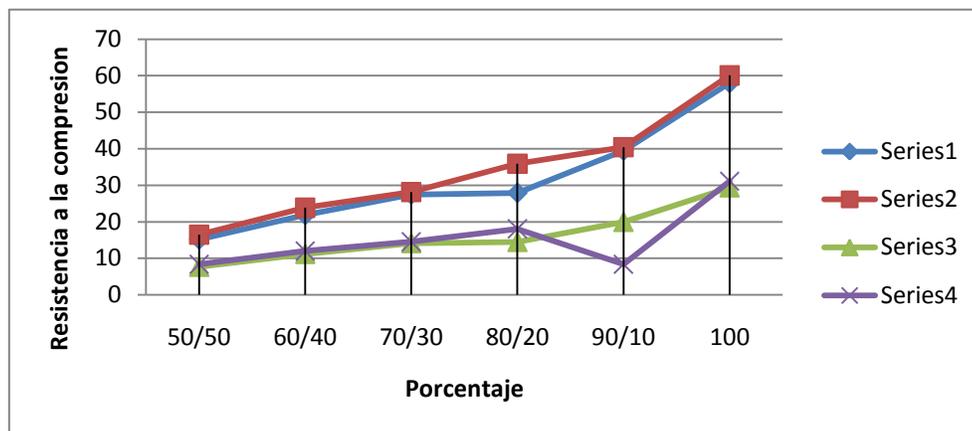
Gráfica 2. Resistencia a la compresión adhesivo *Pega azulejo H.A Thin Set Mortar Interceramic®* en diferentes proporciones con los dos tipos de canteras de los bancos a 28 y 7 días del fraguado.



Gráfica 3. Resistencia a la compresión adhesivo blanco *Premier Antideslizamiento Interceramic®* en diferentes proporciones con los dos tipos de canteras de los bancos a 28 y 7 días del fraguado.



Gráfica 4. Resistencia a la compresión adhesivo Sansón blanco Bexel® en diferentes proporciones con los dos tipos de canteras de los bancos a 28 y 7 días del fraguado.



Gráfica 5. Resistencia a la compresión adhesivo blanco Crest® en diferentes proporciones con los 2 tipos de canteras de los bancos a 28 y 7 días del fraguado.

Los análisis de tamaño de partícula arrojan que los adhesivos tiene una distribución homogénea, con un tamaño de partícula que oscila entre los 200 y 257 μm . Esto se corroboró en el las imágenes a detalle del MEB (figuras 3 y 4).

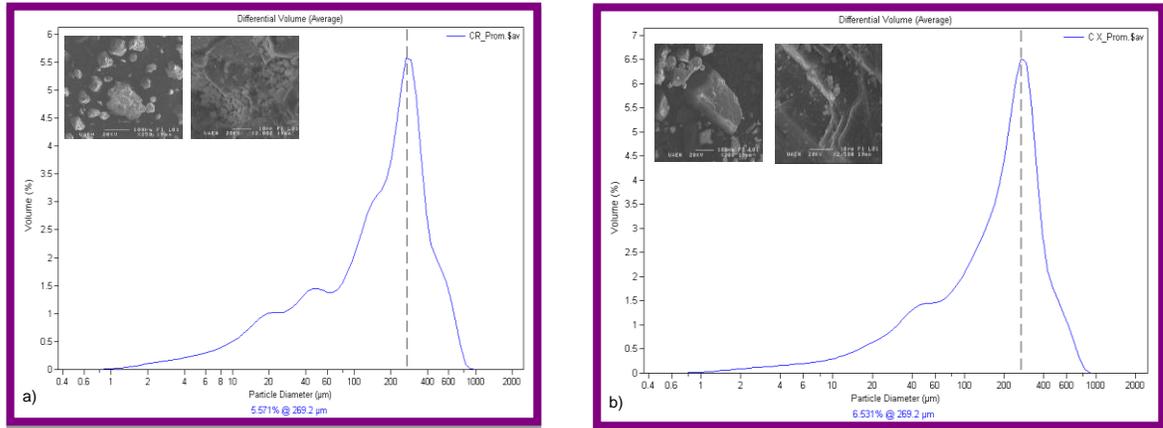


Figura 3. Distribución de Tamaño de Partícula (ATP) y Fotomicrografía del MEB a 250X y 2000X del adhesivo comercial Sansón blanco Bexel® (a) y adhesivo comercial blanco Crest® (b) respectivamente.

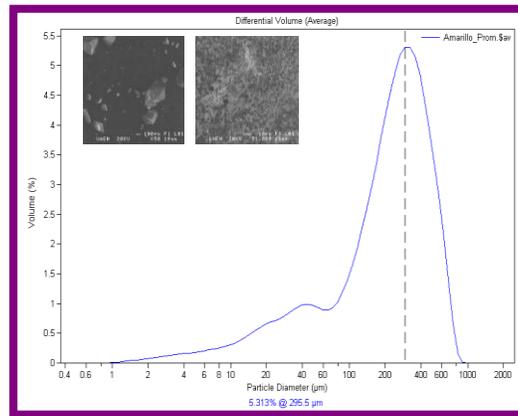


Figura 4. Distribución de Tamaño de Partícula (ATP) y fotomicrografías de MEB del adhesivo comercial a 50X y 1000X del adhesivo comercial blanco Premier Antideslizamiento Interceramic®.

CONCLUSIONES

Se estableció la composición mineral cualitativa y cuantitativa de las muestras obtenidas de la operación de corte de rocas volcánicas destinadas a laminado para la industria de la construcción.

El Difractograma de rayos X de estas muestras arrojan que la composición mineral procedentes de la cantera de Jonacapa es: cuarzo y feldspatos mayoritariamente y la del banco de Tezoantla es de cuarzo y zeolita del tipo mordenita.

Se observó que en la proporción 90/10% la resistencia a la compresión se mantiene dentro de la norma con el consiguiente ahorro de cemento. En la proporción 80/20% que queda por



debajo de la norma, se intentará la utilización de un aglomerante conjuntamente con las microesferas de aluminosilicato para poder cumplir con la norma.

En general los dos tipos de rocas volcánicas aportaron similar resistencia, en un 10% la toba del Municipio de Real del Monte aporta mayor resistencia a la compresión; cabe destacar que la toba Jonacapa requiere más agua para realizar la mezcla, lo que eleva el costo de elaboración.

Los análisis de tamaño de partícula muestran una distribución homogénea de los adhesivos (200 a 230 μm).

Los resultados de las pruebas preliminares mostraron mejorías en algunas de las mezclas pero con la existencia de otros parámetros a considerar, sugiriendo la necesidad de mejorar las variables de trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

1. **MX-C-111-ONNCCE-2004.** Industria de la construcción. Agregados para concreto hidráulico. Especificaciones y métodos de prueba. 2004.
2. **NMX-C-122-ONNCCE-2004.** Industria de la construcción – Agua para concreto – Especificaciones, 2004
3. **NMX-C-159-ONNCCE-2004.** *Industria de la construcción – Concreto – Elaboración y curado de especímenes en el laboratorio, 2004.*
4. **NMX-C-420-ONNCCE-2003.** Industria de la construcción – Mezclas adhesivas para colocación de recubrimientos cerámicos y piedras naturales – Especificaciones y métodos de prueba, 2003.





ESTUDIO CINEMÁTICO EN LA LÍNEA H α DE LA REGION NORESTE DEL REMANENTE DE SUPERNOVA GALÁCTICO IC443

Silvia Patricia Ambrocio Cruz¹, Ruslan Gabbasov², Marius Ramírez Cardona¹, Alberto Blanco Piñón¹, José Cruz Escamilla Casas¹ y Patricia Candelaria Montiel García¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Km 4.5 Carretera Pachuca - Tulancingo; Col. Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hgo.

²Centro de Investigación en Tecnologías de Información y Sistemas, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Km 4.5 Carretera Pachuca - Tulancingo; Col. Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hgo.

RESUMEN

El Remanente de Supernova galáctico IC443 presenta una morfología compleja, con 3 cascarones esféricos interconectados, los cuales tienen diferentes radios y centroides. Dos de los cascarones que componen IC443 son los que definen los límites de la nebulosa, mientras que el tercero y más externo, incluye los filamentos ópticos, los cuales se extienden más allá del anillo noreste más brillante y presentan contraparte no-térmica en radio.

Braun & Strom (1986) propusieron que el remanente se expandió dentro de 3 cavidades ya existentes, las cuales podrían haber sido el resultado de dos o tres eventos diferentes, probablemente debido a una o dos explosiones de supernova expandiéndose en un gradiente de densidad y generando un *blowout*, como fue el caso de 3C400.2.

Presentamos los resultados cinemáticos de las observaciones en la línea H α realizadas con el equipo PUMA instalado en el Observatorio Astronómico Nacional de San Pedro Mártir, en la línea H alfa, los cuales nos permiten distinguir entre las anteriores posibilidades.

ABSTRACT

The Galactic supernova remnant IC443 shows a complex morphology consisting of three interconnected roughly spherical subshells which have substantially different radii and centroids. The geometry is fully constrained by the structural and kinematic data. Two of these subshells together define the usually assumed boundaries of IC443, while the third includes optical filaments which extend beyond the bright north-eastern rim. These filaments are shown to have well correlated non-thermal radio counterparts.

Braun & Strom (1986) proposed that the remnant has expanded into three pre-existing wind driven cavities. On the other hand, it could be the result of two or three different events, maybe one or two supernova explosions undergoing a blowout due to a density gradient as in case of 3C400.2.

We present the kinematical results of H α Fabry-Pérot observations obtained with the PUMA equipment at the 2.1m telescope of the *Observatorio Astronómico Nacional at San Pedro Mártir*. The results obtained can allow us to distinguish between those possibilities.





INTRODUCCIÓN

El Remanente de Supernova (RSN) galáctico IC443, es un RSN evolucionado de $\sim 45'$ de diámetro, cuya forma óptica, revelada en las placas del sondeo del cielo de Monte Palomar, consiste de 2 hemisferios de diferentes radios (figura 1). El hemisferio noreste asemeja un hongo con apariencia filamentaria y el hemisferio suroeste consiste de filamentos extendiéndose radialmente. Este RSN ha sido estudiado en diferentes longitudes de onda; en radio muestra las características de radiación no térmica, típica de RSN (Duin & van der Lan, 1975; Braun & Strom, 1986; Green, 1986; Reich, Zhang & Furst, 2003; Leahy, 2004; entre otros). Los filamentos ópticos muestran un alto cociente $[SII]/H\alpha$, típico de nebulosas ionizadas por ondas de choque (D'Odorico, 1974; Fesen, 1984). Desde su lanzamiento el satélite espacial Einstein detectó IC443 como una fuente extendida en rayos-X, llenando el cascarón óptico y radio (Petre, Szymkowiak, Seward, & Willingale, 1988; Wang, Asaoka, Hayakawa & Koyama, 1992; Asaoka & Aschenbach, 1994; Olbert, Clearfield, Williams, Keohane & Frail, 2001; Roberts, Romani & Kawai, 2001; Kawasaki, Ozaki, Nagase, Inoue & Petre, 2005). Además, IC443 es una fuente de rayos γ (Esposito, Hunter, Kanbach & Sreekumar, 1996).

La determinación de la distancia de IC443 es incierta: velocidades cinemáticas, basadas en velocidades sistémicas medidas en el óptico, van de 0.7 a 1.5 kpc (Lozinskaya, 1981), mientras que la suposición de que el RSN está asociado a la región HII S249 implica una distancia de 1.5-2 kpc, esto basado en la distancia fotométrica de las estrellas excitadoras de la región HII y que pertenecen a la asociación estelar GemOB1 (Fesen, 1984; Braun & Strom, 1986). En este trabajo calculamos la distancia cinemática a IC443 considerando la longitud galáctica de este RSN (189.1°).

Los filamentos ópticos de IC443 muestran movimientos violentos (~ 100 km/s) y expansiones que fueron medidas por Courtés (1960), desde entonces se han llevado a cabo varios estudios en longitudes de onda del óptico (Pismis & Rosado, 1974; Lozinskaya, 1981; Fesen & Kirshner, 1980). Este RSN también es interesante por su asociación con una nube molecular, la cual aunada con nuestro estudio cinemático debería darnos algunas pistas sobre la evolución de la onda de choque de un RSN propagándose en un medio molecular, el tipo de choque que podría ser inducido en el medio y el papel que juega la onda de choque al disparar o inhibir la formación estelar.

En este trabajo presentamos el estudio cinemático y el balance de energía de los filamentos noreste, con el objetivo de afirmar que IC443 es parte de un solo evento, una explosión de Supernova que ocurrió en un medio inhomogéneo. También logramos determinar las distancias cinemáticas tanto del RSN IC443 como de la región HII S249.

METODOLOGÍA

Las observaciones del RSN IC443 fueron llevadas a cabo con el Interferómetro Fabry-Pérot de barrido (PUMA) de la Universidad Nacional Autónoma de México, instalado en el foco $f/7.9$ del telescopio Ritchey-Chrétien de 2.1 m de diámetro del Observatorio Astronómico Nacional de San Pedro Mártir, B. C.

El instrumento PUMA, está compuesto de un interferómetro Fabry-Pérot (FP) de barrido, un reductor focal con una cámara $f/3.95$, una rueda de filtros, un sistema de calibración y un detector CCD. El orden de interferencia del FP es de 330 a la longitud de onda $H\alpha$, cubriendo un rango espectral libre de 19.89 Å (908 km/s) y una fineza de 16. Las observaciones se realizaron con un filtro $H\alpha$ ($\lambda=6562.78$ Å), el rango espectral libre del FP ha sido cubierto en



48 canales de barrido, dando una resolución espectral de (19 km/s) para la línea H α . Con un campo de visión de 10'x10' y una resolución espectral del CCD de 1.2"/pixel obtuvimos cubos de velocidades 3D de 512X512X48.

El cubo de datos FP está compuesto de 48 canales con tiempos de integración de 120s por cada canal, haciendo un total de tiempo de exposición de 96minutos. Los cubos de datos de calibración fueron tomados antes y después de la exposición de la nebulosa, esto es para verificar posibles inestabilidades del instrumento, constan de 48 canales con un tiempo de exposición de 2s por canal, dando un tiempo total de exposición para las calibraciones de 1.6min.

Una observación tipo PUMA consta de los siguientes cubos de datos:

- i) Un cubo de datos de la observación de la nebulosa, llamado CIO
- ii) Dos cubos de datos de calibración, llamados CIE y CIEZ
- iii) Un campo plano, llamado CIF
- iv) Un cubo de corriente oscura, llamada CIB

La reducción de datos se llevó a cabo con el software especializado CIGALE (Le Coarer, Rosado, Georgelin, Viale & Goldes, 1993), el cual nos permite realizar correcciones de campo plano, calibrar en longitud de onda, construir el mapa de velocidades y obtener y ajustar los perfiles de velocidades radiales. Con este software es posible construir imágenes monocromáticas e imágenes en el continuo a partir del cubo de datos 3D. Una descripción completa de la técnica de reducción de datos está dada en Amram, Boulesteix, Georgelin et al (1991).

Aquí describiremos el procedimiento brevemente:

- i) Se corrige el cubo de datos de los efectos instrumentales, el sesgo (bias) y campos plano, de forma iterativa.
- ii) De los cubos de calibración se deriva el mapa de fase para posteriormente obtener el mapa en longitud de onda para producir el cubo de datos (x,y, λ)
- iii) Identificar las líneas del cielo para eliminarlas de los perfiles de la nebulosa. El principal problema viene del hecho de que las líneas H α geocoronal y OH de la atmósfera son muy cercanas a la línea de emisión en la cual se está observando el RSN. Las líneas del cielo son ajustadas con el perfil instrumental, que es una función de Airy.
- iv) Finalmente se obtienen los perfiles de emisión y el mapa en λ para obtener el valor de las velocidades radiales del RSN.

La figura 1 es la imagen óptica obtenida del observatorio virtual *SkyView* (dss) de la totalidad del RSN IC443, la cual cubre un campo de 1'x1'. Enmarcada se muestra la región observada para el estudio presentado en este trabajo.



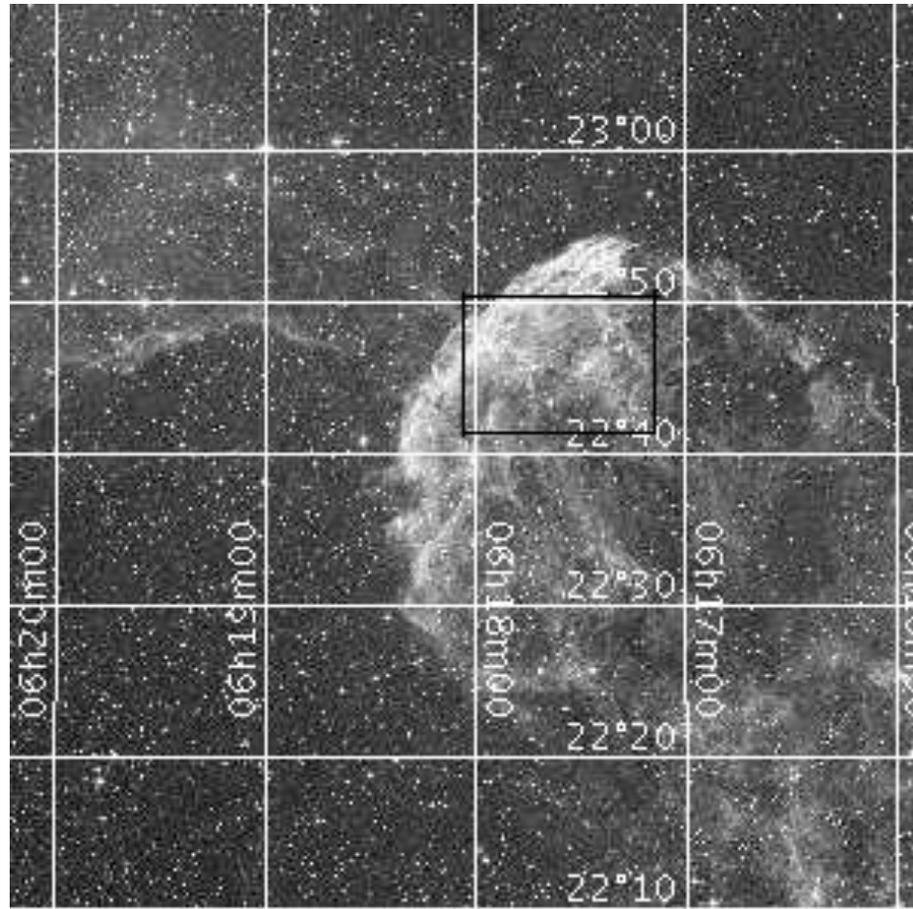


Figura 1. Imagen óptica obtenida del SkyView (dss) de la totalidad del RSN IC443, la cual cubre un campo de $1^{\circ} \times 1^{\circ}$. Enmarcada se muestra la región observada para el estudio presentado en este trabajo. El norte esta hacia arriba y el Este a la izquierda. Se muestran las coordenadas (α, δ) en época 2000.

RESULTADOS

La figura 2 muestra la imagen monocromática del campo obtenido en nuestras observaciones, este campo corresponde a la región marcada en la figura 1. La imagen cubre un campo de $10' \times 10'$, la cual ya esta corregida de *bias* y de líneas del cielo nocturno.

Del ajuste de gaussianas a nuestros perfiles de líneas observamos que existe una componente, la cual es común en todo el campo, la velocidad asociada a esta componente es de $V_{lsr} = -6 \text{ km/s}$. Aunado a esta componente encontramos desdoblamiento a lo largo de toda la estructura filamentaria, dándonos como valores extremos $V_{lsr} = 76 \text{ km/s}$, la cual corresponde a la componente roja, mientras que la componente azul de velocidades es de $V_{lsr} = -94 \text{ km/s}$, con lo cual obtenemos una velocidad sistémica para el RSN de $V_{sys} = -9 \text{ km/s}$ y una velocidad de expansión de $V_{exp} = 104 \text{ km/s}$.

Cabe remarcar que en la región suroeste de nuestras observaciones es donde encontramos los valores más extremos de expansión. Además esta zona es la que es coincidente con la nube molecular asociada a este remanente.



La tabla 1 muestra los resultados cinemáticos obtenidos en el presente estudio. La columna 1 da la componente del medio interestelar (Región HII o RSN); la columna 2 muestra la velocidad sistémica en km/s; la columna 3 muestra la distancia cinemática en kilo-parsec; la columna 4 da el radio medio del ; la columna 5 da la velocidad de expansión para el Remanente de Supernova; la columna 6 da la edad del Remanente de Supernova en años, esta fue calculada considerando que el RSN se encuentra en su fase radiativa; finalmente la columna 7 da la energía (en erg) inyectada al medio interestelar por la explosión de supernova, considerando que el remanente se encuentra en su fase radiativa.

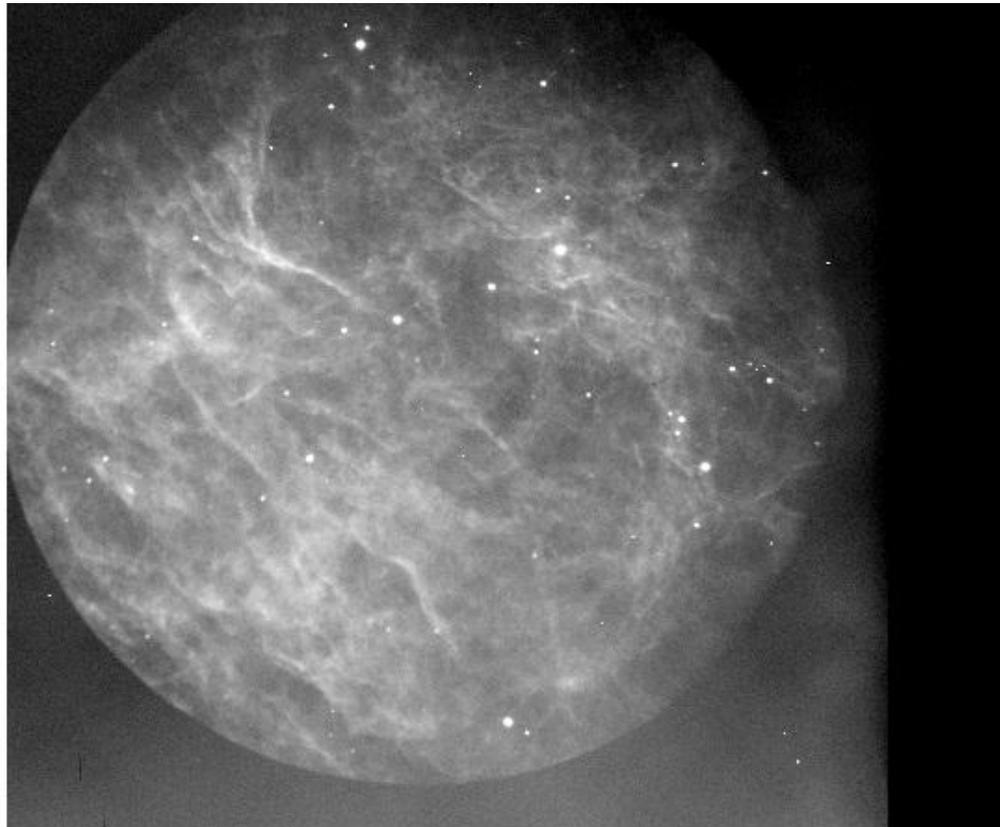


Figura 2. Imagen H α obtenida con el instrumento PUMA de los filamentos Noreste del RSN IC443, la cual cubre un campo de 10'x10'. Esta zona corresponde a la región señalada en la figura 1. El norte esta hacia arriba y el Este a la izquierda.

TABLA 1

	V_{sys}	Distancia (Kpc)	Radio (pc)	V_{exp} (km/s)	Edad (años) Fase radiativa	Energía (erg) Fase radiativa
REGION HII S249	-6 km/s	1.3				
RSN	-9 km/s	2.0	28	104	80,000	4×10^{51}



La figura 3 muestra el campo de velocidades radiales, donde se observa como los filamentos presentan movimientos violentos ($>100\text{km/s}$), los cuales pueden ser explicados por la explosión de una supernova que ocurrió hace 80,000 años y la cual inyectó una energía al medio ambiente de 4×10^{51} erg.

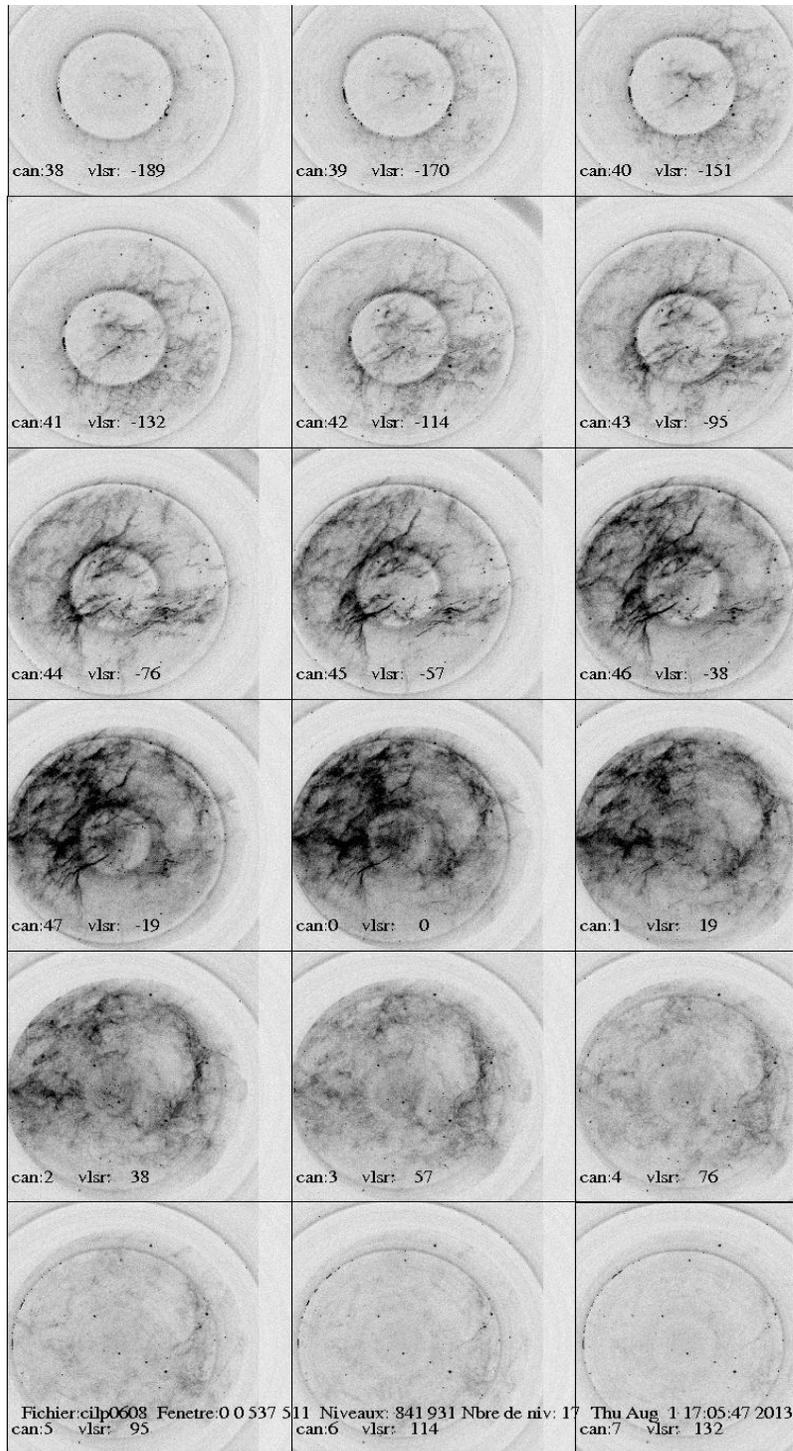


Figura 3. Mapa en longitud de onda del RSN IC443 en diferentes canales. Los filamentos muestran movimientos violentos, algunos con $V > 100\text{km/s}$.





CONCLUSIONES

En el presente trabajo demostramos que los filamentos presentan movimientos violentos y estos son debidos a la explosión de una supernova que ocurrió hace aproximadamente 80,000 años y la cual inyectó una energía de 4×10^{51} erg al medio interestelar. Es de notar que los movimientos más violentos se presentan en la región suroeste, la cual coincide con el extremo de la nube molecular asociada a este RSN, sería interesante realizar observaciones en la región que coincide con esta nube molecular para profundizar en la teoría de evolución de ondas de choque en nubes moleculares.

Una conclusión interesante del presente trabajo es que IC443 es un RSN simple y que se está expandiendo en un medio interestelar no-homogéneo.

Otro resultado importante de este trabajo y que anteriormente nadie había podido solucionar es que nosotros encontramos que la región HII S249 y el RSN IC443 están a una distancia diferente y solo las estamos observando proyectadas en el mismo campo, siendo el RSN el que se encuentra más lejos que la región HII S249. Es de interés a futuro realizar observaciones en la región que coincide con esta nube molecular para profundizar en la teoría de evolución de ondas de choque en nubes moleculares

BIBLIOGRAFÍA

- Ambrocio-Cruz P., M. Rosado & E. de la Fuente. «The Composite Form of the Supernova Remnant 3C 400.2: Two Interacting Supernova Remnants or a Single Supernova Remnant with a Blow-Out?» *Rev. Mex. de Astronomía y Astrofísica* 42 (2006): 241-249.
- Amram, P., Boulesteix, J., Georgelin, Y.M., et al. «Deep H-alpha survey of gaseous emission regions in the Milky Way and the Magellanic Clouds.» *Messenger* 64 (1991): 44-50.
- Asaoka, I., & Aschenbach, B. «An X-ray study of IC443 and the discovery of a new supernova remnant by ROSAT.» *Astronomy & Astrophysics* 284 (1994): 573-582.
- Braun, R., & Strom, R. G. «The structure and dynamics of evolved supernova remnants - The IC 443 complex.» *Astronomy & Astrophysics* 64 (1986): 193.
- Courtes, G. «Méthodes d'observation et étude de l'hydrogène interstellaire en émission.» *Ann. d'Astrophys.* 23 (1960): 115.
- D'Odorico, S. *Supernovae and Supernova Remnants*. USA: C.B. Cosmovivi, 1974.
- Duin, R. M., & van der Laan, H. «The radio structure of the supernova remnant IC 443.» *Astronomy & Astrophysics* 40 (1975): 111-122.
- Eposito, J. A., Hunter, S. D., Kanbach, G., & Sreekumar, P. «EGRET Observations of Radio-bright Supernova Remnants.» *Astrophysical Journal* 461 (1996): 820-827.
- Fesen, R. A. «The nature of the filaments northeast of the supernova remnant IC 443» *Astrophysical Journal* 281 (1984): 658.



- Fesen, R. A., & Kirshner, R. P. «Spectrophotometry of the supernova remnant IC 443.» *Astrophysical Journal* 242 (1980): 1023-1040.
- Green, D. A. «Observations of IC 443 at 151 and 1419 MHz.» *Monthly Notices Royal Astronomical Society* 221 (1986): 473-482.
- Kawasaki, M., Ozaki, M., Nagase, F., Inoue, H., & Petre, R. «Ionization States and Plasma Structures of Mixed-Morphology Supernova Remnants Observed with ASCA.» *Astrophysical Journal* 631 (2005): 935-946.
- Le Coarer, E., Rosado, M., Georgelin, Y., Viale, A., & Goldes, G. «H-alpha survey of the Small Magellanic Cloud.» *Astronomy & Astrophysics* 280 (1993): 365-372.
- Leahy, D. A. «1420 and 408 MHz Continuum Observations of the IC 443/G189.6+3.3 Region.» *Astronomical Journal* 127 (2004): 2277-2283.
- Lozinskaya, T. A. «The radio brightness-diameter relation for supernova remnants - Some new distance calibrators.» *Soviet Astron. Lett.* 7 (1981): 17-19.
- Olbert, C. M., Clearfield, C. R., Williams, N. E., Keohane, J. W., & Frail, D. A. «A Bow Shock Nebula around a Compact X-Ray Source in the Supernova Remnant IC 443.» *Astrophysical Journal Letter* 554 (2001): 205-208.
- Petre, R., Szymkowiak, A. E., Seward, F. D., & Willingale, R. «A comprehensive study of the X-ray structure and spectrum of IC 443.» *Astrophysical Journal* 335 (1988): 215-238.
- Pismis, P., & Rosado, M. «Internal motions in H II regions. II. The radial velocity field of IC 443.» *Rev. Mex. Astronomía & Astrofísica* 1 (1974): 121-127.
- Reich, W., Zhang, X., & Furst, E. «35 cm observations of a sample of large supernova remnants.» *Astronomy & Astrophysics* 408 (2003): 961-969.
- Roberts, M. S. E., Romani, R. W., & Kawai, N. «The ASCA Catalog of Potential X-Ray Counterparts of GEV Sources.» *Astrophysical Journal Sup.Ser* 133 (2001): 451-465.
- Wang, Z. R., Asaoka, I., Hayakawa, S., & Koyama, K. «Hard X-rays from the supernova remnant IC 443.» *Astronomical Society of Japan, Publications* 44 (1992): 303-308.



ESPECIES IONICAS DE LA DEPOSITACIÓN SECA EN EL PARQUE NACIONAL EL CHICO, HIDALGO, MÉXICO

Enrique Cruz Chávez , Patricia Candelaria Montiel García, Evodio Pedro Castañeda Ovando, José Cruz Escamilla Casas y Alberto Blanco Piñón.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Ciudad Universitaria, Carretera Pachuca-Tulancingo, Km 4.5, Col. Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

RESUMEN

Niveles de depositación seca de Na, K, Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4 , Cl^- , NO_3^- , y SO_4^{2-} , se reportan para el Parque Nacional El Chico, Hidalgo. Muestras de depositación seca fueron tomadas con filtros de nylon como superficies sustitutas por períodos largos de exposición de una semana. Para los sitios de muestreo, los niveles de nitrato exceden el valor hemisférico de fondo reportado para sitios remotos. El coeficiente de correlación NO_3^- - SO_4^{2-} fue insignificante, lo que sugiere que este par de iones tiene origen de diferentes fuentes. Se concluye que los altos niveles de nitrato encontrados en El Chico tuvieron su origen en los incendios forestales que ocurren con frecuencia como parte de la dinámica natural de este parque. A pesar de los niveles de nitrato y sulfato fueron elevados, los valores de pH obtenidos mostraron que estos sitios tienen suficiente capacidad tampón para neutralizar la acidez. Sin embargo, es necesario hacer un diagnóstico preciso del sitio, teniendo en cuenta que el valor pH no es un trazador conservativo de los efectos potencialmente ecológicos relacionados con la depositación ácida. Por lo tanto, proponemos que en futuros trabajos, las cargas críticas de N y S deben ser estimados para el sitio.

ABSTRACT

In this work, dry-deposition levels of Na, K, Ca^2 , Mg^2 , NH_4 , Cl^- , NO_3^- , and SO_4^2 are reported for the site in El Chico National Park, Hidalgo. Dry deposition samples were taken by using nylon filters as surrogate surfaces for a week-long exposure periods. For the sampling sites, nitrate levels exceeded the background hemispheric value reports for remote sites. The correlation coefficient NO_3^- - SO_4^2 was negligible, suggesting that this ion pair had an origin in different sources. We conclude that the high nitrate levels found in "El Chico" were originated from bonfires that frequently occur, as part of the natural dynamics of this park. In spite of high levels of nitrate and sulfate, resulting pH values showed that these sites have enough buffer capacity to neutralize the acidity. Nevertheless, it is necessary to conduct an accurate diagnostic at the site, considering that the pH value is not a conservative tracer of the potential ecological effects related to acid deposition. Therefore, we propose that in future working this site, critical loads for N and S need to be estimated.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes atmosféricos pueden ser emitidos como componentes gaseosos, partículas y/o aerosoles, alojados en el atmósfera sin cambios, o estar involucrados en diferentes mecanismos químicos que resultan en contaminantes secundarios incluso más tóxicos que sus precursores. La depositación atmosférica juega un papel importante en la transferencia de compuestos químicos de la atmósfera a los ecosistemas terrestres y acuáticos, donde los compuestos de forma ácida depositados pueden provocar daño





significativo en función de sus cargas críticas.(Migliavacca *et al.*,2004). Existen dos caminos para eliminar los contaminantes de la atmósfera: la depositación en seco y húmeda. Cuando los contaminantes ya sea en forma gaseosa o forma de partículas se eliminan sin la ocurrencia de lluvia, este proceso se denomina depositación seca. Durante los períodos de sequía, las partículas se eliminan eficazmente sólo mediante procesos secos como impregnación y difusión en las superficies de los objetos (Zheng *et al.*, 2005). Los contaminantes en forma de partículas, sus destinos y remoción están estrechamente relacionados con el tamaño de partícula. Las partículas grandes se retiran de manera eficiente por la sedimentación gravitacional. Por otro lado, para las partículas pequeñas, especialmente los que tienen diámetros por debajo de 0,1 micras, la difusión es más importante. Por otro parte, en épocas de lluvia, las partículas y los gases se eliminan principalmente por precipitación. La Depositación húmeda consiste en la química de constituyentes suficientemente solubles en agua asociada con la formación de la nube y las gotas de lluvia. En ambos casos, los gases y los aerosoles experimentan reacciones químicas que juegan un importante papel en la producción de especies de ácido en el ambiente (Migliavacca *et al.*, 2004).

Por lo tanto, en función de su tiempo de residencia, algunos contaminantes pueden depositarse alrededor de la fuente de emisión en un corto período de tiempo, donde el mecanismo dominante puede ser la depositación seca, mientras que otros componentes atmosféricos (gases sometidos a procesos de conversión gas-partícula o partículas con una velocidad de sedimentación más baja) puede ser transportado fácilmente por el la acción del viento pasando por el transporte a larga distancia y, finalmente, a ser depositados en lugares distantes de su punto de emisión como consecuencia de los procesos de depositación húmeda (Avila *et al.*,2004; Brimblecombe, 2004).

Durante las tres décadas anteriores, la comprensión de las causas, consecuencias, tendencias temporales y patrones espaciales de la depositación atmosférica en los ecosistemas templados vienen mejorando considerablemente como lo plantea Ponette *et al.*, 2010. Sin embargo, la mayoría de los estudios se han llevado a cabo en Europa y América del Norte. Sólo unos pocos estudios sobre la depositación húmeda se han llevado a cabo en México (Baez *et al.*, 1997; Bravo *et al.*; Padilla *et al.*, 2000; Cerón *et al.* 2002; Bravo *et al.* 2006; Cerón *et al.* 2010) y los estudios sobre la depositación seca son nulos o escasos. Es bien sabido que la fuente principal asociada a la depositación ácida es un proceso de generación de energía.

Aproximadamente el 66,8% de la energía producida en México proviene a partir de la quema de "combustóleo", lo que resulta en emisiones de cenizas volátiles, y grandes cantidades de gases considerados como precursores ácidos tales como SO₂ y NO_x) que contribuyen a la depositación ácida en las proximidades de las plantas (Zuk *et al.* 2006). Este combustible es de uso común en México, en las plantas de energía de gran vapor calderas, hornos de secado y hornos.

En los países tropicales como México, donde el turismo ecológico que constituye una importante fuente de recursos económicos y donde fuentes industriales son ubicadas cerca de áreas naturales protegidas con una gran biodiversidad, existe una preocupación creciente sobre los posibles efectos ecológicos de la depositación ácida en los ecosistemas. A pesar de la depositación atmosférica seca puede ser una importante fuente de nutrientes que causan cambios en la física de ecosistemas (Bytnerowicz and Fenn 1996; Goulding *et al.*,



1998; Fenn *et al.*, 1998) pocos datos sobre los insumos de depositación de N y S en el territorio mexicano han sido reportados, solo las eco regiones centro principalmente bosques templados de pino, abeto y roble. Para entender variaciones regionales, a fin de determinar si se superan las cargas críticas y para demostrar la eficacia de las políticas ambientales, es necesario llevar a cabo estudios cualitativos y cuantitativos de depositación atmosférica en los lugares afectados (Balestrini *et al.* 2000). En México, las cargas críticas y los efectos de la depositación siguen siendo inciertas, y no hay una red nacional de funcionamiento continuo que proporcione un esquema de las principales características químicas de la depositación. Los estudios sobre los flujos de depositación seca son escasos y no proporcionan una base firme para la interpretación de las tendencias a largo plazo o variaciones regionales. En 2008, una red nacional (RMDA, Red Mexicana de Depositación Atmosférica) en una fase preliminar comenzó la vigilancia de la depositación húmeda y seca en varios sitios de la país. Esta red ha sido coordinada por el Instituto Nacional de Ecología (INE) y la Universidad Autónoma de Carmen (UNACAR), considerado sitios naturales y contaminados. Además, en el mismo año, la Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) respalda un proyecto de investigación centrado para el estudio de la depositación atmosférica en cinco sitios ubicados en el entorno de las plantas eléctricas que queman "combustóleo".

METODOLOGÍA

La metodología en el presente trabajo consistió en las siguientes etapas:

(a) Ubicación del Área de Estudio

El Parque Nacional El Chico se ubica geográficamente entre las coordenadas 20° 10'10" a 20°13'25" latitud Norte y los 98°41'50" a 98°46'02" de longitud Oeste, cuya extensión territorial es de 27,390,263 ha. Política y administrativamente el Parque Nacional pertenece a la entidad federativa de Hidalgo, ubicándose al norte de la Ciudad de Pachuca, capital del estado.

El área donde se situó el colector se encuentra ubicado a latitud norte 20°11'9.6" y longitud oeste 98°42'59.9", con una altitud de 3009 msnm. Se encuentra dentro del Parque Nacional El Chico, en la zona La Chamusquina (figura.1).

(b) Trabajo de Campo

Se evaluó la depositación seca con un método directo, con una superficie sustituto de acuerdo con la metodología utilizada por Alonso *et al.*, 2005. Se utilizó un equipo automático de muestreo en seco para recoger depositación seca. Tres superficies sustitutas (membranas de nylon, 47 mm de diámetro y 45 m de tamaño de poro) se colocaron en un soporte de aluminio dentro del cubo de la depositación seca (la primera de ellas para análisis de cationes, pH y la conductividad, la segunda para la determinación de aniones, y el último para el amonio análisis). Los filtros se expusieron horizontalmente durante períodos de una semana durante 15 semanas. Al final del periodo de muestreo, las membranas se almacenaron en cajas de Petri a ± -2 ° C hasta su análisis.

(c) Trabajo Analítico

A los filtros de nylon se sometieron a extracción con 80 ml de agua desionizada durante 15 minutos en un baño de ultrasonidos. pH y la conductividad fueron determinada por un



medidor de pH (Orion Thermo 290) y un medidor de conductividad (CL 135), respectivamente (EPA 150.1,1986, EPA 120.1,1986), NO_3^- , Cl^- , y SO_4^{2-} , se analizaron mediante cromatografía iónica (Agilent1100) con detección de conductividad (EPA 300.0 1993),. Los extractos utilizados para analizar cationes fueron digeridos en frascos teflón cerrado (Cole-Parmer) de 100 ml utilizando como fuente de energía un equipo autoclave. Na^+ (EPA 7770, 1986), K^+ (EPA 7610, 1986), Ca^{2+} (EPA 7140, 1986), y Mg^{2+} (EPA 7450, 1986), fueron determinado por espectrofotometría de absorción atómica (Thermo Scientific Ice 3000) (EPA 3010A, 1992),, y amonio se analizó por colorimetría con detección UV (HACH DR. 2800) (APHA-AWWA-WPCF,1989),. Las soluciones estándar se preparan a partir de estándares certificados (J. T. Baker). La reproducibilidad fue asegurada a partir de un análisis de 3 mediciones para cada muestra.

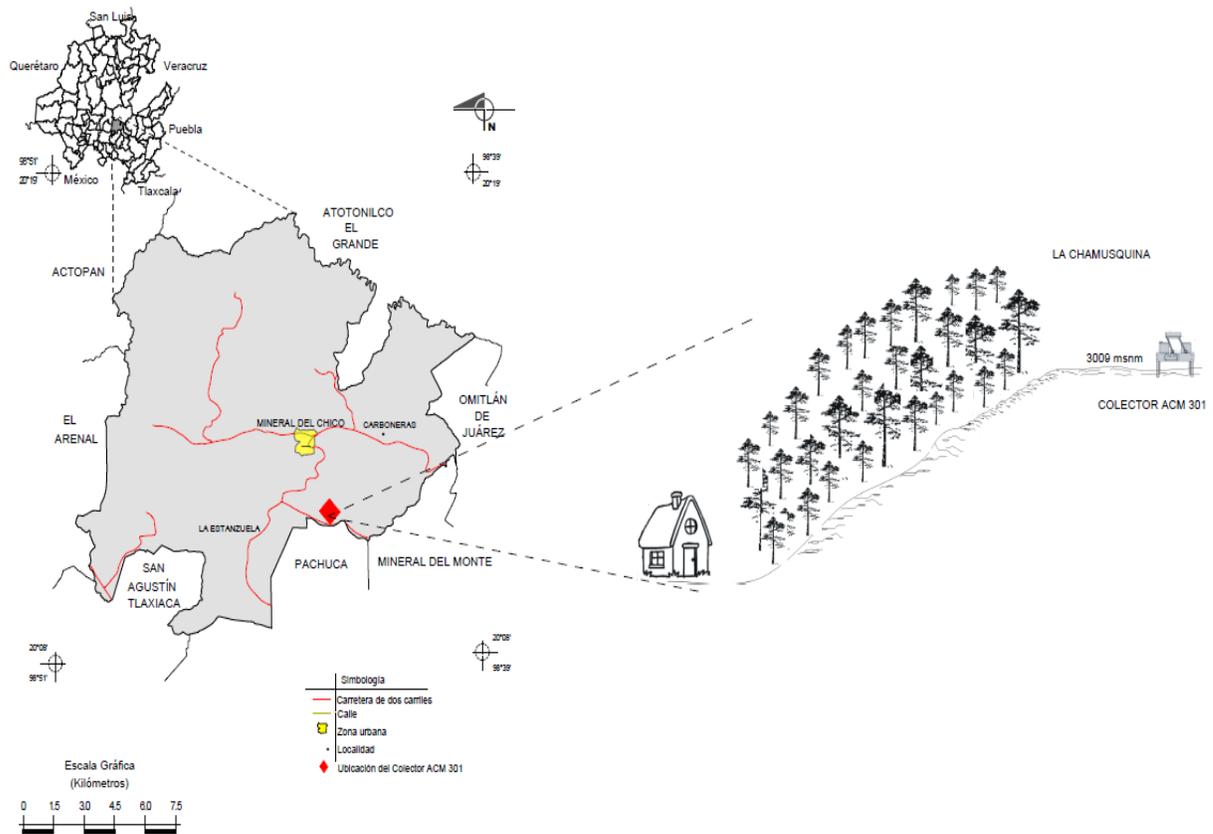


Figura 1. Ubicación del sitio de muestreo.

RESULTADOS

Se muestra en la tabla 1, que la mayoría de los iones excepto K^+ , mostraron una gran variabilidad. La abundancia iónica relativa obtenida fue $\text{NO}_3^- > \text{Ca}^{2+} > \text{Cl}^- > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{SO}_4^{2-}$. El contenido total de sulfato es alto (probablemente con un origen antropogénico). El exceso de los niveles de sulfato [$(\text{SO}_4^{2-})_{\text{xs}}$] encontrado (6.42 $\mu\text{eq/l}$) están de acuerdo con el fondo hemisférico niveles reportados por Galloway *et al.* 1982, para los sitios remotos (10 $\mu\text{eq/l}$); sugiere que este sitio no fue objeto procesos de transporte a larga distancia.



El contenido total de nitrato en muestras de depositación en seca fue en alta, lo que significa que proviene de una fuente antropogénica. Los niveles de nitrato ($110.11 \mu\text{eq l}^{-1}$) superaron los valores de fondo hemisférico reportados para sitios remotos ($2.8 \mu\text{eq l}^{-1}$). Siendo valores inesperados, ya que nos habíamos considerado a El Chico como un sitio de control. Teniendo en cuenta los tiempos de residencia de SO_2 (13 días) y NO_2 (1 día), se puede suponer que existía una fuente local y de origen temporal (la quema de biomasa se produce durante todo el periodo de muestreo contribuyendo de manera significativa a los niveles nitrato).

Cuando las áreas se consideran libres de contaminación, el valor de pH para agua de lluvia natural es de 5,6 debido a la presencia de CO_2 que se disuelve en el agua producto del ácido carbónico, el principal responsable de este valor. Cuando el rango de valores de pH es de 5 a 5,6, puede ser considerado que el sitio estudiado tiene suficiente capacidad tampón, pero, cuando el valor de pH está por debajo de 5,0, hay una evidente fuente de origen antropogénico que contribuye a la acidez.

Tabla 1. Concentraciones Iónicas (mg l^{-1}) para depositación seca en el parque Nacional el Chico, Hidalgo.

Ion	N	Media	Mínimo	Máximo
Ca^{2+}	16	2.39 ± 1.64	0.61	5.76
K^+	16	0.19 ± 0.05	0.13	0.31
Mg^{2+}	16	0.60 ± 0.64	0.07	1.94
Na^+	16	1.26 ± 0.94	0.29	3.38
NH_4^+	16	0.62 ± 0.28	0.19	1.34
NO_3^-	16	6.83 ± 3.1	0.41	9.83
Cl^-	16	1.69 ± 1.07	0.14	3.68
SO_4^-	16	0.32 ± 0.17	0.12	0.85

Los valores de pH que van desde 4.39 a 7.47, con un valor medio de 6.05. El 50% de las muestras totales mostraron valores de pH por debajo de 5.0, y los niveles de nitratos eran demasiado altos, incluso mayor que los niveles de sulfato, lo que sugiere un significativo enriquecimiento de nitratos en este sitio. Esto demuestra que, a pesar del valor promedio de pH que está por encima de 5.6, el Parque Nacional El Chico puede ser potencialmente afectado por la alta tasa de depositación de N. Que puede ser un grave problema ambiental, teniendo en cuenta que, debido a su naturaleza, los bosques de oyamel (vegetación dominante en este sitio) son considerados como ecosistemas frágiles.

Tabla 2. Valores de pH para depositación seca en el parque Nacional el Chico, Hidalgo.

Muestra	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14	M-15	M-16
pH	6.4	5.9	5.9	6.2	4.8	5.0	6.2	7.5	6.2	6.9	6.7	6.9	4.4	4.9	7.3	5.9



Además, se ha documentado que el valor de pH debido a su carácter no conservador no es un buen indicador de la efectos potencialmente ecológicos relacionados con la depositación ácida, Por lo tanto, los esfuerzos de conservación deben enfocarse para cuantificar las cargas críticas de N y S, y promover nuevas normas sobre las cargas críticas en áreas naturales protegidas. A partir de la matriz de correlación de Pearson, se puede observar que K^+ correlacionado con Ca^{2+} ($r = 0,62$ a $p < 0,001$). Se sugiere que este par de iones tiene una fuente común, en este caso, las partículas de la corteza. Desde el análisis de correlación, no pudimos distinguir el papel que jugó en el proceso de la neutralización. Además, la correlación entre el sulfato y nitrato era despreciable estadísticamente, lo que sugiere que estos aniones tuvieron su origen en fuentes diferentes. Los niveles de sulfato estaban de acuerdo con los niveles de fondo hemisférico reportados para sitios remotos. Por otro lado, los niveles de nitrato eran demasiado altos. Dado el tiempo de residencia de NO_2 en la atmósfera, se puede inferir que los niveles de nitrato tuvieron su origen en una fuente local, probablemente los incendios forestales que ocurren no sólo como resultado de la sequía a mediados del verano, también durante todo el periodo de muestreo.

Power *et al.*, 2006 y Jones, 2005 han documentado que los incendios en bosques influencia los niveles de nitrato y valores de pH bajos se han reportado como consecuencia de la quema de biomasa.

En México, son pocos los datos sobre los insumos de depositación de N y S en los bosques de México entre ellos se encuentran Ponette, *et al.*, 2010; Fenn, *et al.* 1999; Pérez, *et al.*, 2008. La comparación de los totales de N depositación flujos estimados para El Parque Nacional del Chico ($11,22 \text{ Kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) los resultados indican que la crítica cargas de nitrógeno se ha excedido. Por otra parte, comparación de los flujos totales de azufre de El Chico ($2,54 \text{ kg ha}^{-1} \text{ año}^{-1}$) con las cargas críticas de los suelos forestales en Europa, EE.UU. y otros lugares en México (Ponette, *et al.*, 2010; Fenn, *et al.* 1999; Pérez, *et al.*, 2008.), los resultados sugieren que la carga crítica de S no se ha superado y es comparable con los resultados observados en el centro de Veracruz y Zoquiapan.

CONCLUSIONES

El estudio de la depositación seca en sitios naturales probablemente impactados dentro de una región puede proporcionar una imagen completa de la evolución temporal de los contaminantes atmosféricos. Los datos obtenidos en este estudio son las primeras mediciones en estos sitios para depositación seca, esto nos permite comparar en un futuro con las cargas críticas reportados para sitios naturales en México.

Los datos obtenidos revelaron que este sitio no está sujeto a los procesos de transporte de largo alcance que contribuyen de manera significativa a los niveles de sulfato. Por lo tanto, podemos concluir que El Chico sólo fue influenciado por fuentes locales, en este caso, los incendios forestales que ocurren con frecuencia en este sitio. A pesar del valor medio de pH por encima de 5,6, y altos niveles de nitrato sugieren que este sitio puede ser seriamente amenazado por la alta tasa de depositación de N. Por lo tanto, proponemos que en futuros trabajos desarrollados en este sitio, las cargas críticas de S y en especialmente para N puedan ser estimados con mayor detalles.

Dado que sólo las fuentes locales contribuyeron a la depositación de N en este sitio, se concluye que es necesario hacer un diagnóstico preciso de estas fuentes, teniendo en



cuenta que el valor de pH no es un trazador conservativo de los posibles efectos ecológicos relacionados con la depositación ácida.

Las cargas críticas se encuentran en este estudio tienen el potencial de ser aumentó en un corto período de tiempo, por lo tanto, teniendo en cuenta los aspectos ecológicos.

REFERENCIAS

Alonso, R., Bytnerowicz, A., Yee, J.L., and Boarman, W.I.(2005) Atmospheric dry deposition in the vicinity of the Salton Sea, California-II: Measurement and effects of an enhanced evaporation system, *Atmospheric Environment* Vol. 39, pp. 4681-4689.

APHA-AWWA-WPCF.(1989) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.17 th Edition.

Avila, A., and Rodrigo, A. (2004). Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stem flow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment, *Atmospheric Environment* Vol. 38, pp. 171-180, in *Atmospheric Chemistry and Physics*”, Ed- Interscience, United States of America, ISBN 0-471-17815-2.

Báez, P., Belmont, R.D. and Padilla, H.G. (1997). Chemical composition of precipitation at two sampling sites in Mexico: a 7-year study. *Atmospheric Environment* Vol. 31, pp. 915-925.

Balestrini, R., Galli, L. and Tartari, G. (2000) Wet and dry atmospheric deposition at pre-alpine and alpine sites in Northern Italy, *Atmospheric Environment* Vol. 34, pp. 1455-1470.

Bravo, H., Soto, R., Sosa, R., Sánchez, P., Alarcon, A.L., Kahl, J. and Ruiz, J. (2006) Effects of acid rain on building material of the El Tajin archaeological zone in Veracruz, Mexico”, *Environmental Pollution* Vol. 144, pp. 655-660.

Bravo, H.A., Saavedra, M.I.R., Sánchez, P.A. Torres, R.J. and Granada, L.M.M. (2000) Chemical composition of precipitation in a Mexican Maya Region, *Atmospheric Environment* Vol. 34, pp. 1197-1204.

Brimblecombe, P. (2004). Acid rain 2000+1000, *Water air and soil Pollut.* Vol. 130, pp.25-30.

Bytnerowicz, A. and Fenn, M.E. (1996) Nitrogen deposition in California forests: a review”, *Environmental Pollution* Vol. 92, pp. 127-146.

Cerón, R.M., Cerón, J.G., Guerra, J.J., Núñez, E. and Muriel, M. (2010) Contribution of anthropogenic and natural sources to the levels of traceelements in two coastal sites in Campeche, Mexico”, *Int. J. Sus. Dev.Plann.* Vol. 5, pp. 282-298.

Cerón, R.M.B., Padilla H.G., Belmont, R.D., Torres, M.C.B., Garcia, R.M. and Báez, A.P. (2002) Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in the Caribbean shore of the Yucatan Peninsula, *Atmospheric Environment* Vol. 36, pp. 2367-2374.

EPA 120.1 (1982) *Method.Determination of specific conductivity for deposition samples*.USA Environmental Protection Agency.





EPA 150.1 (1982) *Method.Determination of pH in water*.USA Environmental Protection Agency.

EPA 300.0 (1993) *Method.Determination of inorganic anions by Ion Chromatography*.USA Environmental Protection Agency.

EPA 3010A (1992) *Method.Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts for Total Metals for Analysis by FLAA or ICP Spectroscopy*.USA Environmental Protection Agency.

EPA 7140 (1986) *Method.Determination of calcium by atomic absorption spectroscopy*.USA Environmental Protection Agency.

EPA 7450 (1986) *Method.Determination of magnesium by atomic absorption spectroscopy*.USA Environmental Protection Agency.

EPA 7610 (1986) *Method.Determination of potassium by atomic absorption spectroscopy*.USA Environmental Protection Agency.

EPA 7770 (1986) *Method.Determination of sodium by atomic absorption spectroscopy*.USA Environmental Protection Agency, 1986.

Fenn, M.E., Poth, M.A., Aber, J.D., Baron, J.S., Bormann, B.T., Johnson, D.W., Lemly, A.D., McNulty, S.G., Ryan, D.E. and Stottlemyer, R. (1998) Nitrogen excess in North American ecosystems: predisposing factors, Galloway, J.N., Likens, G.E., Keene, W.C., and Miller, J.M. (1982). The Composition of Precipitation in Remote areas of the world, *Journal of Geophysical Research*. Vol. 87, pp. 8771-8776.

Goulding, K.W.T., Bailey, N.J., Bardbury, N.J., Hargreaves, P., Howe, M., Murphy, D.V., Poulton, P.R. and Willison.T.W. (1998) Nitrogen deposition and its contribution to nitrogen cycling and associated soil processes”, *New Phytologist* Vol. 139, pp. 49-58.

Migliavacca, D., Texeira, E.C, Pires, M., and Fachel, J. (2004).Study of chemical elements in atmospheric precipitation in south Brazil.*Atmospheric Environment* Vol. 38, pp. 1641-1656.

Padilla, H.G., Belmont, R., Torres, M.B and Báez, A.P. (2000) Hurricanes Pauline and Nora rainwater chemical composition, *Canadian Journal of Earth Sciences* Vol. 37, pp. 569-578.

Perez, M., Fenn, M.E., Cetina, V.M. and Aldrete,A.(2008) The effects of canopy cover on through fall and soil chemistry in two forest sites in the Mexico City Air Basin, *Atmósfera* Vol. 21, pp. 83-100.

Ponette, A.G., Weathers, K.C., and Curran, L.M. (2010).Tropical land-cover change alters biogeochemical inputs to ecosystems in a Mexican montane landscape. *Ecological Applications* Vol. 20, pp. 1820-1837.

Zheng M., Guo Z., Fang, M., Rahn K.A. and Kester, D.R. (2005).Dry and wet deposition of elements in Hong Kong.*Marine Chemistry* Vol. 97, pp. 124-139.

Zuk, M., Garibay, V., Iniestra, R., López, M, Rojas, L. and Laguna, L.(2006) Introduction to the impact assessment of power plants in Mexico.National Institute of Ecology. Mexico. ISBN 968-817-804-7.





ESTUDIO COMPARATIVO DE LA SÍNTESIS DE MANGANITAS DE CALCIO DOPADAS CON LANTANO Y TERBIO OBTENIDAS POR COPRECIPITACION QUÍMICA

Dieuvins Valentin¹, Leticia E. Hernández Cruz¹, Herlinda Montiel Sánchez² y Felipe Legorreta García¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca - Tulancingo Km. 4.5. Mineral de la Reforma, Hgo., México. C.P. 42184, correo e: dieuvinsdcm@gmail.com.

²Dep. Tecnociencias, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM, Apartado Postal 70-186, México, D. F., C. P. 04510.

RESUMEN

En este trabajo se hizo un estudio comparativo de la síntesis y caracterización de las manganitas de calcio y lantano ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) y las de calcio y terbio ($\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$), mediante la ruta de síntesis de coprecipitación química, las cuales fueron obtenidas partiendo de sales precursoras ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disueltos en etanol originando mezclas homogéneas y su precipitación a pH 10. Para lograr una buena dispersión de las partículas, los polvos obtenidos, antes de ser tratados térmicamente, se sometieron a un baño por ultrasonido. Posteriormente, se determinó su estructura cristalina, su distribución, tamaño y morfología, mediante (DRX), ATP y MEB, respectivamente. Los resultados mostraron que el tiempo y la variación de la temperatura del tratamiento térmico de los diferentes compuestos, son un factor determinante para la obtención de las manganitas de calcio. Además mediante este método y bajo las mismas condiciones de trabajo, fue posible obtener polvos de $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ puros a diferencia de los de $\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, los cuales presentaron fases secundarias.

ABSTRACT

This paper presents the comparative study of the synthesis and characterization of calcium manganites Lanthanum ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) and terbium ($\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) by the coprecipitation chemistry method, which were obtained starting from salts precursor in the form of nitrates ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dissolved in ethanol and the resulting homogeneous mixtures was precipitated at pH 10. To achieve good dispersion of particles, the obtained powders, before being heat treated were subjected to an ultrasonic bath. Subsequently, its crystalline structure, distribution, size and morphology, were determined by XRD, SEM and ATP, respectively. The results showed that the time and temperature variation of the thermal treatment of the various compounds are determinant for obtaining calcium manganites. Besides using this method and under the same conditions, it was possible to obtain pure powders of $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ unlike those of $\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ whom had secondary phases.





INTRODUCCIÓN

Las nuevas tecnologías han cambiado de manera vertiginosa nuestro entorno y nuestras vidas mediante la implementación de los teléfonos inteligentes, las tabletas, los sensores magnéticos, etc. Estas nuevas tecnologías dependen de los nuevos materiales, dentro de los cuales se encuentra la familia de los cerámicos avanzados que ocupan un lugar cada vez más primordial en el mundo industrial y científico desde hace más de medio siglo, debido a sus aplicaciones tecnológicas diversas, como son: carcasas para chips de silicio, dieléctricos en capacitores, tarjetas de crédito, sensores, abrasivos, medios de grabación magnética, por mencionar algunas. Muchos de estos materiales son formados generalmente a partir de óxidos mixtos con una estructura cristalina muy especial llamada perovskita dentro de las cuales se encuentran unos compuestos llamados manganitas.

Las manganitas se caracterizan por tener al manganeso como elemento central, su composición química es de la siguiente manera: $A_{1-x}B_xMnO_3$; donde generalmente $A = La, Pr$ y $B = Sr, Ca$, estos materiales fueron descubiertos por Jonner y Van Santen [1]. Para ciertos dopajes de A y B, estas manganitas presentan transiciones a estados ferromagnéticos acompañados de cambios en las conductividades térmicas y eléctricas, la estructura cristalina base de las manganitas es una perovskita cúbica, las perovskitas ABO_3 constituyen una de las estructuras más básicas e importantes en el área de la ciencia de estado sólido. Esto no sólo se debe a su relativa simplicidad, sino también al hecho de que la estructura permite una amplia variedad de sustituciones químicas en los lugares A, B y O, en función de los radios iónicos y que satisface los criterios de neutralidad de carga proporcionando versatilidad en una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas, donde se busca cada vez más desarrollar materiales con una temperatura crítica más alta a fin de operar en un intervalo de temperatura más amplio, por encima de la temperatura ambiente. Cuando un cierto dopante bivalente es introducido en el sitio de A, modifica los huecos del sistema, provocando cambios directamente en las propiedades magnéticas, eléctricas, estructurales y de transporte [2].

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

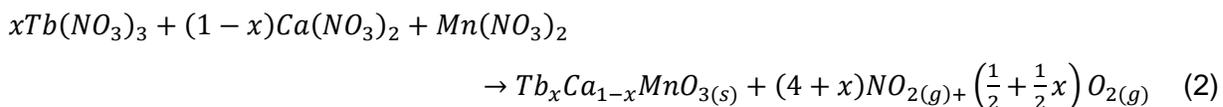
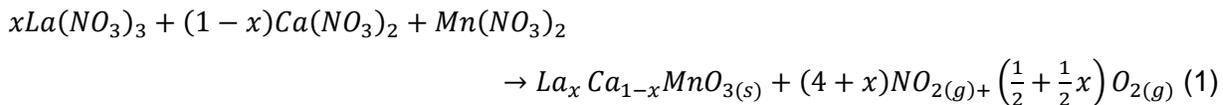
Por otra parte, existen diversos métodos para lograr la síntesis de estos materiales, tales como la descomposición térmica, hidrotérmica, mecanosíntesis [3-5], reacción en estado sólido [6-8], en fase vapor [9], sol gel [10-12], combustión y coprecipitación química [13-16]. La mayoría de ellos presentan ventajas y desventajas; sin embargo, el método de coprecipitación ofrece mejores resultados en la obtención de polvos cerámicos homogéneos. Tomando en cuenta lo anterior, en el presente trabajo se propone la utilización del método de coprecipitación química para la obtención de $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ y $Tb_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ variando el tiempo y la temperatura del tratamiento térmico de los compuestos en estudio, ya que hasta el momento no se han encontrado estudios referentes a la síntesis del último compuesto por este método.





METODOLOGÍA

Para la síntesis de las manganitas se emplearon los siguientes precursores comerciales de alta pureza, $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%), $La(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (99.9%), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99%), $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$ (98%), todos de la marca Aldrich. Los cuales, para cada tipo de manganita ($La_xCa_{1-x}MnO_3$ y $Tb_xCa_{1-x}MnO_3$, (donde $x=0.7$)), se mezclaron acorde a las ecuaciones 1 y 2, respectivamente.



En cada caso, para llevar a cabo la reacción se disolvieron cantidades estequiométricas de $Ca(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, y el nitrato de La y Tb, según correspondiera, en 20 mL de etanol por separado. Posteriormente se mezclaron todos los precursores formando una sola solución, manteniéndola en agitación durante 15 minutos, a 60 °C, hasta su completa disolución. Después se le adicionaron gotas de hidróxido de sodio (NaOH, 99%, Aldrich) hasta obtener un pH de 10 [17]. Para lograr una buena dispersión, la solución fue sometida a un baño por ultrasonido por 60 minutos. Después, los compuestos fueron secados a 100 °C, durante 2 horas, dando tratamiento térmico, en cada caso.

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

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Primeramente se sintetizó a la manganita de calcio y lantano ($La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$) y al caracterizar los polvos obtenidos, se obtuvieron los difractogramas mostrados en la figura 1, en donde se puede observar la comparación de los patrones de difracción de rayos-x de 2 diferentes muestras, una con 2 horas de tratamiento térmico y otra con 8 horas, ambas a 700 °C. Estos difractogramas muestran el papel importante que juega el tiempo del tratamiento térmico puesto que el manejo adecuado de este parámetro permite la formación completa de la estructura cristalina buscada, que en este caso es una estructura tipo perovskita ortorrómbica. Encontrando mejores resultados en un tiempo de 8 horas del tratamiento térmico.

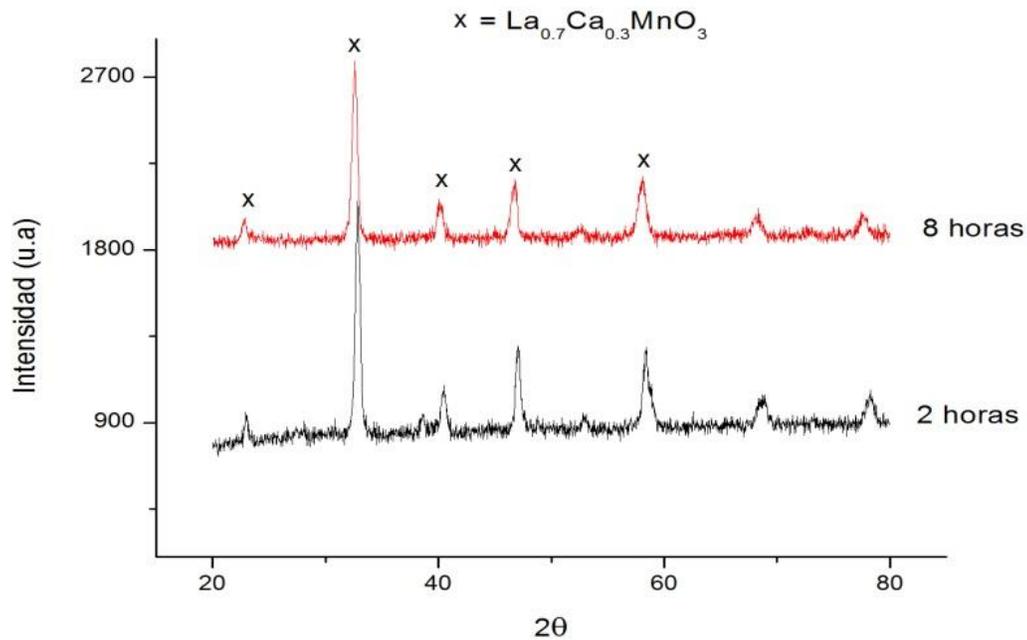


Figura 1. Patrones de difracción de rayos-x de la manganita de calcio dopada con lantano, a 2 y 8 horas de tratamiento térmico, a 700 °C.

Una vez obtenida la fase pura de la manganita de calcio con lantano, se procedió a trabajar con la manganita de calcio y terbio en las mismas condiciones utilizando los mismos parámetros de pH(10), temperatura de síntesis (60 °C), variando la temperatura del tratamiento térmico a 800° C, 900° C y 1200° C, durante 8 horas. Encontrando mediante difracción de rayos X los siguientes resultados reportados en la figura 2, en donde se puede apreciar el difractograma de la manganita de calcio y terbio obtenida por el método de coprecipitación química a diferentes temperaturas de tratamiento térmico, la obtención de la fase buscada que es una perovskita de estructura cristalina ortorrómbica de grupo espacial Pbnm, identificada con la ficha [00-087-1092], a una temperatura de 1200°C, sin embargo se puede observar aún la presencia de impurezas o fases secundarias de óxidos metálicos que son óxidos de terbio y óxido de manganeso, sugiriendo para estudios futuros el uso de un pH de trabajo menor y posiblemente variar la concentración de los reactivos (concentración de X) con la finalidad de obtener la fase pura del compuesto.

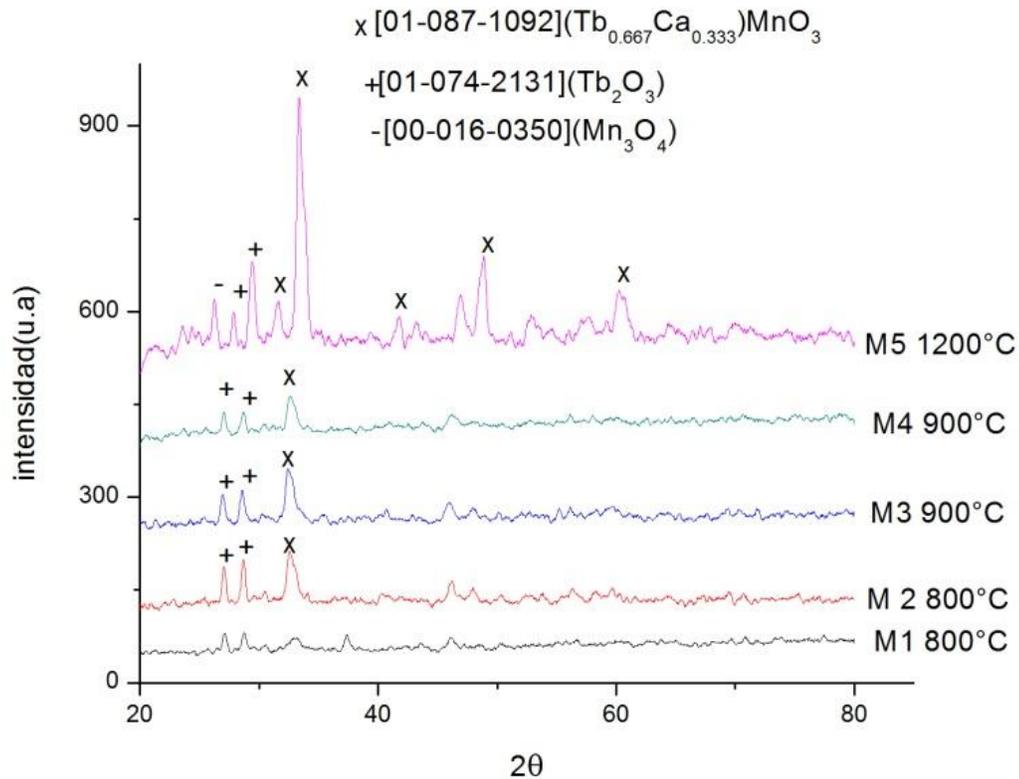


Figura 2. Difractogramas de la manganita de calcio y terbio obtenida por el método de coprecipitación química a diferentes temperaturas de tratamiento térmico (800, 900 y 1200 °C).

Para conocer la distribución, tamaño y morfología de las partículas de la manganita de calcio y terbio se realizaron análisis de tamaño de partícula y microscopía electrónica de barrido obteniendo los resultados mostrados en la Tabla 1, en donde se hace una comparación de lo obtenido en la síntesis por coprecipitación química de las manganitas de calcio dopadas con lantano y terbio encontrando que para la manganita de calcio y lantano, se obtuvo un tamaño promedio de partícula de 1 μm, el tiempo adecuado para el tratamiento térmico fue de 8 horas, consiguiendo una estructura cristalina tipo perovskita mientras que para la manganita de calcio y terbio se obtuvo un tamaño promedio de partícula entre 0.6 y 1 μm, la temperatura ideal de trabajo igual o mayor a 1200°C, encontrando la fase buscada que es la estructura tipo perovskita, pero con la presencia de fases secundarias de óxidos metálicos como óxidos de terbio y óxidos de manganeso, lo que sugiere la utilización de un dispersante durante el análisis y el uso de un surfactante durante la reacción de coprecipitación para lograr mayor homogeneidad y menor tamaño de las partículas en la disolución.



Tabla 1. Comparación de resultados obtenidos en la síntesis de la manganita de calcio dopada con lantano y terbio por coprecipitación química.

Compuestos	Tamaño promedio de partícula	Tiempo y Temperatura de T.T (°C)	Morfología	Productos después de T.T
Manganita de calcio y lantano	~1 μm	8h, 700	Perovskita ortorrómbica	$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$
Manganita de calcio y terbio	~0.6-1 μm	8h, 1200	Perovskita ortorrómbica	$\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, Tb_2O_3 , Mn_3O_4

Comparando los resultados de la manganita de calcio y lantano con la de terbio, se puede decir que los parámetros utilizados en el desarrollo experimental fueron los más adecuados para la obtención de la manganita de calcio y lantano, no así para la manganita de calcio y terbio y hace falta conocer el pH de trabajo adecuado para poder obtener la fase pura.

CONCLUSIONES

Mediante el método de Coprecipitación química fue posible sintetizar las manganitas de calcio dopadas con lantano ($\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) y terbio ($\text{Tb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$) encontrando que el tiempo y la temperatura de tratamiento térmico influyen notablemente en la obtención de los compuestos buscados. Para el caso de la manganita de calcio y lantano se pudo constatar, mediante DRX, que se obtiene la fase pura después de 8 horas de tratamiento térmico. Por otro lado, para la manganita de calcio y terbio, los difractogramas obtenidos mostraron la obtención de una fase mayoritaria correspondiente a la manganita de calcio y terbio, con estructura cristalina ortorrómbica, sin embargo, también se encontró la presencia de fases secundarias de óxidos metálicos, como el óxido de terbio y el óxido de manganeso, lo cual sugiere variar el pH de trabajo de la disolución y el posible uso de un surfactante para optimizar la homogeneidad y así lograr la obtención de la fase pura del compuesto.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Varshney D. and Kaurav N. Eur. Phys. J., B 37, p.p.301-309. (2004).
- [2] Kumar R., Choudhary, R.J. and Patil S.I. Radiation Effects in Solids, p.p.535-574. (2007).
- [3] Ivanov E. and Suryanarayana C. Journal of Materials, Synthesis and Processing, 8, Nos. 3/4 (2000).
- [4] Suryanarayana C., Ivanov E., Boldyrev V.V. A 304pp.151. (2001).
- [5] Krivoroutchko K. A., Kulik, V.I. Fadeeva and Portnoy V.K., J. Alloys and Compounds. pp.333, 225. (2002).
- [6] Chezhina N. V. and Fedorova A. V. Estado de los átomos y las interacciones interatómicas





en la perovskita a partir de óxidos: XXII.2 efecto de la relación de intercambio de radio del Ca-Sr en Manganitas lantano dopado con calcio y el estroncio, pp.807-811(2007).

[7] Arnache O. Hoffmann A. y Giratá D. Síntesis y Caracterización Estructural y Magnética de Manganitas $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$ dopadas con Fe. Revista Colombiana de Física, Vol. 40, pp.34.(2008).

[8] Gutiérrez M.P. Influencia del método de síntesis en la respuesta de resonancia paramagnética electrónica en manganitas, sociedad mexicana de ciencias y tecnología de superficies y materiales, superficies y vacío. Vol. 18, pp.6-10.(2005).

[9] Richerson W. D. Modern Ceramic Engineering. (1992).

[10] Chezhina N. V. and Fedorova A. V. Estados de los átomos y las interacciones interatómicas en Perovskita a partir de óxidos: XXI.1 Efecto de la naturaleza dopantes en las propiedades magnéticas de Manganitas de lantano, pp.860-863.(2006).

[11] Paucar C., Gaviria J. Preparación de manganitas con propiedades de magnetorresistencia, Congreso Nacional de Química UIS, Bucaramanga, Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, pp.2-3.(1998).

[12] Malavasi L., Mozzati M.C., Polizzi S., Azzoni C.B., Flor G. Nanosized sodium-doped lanthanum manganites: Role of the synthetic route on their physical properties. pp.1-2.(1999).

[13] Komarneni S. Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods, Current Science. Vol. 85, pp. 1730-1734.(2003).

[14] Cerón M. L. E., Síntesis y caracterización de la manganita tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ efecto de la urea y el ácido cítrico como combustibles, Tesis -Universidad Autónoma de Hidalgo, pp. 74,78-80.(2011).

[15] Bolarín A. M., Sánchez F., Palomares S., Aguilar J. A. Torres-Villaseñor G. Synthesis of calcium doped lanthanum manganite by mechanochemistry. J. of Alloys and Compounds. Vol.43, pp.335-340.(2007).

[16] Wang S., Zhai Y., Li X., Li Yan, Wang K., Coprecipitation Synthesis of MgO-Doped ZrO_2 Nano Powder. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 89, pp. 3577-81.(2006).

[17] González. H. D. Síntesis de manganitas de lantano por el método de coprecipitación química. Tesis de licenciatura de Ingeniería en Ciencia de Materiales. UAEH. pp.25-37.(2011).





OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN DE UN LACTOSUERO ÁCIDO CON RECUPERACIÓN DE FÓSFORO.

Judith Callejas Hernández¹, Francisco Prieto García¹, Víctor Esteban Reyes Cruz², Yolanda Marmolejo Santillán¹, Erika Bustos Bustos³.

¹Área Académica de Química, ²Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, C.P.42076, Pachuca, Hidalgo, México. ³Centro de Investigaciones y Desarrollo en Tecnologías Electroquímicas, CEIDETEQ, San Fandila, Querétaro.

RESUMEN

La electrocoagulación (EC) es una técnica utilizada para el tratamiento de diversas aguas residuales; los contaminantes son removidos, induciendo corriente eléctrica a través de placas metálicas paralelas de diversos materiales y no se hace uso de un coagulante químico. La corriente eléctrica provoca reacciones químicas, cuyo resultado final es la estabilidad de las moléculas contaminantes. Con ánodo de aluminio y cátodo de hierro, se logra optimizar el proceso de EC para depurar el lactosuero ácido obteniendo de forma simultánea un 63% de remoción de la DQO y un 83% de recuperación de fósforo en forma de fosfato a partir de los lodos obtenidos. Las condiciones encontradas son: 8h de tiempo del proceso, voltaje de 4.67V, flujo del lactosuero en la celda de 57.6L/h y distancia entre los electrodos de 1 cm.

INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de la industria láctea, varían generando sobrecargas en plantas de tratamiento por su demanda biológica de oxígeno (DBO), que oscila entre 40000 y 50000 ppm y elevada demanda química de oxígeno (DQO) (Donoso *et al.*, 2009; Parra, 2010; Guerrero *et al.*, 2011). La mayoría de plantas lácteas no tienen sistemas de tratamiento apropiados para la disposición de lactosuero y su vertimiento genera un significativo impacto ambiental por el alto contenido orgánico. La electrocoagulación (EC) es una técnica utilizada para el tratamiento de diversas aguas residuales donde los contaminantes suspendidos, emulsionados o disueltos en el medio acuoso, son removidos induciendo corriente eléctrica a través de placas metálicas paralelas de diversos materiales, siendo el hierro y el aluminio los más utilizados (Arango *et al.*, 2009); no se hace uso de un coagulante químico. La corriente eléctrica provoca reacciones químicas, cuyo resultado final es la estabilidad de las moléculas contaminantes. Este estado estable produce partículas sólidas menos coloidales y menos emulsionadas o solubles y los contaminantes precipitan o flotan, facilitando su remoción por algún método de separación. La tecnología electroquímica se considera como una técnica benigna al medio ambiente, en los últimos años, se ha observado que la EC es capaz de tener alta eficiencia de remoción de color, DQO, DBO y un tratamiento más eficiente y rápido que la coagulación tradicional y a su vez, más económico que otros métodos de tratamiento (Butler *et al.*, 2011). El empleo del electrón como reactivo evita la utilización de reductores y oxidantes. En su aspecto medioambiental, las posibilidades de aplicación de la tecnología electroquímica son muy variadas y reafirman el carácter “verde” de la misma. Según algunos autores la EC es la versión electroquímica de la coagulación química (Chen *et al.*, 2000; Morante, 2002; Adhoum *et al.*, 2004). Los objetivos del trabajo han sido, optimizar un proceso de EC en un reactor electroquímico tipo Batch para la reducción de carga orgánica en un lactosuero ácido, y remover el fósforo presente y recuperarlo en forma de estruvita a partir de los lodos generados.





METODOLOGÍA

Fue necesario caracterizar el Lactosuero inicial y final; se realizaron análisis de pH, potencial redox (Eh) y zeta (pZ), sólidos, DQO, densidad, grasas, proteínas, ácido láctico, lactosa, fosfato y otros (NMX-F-509-1988; NMX-AA-029-SCFI-2001; NMX-AA-030-SCFI-2001; NMX-AA-034-SCFI-2001; NMX-F-509-1988). Se determinaron las variables del proceso en ensayos preliminares en un reactor de 4L de capacidad, con electrodos de Al como ánodo, manteniendo constantes el área sumergida (50 cm²), la temperatura ambiente, el volumen de muestra (2L), y el pH inicial del lactosuero. El tiempo del ensayo, el flujo de recirculación en la celda, el voltaje y la distancia entre los electrodos, fue variable. Se analizó la concentración inicial y final de DQO y de fósforo (fosfatos), por cada uno por triplicado. Se monitoreó el comportamiento de otras variables que inciden en el proceso como variaciones de temperatura (20 ± 2°C) y pH (4.7 ± 0.2). Se realizó el proceso de optimización a partir de las condiciones encontradas en pruebas preliminares con las respuestas obtenidas durante la voltamperometría, cronoamperometría y potenciometría. Se siguió un diseño experimental factorial fraccionado (metodología de Taguchi) para obtener la mayor eficiencia en la remoción de DQO y remoción de fósforo (Chuaqui *et al.*, 2004; Medina *et al.*, 2007; Ravella *et al.*, 2008). Se estudiaron como variables de control: tiempo de tratamiento (t), voltaje de la fuente (V), flujo (L/h), distancia entre electrodos (d) y el tipo de electrodo como cátodo (C) fue considerado como factor de ruido (R) (Cesatrone, 2001; Sreenivas *et al.*, 2004).vSe consideró como factores de respuestas: el mayor porcentaje de remoción de la DQO o porcentaje de eficiencia (%EEC) y el mayor porcentaje de remoción de fósforo. Para el procesamiento de la información obtenida se utilizó el programa ANTM 3071, versión 2.5 (ANTM 3071, 1993). Los factores de control que intervienen en el proceso, se muestran en la tabla 1, donde además aparecen los tres niveles a los que se trabajó. Así mismo se indica el factor de ruido (R) en tres niveles. Este diseño da como resultado un arreglo ortogonal del tipo L₉(3)⁴, que da origen a 9 experimentos, que a tres niveles de ruido resultan en una matriz experimental de 27 (tabla 2).

Tabla 1. Matriz de parámetros para diseño experimental.

FACTOR	DENOMINACION	NIVELES			
A	TIEMPO	t (HORAS)	4	6	8
B	VOLTAJE	V (VOLTIOS)	2,67	3,67	4,67
C	FLUJO	L/h	57,6	39,6	76,8
D	DISTANCIA	d (cm)	1	1,5	2
R	RUIDO	R	HIERRO	GRAFITO	Ti RuO₂



Tabla 2. Matriz del diseño experimental.

EXP	VARIABLES DE CONTROL				RUIDO		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	Ti RuO ₂
1	4	2,67	57,6	1	1	2	3
2	4	3,67	39,6	1,5	4	5	6
3	4	4,67	76,8	2	7	8	9
4	6	2,67	39,6	2	10	11	12
5	6	3,67	76,8	1	13	14	15
6	6	4,67	57,6	1,5	16	17	18
7	8	2,67	76,8	1,5	19	20	21
8	8	3,67	57,6	2	22	23	24
9	8	4,67	39,6	1	25	26	27

Se evaluó la eficacia del proceso de EC en cuanto a la reducción de los valores de la DQO y a su vez, las variaciones que tienen de pH y Eh. La concentración remanente de fósforo presente en el efluente depurado al final del proceso de EC, como parte del fósforo que no es recuperable a menos de que sea sometido a posteriores tratamientos. Así mismo se evaluó el desgaste del material de los electrodos (ánodos) por diferencia de pesos y la desestabilización de suspensiones y emulsiones. El tratamiento estadístico de los datos experimentales, se realizó en dos etapas:

*ANÁLISIS REGULAR, para evaluar la influencia de los factores sobre el valor medio de la respuesta y representar en una gráfica factorial y de interacciones.

*ANÁLISIS SEÑAL/RUIDO, que evalúa como afectan los factores al valor medio y a la variación entorno a dicho valor medio.

En ambas etapas se realizó un análisis de varianza (ANOVA) que además dará el porcentaje de contribución de cada uno de los factores a la variación total y la variación debida al error residual (ANTM 3071, 1993).

RESULTADOS

En la tabla 3 se muestran los resultados de caracterización inicial del lactosuero.

Tabla 3. Análisis de caracterización del lactosuero inicial

Muestra	pH	Eh (mV)	pZ (mV)	CE (mS/cm)	%Cenizas	%ST	%STV	%SS
Media	4.82	157.52	-4.02	8.76	0.67	7.17	6.48	5.96
Des. Est.	0.019	5.085	0.258	0.173	0.044	0.050	0.070	0.012
%CV	0.40	3.23	6.43	1.97	6.49	0.70	1.08	0.20
Muestra	%Humedad	Densidad	DQO (mgO₂/L)	%Grasas	% Ác. Lác	%Lactosa	%Proteínas	%Fosfato
Media	92.83	1.026	111895.80	0.83	0.27	4.45	1.080	0.210
Des. Est.	0.050	0.001	4.778.942	0.039	0.007	0.018	0.033	0.001
%CV	0.05	0.06	4.27	4.70	2.63	0.40	3.02	0.53



De ensayos preliminares se obtuvo los resultados de áreas reales, geométricas, factor de rugosidad y corriente capacitiva para cátodos y ánodos (tabla 4). Se aprecia mayores rugosidades en los materiales catódicos y mayores áreas electroactivas e i_{cap} . El material anódico de aluminio el de menores valores.

Tabla 4. Área real electroactiva para los electrodos de estudio. (Bond *et al.*, 1997)

ELECTRODOS	ECUACIÓN	R ²	$i_{cap}=m=C_{dl}$	ÁREA REAL	ÁREA GEOMETRICA	FACTOR DE RUGOSIDAD
			$\mu F/cm^2$	ELECTROACTIVA	cm^2	
				cm^2		
GRAFITO	$y=0.9364x+0.0142$	0.9967	0.9364	15600.00	103.84	150.23
TiIRuO ₂	$y=1.2997x+0.0167$	0.9821	12.997	21661.70	107.05	202.35
ALUMINIO	$y=-0.002x+1E-5$	0.9990	0.0020	33.33	104.02	0.32
HIERRO	$y=0.0764x+0.02$	0.9776	0.0764	1273.33	105.02	12.12

La tabla 5 muestra los potenciales de electrodo y de celda para cada uno de los arreglos evaluados: hierro-grafito (FG), aluminio-grafito (AG), hierro-óx.Rutenio/Ti (FO) y aluminio-hierro-óx.Rutenio/Ti (AO). El más bajo y de menores consumos de energía fue el AO.

Tabla 5. Potenciales de electrodo y celda

ARREGLO	POTENCIAL (V)	
	ELECTRODO	CELDA
FG	1.737	4.380
AG	1.338	3.925
FO	1.068	3.780
AO	0.900	3.673

En los ensayos a períodos largos de tiempo (24 horas) se obtuvo los comportamientos de variaciones de pH y % remoción de DQO que se muestran en la figura 1. Para los arreglos con ánodo de aluminio la variación del pH sólo alcanzó finalmente valores de 6.3-6.8 en tanto para arreglos con ánodos de hierros se elevó considerablemente (8.3-9.3). Los % de remoción de DQO fueron >60% con ánodos de aluminio y <50% con ánodos de hierro. Esto permitió hasta aquí, definir el aluminio como mejor material anódico para los ensayos de optimización. De igual manera de estos ensayos se muestra en la figura 2 la remoción de fósforo, observándose que en los arreglos de aluminio, pasa de la fase acuosa a los flóculos que flotan y para los arreglos con hierro pasan hacia los sedimentos que se depositan en el fondo de la celda.



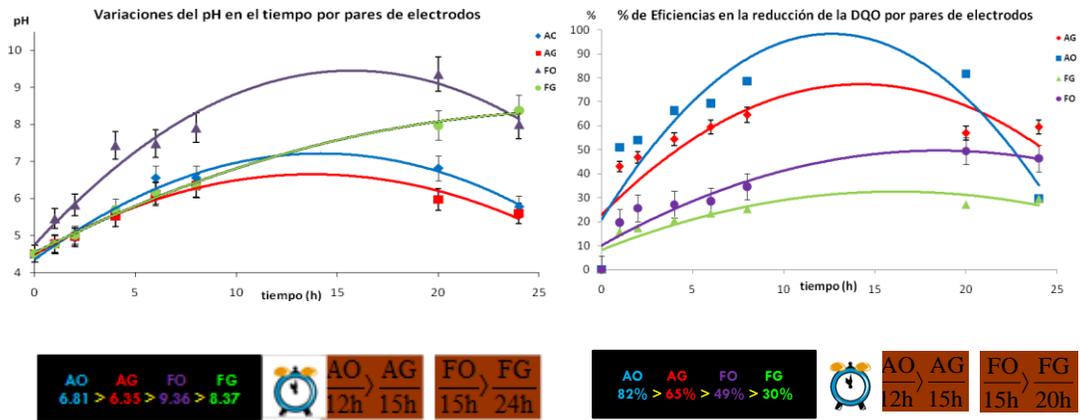


Figura 1. Variaciones de pH y % remoción de DQO en ensayos a períodos largo de tiempo.

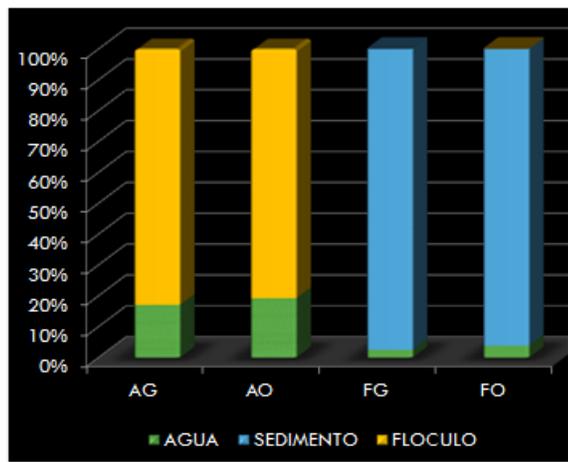


Figura 2. % Remoción de fósforo. Cantidades retenidas en agua y que pasan a flóculos y/o sedimentos

Se aprecia que en los arreglos de aluminio se remueve cerca del 90% del fósforo contenido en el lactosuero en tanto para los arreglos de hierro >95% pasando a los flóculos y sedimentos respectivamente.

Según los resultados del proceso de optimización (tabla 6) y las respectivas eficiencias de remoción de DQO se obtuvo un máximo de 48.85% de eficiencia tras aplicar la EC 8 horas (A₃), un voltaje de 4.67 V (B₃) y un flujo de 39.6 L/h (C₁) con distancia de 1 cm entre electrodos (D₁) al utilizar cátodo de hierro (R₁); con las mismas condiciones pero un cátodo de grafito se obtuvo un 47.36% de eficiencia.

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



Tabla 6. Variable respuesta de DQO, expresada en términos de % de eficiencia de remoción al final de cada experimento.

EXP	VARIABLES DE CONTROL				% eficiencia de remoción de DQO		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	Ti RuO ₂
1	4	2.67	57.6	1	2.10	22.17	17.73
2	4	3.67	39.6	1.5	15.42	19.96	31.45
3	4	4.67	76.8	2	21.71	22.64	33.06
4	6	2.67	39.6	2	17.98	18.59	16.53
5	6	3.67	76.8	1	43.18	16.94	34.15
6	6	4.67	57.6	1.5	41.44	44.29	26.57
7	8	2.67	76.8	1.5	24.67	22.70	17.98
8	8	3.67	57.6	2	27.76	33.13	20.32
9	8	4.67	39.6	1	48.85	47.36	33.71

Es importante destacar que la diferencia entre cátodo de hierro y de grafito en eficiencias corresponde a 1.5%; por lo que se pueden utilizar indistintamente. Le sigue una eficiencia de 44.29% al trabajar con el mismo voltaje (4.67 V) durante 6 horas (A₂) y distancia de 1.5 cm (D₂) entre electrodos con cátodo de grafito (R₂).

Con eficiencia de 43.18% sigue un cátodo de hierro pero en menos tiempo (6h) y menor voltaje (3.67 V) y distancia entre electrodos de 1 cm pero con mayor flujo (76.8 L/h). Bajo las mismas condiciones se obtiene la mayor eficiencia de remoción de DQO pero con un cátodo de Ti|RuO₂ en toda la serie de experimentos realizados, solamente un máximo de 34.15% (menos del 40% de eficiencia), lo que sugiere descartar este cátodo. Por último con cátodo de hierro en el mismo tiempo (6h) pero con mayor voltaje (4.67 V) y menor flujo (57.6 L/h) y distancia de 1.5 cm se obtiene un 41.44% de eficiencia. Para elegir los cinco mejores experimentos, se utilizó el criterio de eficiencia de remoción >40%. De esta manera resultan mejor los cátodos de hierro y grafito bajo diferentes condiciones de tiempo (entre 6 y 8h), voltajes entre 3.67 y 4.67 V; flujos desde el mínimo hasta el máximo y distancias de 1 y 1.5 cm. Para el criterio de evaluación de optimización de la EC: obtener simultáneamente la mayor remoción de DQO y mayor porcentaje de remoción de fósforo, se observa que en los experimentos 16, 25 y 26 coinciden en ambos parámetros (ver tablas 6 y 7).

Tabla 7. Variable respuesta de fósforo, expresada como fosfatos (PO₄³⁻) en términos de % de eficiencia de remoción al final de cada experimento.

EXP	VARIABLES DE CONTROL				% eficiencia de remoción de fósforo		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	Ti RuO ₂
1	4	2.67	57.6	1	8.54	17.83	9.41
2	4	3.67	39.6	1.5	15.77	6.50	11.90
3	4	4.67	76.8	2	1.51	6.92	18.13
4	6	2.67	39.6	2	12.76	6.28	1.49
5	6	3.67	76.8	1	52.82	70.98	80.16
6	6	4.67	57.6	1.5	82.90	69.96	29.99
7	8	2.67	76.8	1.5	18.32	9.04	56.54
8	8	3.67	57.6	2	5.35	33.09	13.87
9	8	4.67	39.6	1	77.99	90.13	71.68





En la eficiencia de remoción de fósforo (PO_4^{3-}) (tabla 7) se observa que la mayor eficiencia (90.13%) se obtiene con cátodo de grafito a 8 h, voltaje de 4.67 V y distancia de 1 cm; seguido del cátodo de Fe con 82.90% en un tiempo de 6 h, voltaje de 4.67 V y 1.5 cm de distancia entre electrodos destacando aquí que la distancia también juega un papel muy importante en el tratamiento. Posteriormente con un 80.16% un cátodo de ÓxR/Ti en tiempo de 6 h, aplicando voltaje de 3.67 V y 1 cm de distancia entre electrodos; cabe mencionar que el incrementar el voltaje (hasta 4.67 V) para este material puede ocasionar una redisolución tanto de la materia orgánica como del fósforo removido, ya que en 6 h hay mayor remoción (80.16%) que a las 8 h (71.68%). Este mismo comportamiento se podría estar presentando en el hierro ya que disminuye de 82.90 a 77.99%. El utilizar un cátodo de grafito resulta mejor para la remoción de fósforo, ya que se tiene $\approx 10\%$ más de eficiencia de remoción cuando se compara con los cátodos de hierro y $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ ambos con un $\approx 80\%$ de eficiencia.

Se analizó también la pérdida de Al por diferencia de peso del ánodo al inicio y final de cada uno de los 27 experimentos, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 8. Al igual que en los casos anteriores se eligieron cinco experimentos, los cuales presentan una disolución de aluminio mayor a 1.5 g/L. Los experimentos 25, 26 y 27 son los que presentan mayor disolución 5.96, 4.71 y 5.54 g/2L, respectivamente; se corresponden con los tres cátodos en estudio Fe, Gra y Ti. Estos necesitan un tiempo de 8 h, un voltaje máximo de 4.67 V y una distancia mínima de 1 cm entre electrodos. Para este parámetro evaluado el experimento 25 coincide con la mayor remoción de DQO, no así para el de mayor remoción de fósforo, que corresponde al experimento 26; ya que ocupa el tercer sitio (4.71 g/2L). En el caso del cátodo de Ti, el cual presenta una disolución de 5.54 g/2L podría corroborarse que al existir mayor disolución de aluminio, esté ocurriendo una redisolución de la materia orgánica y del fósforo o existe un exceso de Al^{3+} disuelto que no alcanza a formar los polihidróxidos viéndose afectada la eficiencia de remoción de DQO (33%) y fósforo (72%).

Cabe resaltar que en este sentido es conveniente que la disolución anódica sea la menor posible por cuanto se encarecería el proceso de la EC.

Tabla 8. Disolución del ánodo de Aluminio al final del proceso de electrocoagulación, g/2L.

EXP	VARIABLES DE CONTROL				Aluminio disuelto (g/2L)		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	$\text{Ti} \text{RuO}_2$
1	4	2.67	57.6	1	1.08	0.68	1.02
2	4	3.67	39.6	1.5	1.59	1.10	1.32
3	4	4.67	76.8	2	1.60	1.39	1.62
4	6	2.67	39.6	2	1.15	0.88	1.21
5	6	3.67	76.8	1	3.20	2.34	3.22
6	6	4.67	57.6	1.5	2.89	2.08	2.17
7	8	2.67	76.8	1.5	1.95	1.42	1.96
8	8	3.67	57.6	2	2.11	1.46	2.21
9	8	4.67	39.6	1	5.96	4.71	5.54

En la tabla 8a se muestran los resultados de disolución de aluminio para las mayores remociones de DQO, en color rojo se resaltan los que coinciden con la mayor disolución del electrodo de aluminio y en color azul los que coinciden con el menor desgaste del ánodo. Puede observarse que para la mayor remoción de DQO (48%) se necesita mayor cantidad de aluminio disuelto, cumpliéndose para el experimento 25 (5.96 g/2L) y para el experimento 26 con una disolución de 4.71 g/2L y una remoción muy similar de DQO de 48-47%, ambos experimentos bajo las mismas condiciones, pero con diferentes tipos de materiales (cátodos



hierro y grafito respectivamente). Es importante remarcar que las variables de control como el voltaje (B), el tiempo de tratamiento (A) y la distancia entre electrodos (D) juegan un papel muy importante en el proceso de optimización. No así para la variable C ya que podría funcionar bajo cualquier nivel.

Tabla 8a. Disolución de aluminio para los experimentos con mayor remoción de DQO.

EXP	VARIABLES DE CONTROL				Al ³⁺ disuelto & % eficiencia de DQO		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	Ti RuO ₂
13	6	3.67	76.8	1	3.20*	-	-
16, 17	6	4.67	57.6	1.5	2.89	2.08	-
25, 26	8	4.67	39.6	1	5.96*	4.71*	-

Tabla 8b. Disolución de aluminio para el mayor % de remoción de fósforo.

EXP	VARIABLES DE CONTROL				Al ³⁺ disuelto & % de eficiencia en PO ₄ ³⁻		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	Ti RuO ₂
15	6	3.67	76.8	1	-	-	3.22*
16	6	4.67	57.6	1.5	2.89	-	-
25, 26, 27	8	4.67	39.6	1	5.96*	4.71*	5.54*

*Valores que coinciden con la máxima cantidad de Al³⁺ disuelto

En la tabla 8b se muestran resultados de disolución de aluminio para las mejores eficiencias de remoción de fósforo. Puede observarse que al utilizar un cátodo de grafito se logra remover hasta un 90% de fósforo, sin embargo no coincide con la mayor cantidad de aluminio disuelto ya que sólo se alcanza a disolver 4.71 g/2L. Posteriormente con una remoción del 83% utilizando un cátodo de hierro se disuelve únicamente 2.89 g/2L de aluminio, ambos experimentos se realizaron con el valor máximo en voltaje, pero con diferentes tiempos de tratamiento y distancia entre electrodos.

En la tabla 9 se muestran los resultados de variaciones del pH al final del experimento. El pH presentó una gran variación a través de cada experimento. Estas variaciones están determinadas por el tipo de material utilizado como cátodo así como el tiempo de tratamiento. Al utilizar un cátodo de Óx.R/Ti durante 4 h el intervalo de pH se mantiene entre 7 y 8, con un electrodo de grafito por debajo de 7 unidades de pH y en el caso del hierro el pH varía de 7 a 7.5. El voltaje (B) incide notablemente en el pH ya que al aumentar el tiempo pero manteniendo la variable B en el nivel más bajo el pH se mantiene por debajo de 7 para los tres materiales, con mayor voltaje y mayor tiempo el pH se incrementa por encima de 8.5 unidades hasta 9.1, tras aplicar el tratamiento durante 8 horas se presenta un comportamiento similar al nivel más bajo de la variable B y posteriormente se incrementa por encima de 8.5.





Tabla 9. Resultados de pH al termino de cada experimento.

SERIE	VARIABLES DE CONTROL				pH		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	Ti/RuO ₂
1	4	2.67	57.6	1	6,93	5,96	7,15
2	4	3.67	39.6	1.5	7,50	6,85	7,54
3	4	4.67	76.8	2	7,48	6,79	7,76
4	6	2.67	39.6	2	7,02	6,04	6,83
5	6	3.67	76.8	1	8,71	8,56	8,82
6	6	4.67	57.6	1.5	8,95	8,42	9,10
7	8	2.67	76.8	1.5	7,97	6,70	7,44
8	8	3.67	57.6	2	7,81	6,53	7,75
9	8	4.67	39.6	1	9,03	8,86	8,94

En la tabla 10 se muestran los valores de pH, que pertenecen a la máxima disolución del electrodo de sacrificio (ánodo). Al igual que en la remoción de fósforo se observa que para lograr la máxima disolución se requieren valores de pH entre 8.7 y 9.

Tabla 9. Valores de pH cuando se tiene la mayor disolución de aluminio.

EXP	VARIABLES DE CONTROL				Al ³⁺ disuelto & % de eficiencia en PO ₄ ³⁻		
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO	Ti/RuO ₂
15	6	3.67	76.8	1	8.71	-	8.82
25, 26, 27	8	4.67	39.6	1	9.03	8.86	8.94

Una vez obtenidos los datos se realizó un análisis de varianza considerando primero las variables junto con el factor ruido; primero se realizó el análisis para la DQO y los resultados se muestran en la tabla 11. Se observa que el factor B (voltaje) es el que presenta mayor contribución individual a las variaciones de las señales de respuesta, con un porcentaje de 41.95 %; seguido del factor tiempo (A) con 14.98%. Esto quiere decir, que para obtener buenas eficiencias de remoción en la carga orgánica el voltaje a aplicar así como el tiempo de tratamiento, son los factores más importantes a considerar ya que tienen mayor efecto en la remoción. También se observa que el tipo de material utilizado como cátodo no tiene un efecto significativo en la remoción de carga orgánica ya que su contribución es mínima (0.05%).

En la figura 1 se muestra el efecto individual de cada factor sobre la variable a optimizar. Considerando que trabajamos bajo el criterio de mayor es mejor, se pueden definir los niveles de cada factor para trabajar y obtener las mayores eficiencias de remoción de DQO, tomando en cuenta aquellos que se muestren por encima de la línea de tendencia de los datos. En este caso corresponde a la combinación A3-B3-C2-D1 y para el factor Ruido sería R2 (grafito). Esto quiere decir, que para tener los mayores porcentajes de eficiencia de remoción de carga orgánica se debe trabajar a tiempo de 8 h (**A3**), voltaje de 4.67 V (**B3**), flujo de 57.6 L/h (**C2**) y distancia entre electrodos de 1 cm (**D1**). El material catódico que pudiera dar mejor respuesta es el de grafito (**R2**). Al analizar nuevamente la tabla 2 (matriz del diseño experimental), se observa que ningún experimento se realizó bajo esas condiciones: **A3, B3, C2, D1, R2** por tanto corresponde analizar los resultados a obtener en experimentos confirmatorios. El análisis de varianza a cualquier nivel del factor ruido (es decir a cualquier material catódico) para visualizar el efecto de cada factor bajo optimización



para la remoción de DQO se muestra en la tabla 12. El análisis demuestra que el factor B (voltaje) es el que presenta mayor contribución al sistema con 38.27%; seguido del factor tiempo (A) con 23.25%. Se puede reafirmar, que para obtener buenas eficiencias de remoción en la DQO el voltaje a aplicar así como el tiempo de tratamiento, son los factores más importantes a considerar ya que tienen mayor efecto en la remoción. En la figura 2 se muestra el efecto de cada factor sobre el % de eficiencia de remoción de DQO. Una vez definidos los niveles de cada factor se obtuvieron las mayores eficiencias de remoción de DQO, que en este caso corresponde a la combinación **A3-B3-C2-D2**. Para tener los mayores porcentajes de eficiencia de remoción de carga orgánica se debe trabajar a tiempo de 8 h (**A3**), voltaje de 4.67 V (**B3**), flujo de 57.6 L/h (**C2**) y distancia entre electrodos de 1.5 cm (**D2**). Al revisar la matriz de diseño experimental, se observa que ningún experimento se realizó bajo esas condiciones.

Tabla 11. Análisis de varianza del efecto principal de cada factor, así como del factor ruido. Remoción de DQO

Fuente de variación	Grados Libertad	Desv Est (S)	Varianza	F	S ²	% Cont. Factores
TIEMPO (horas)	2	511,77	255,89	37,11	497,98	14,98
VOLTAJE (Volts)	2	1408,06	704,03	102,12	1394,27	41,95
FLUJO (L/h)	2	13,79	6,89	1,00	1,61	0,02
DISTANCIA (cm)	2	167,09	83,55	12,12	153,3	4,61
RUIDO	2	15,62	7,81	1,13	1,83	0,05
e1	16	1207	75,44	10,94	1096,69	33
e2	0	0,00				
e	2	13,79	6,89		179,25	5,39
TOTAL	26	3323,33	127,82			100,00

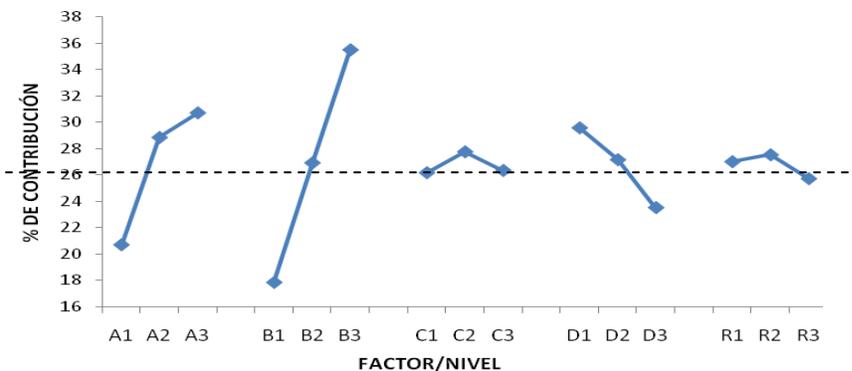


Figura 1. Variación de factores y niveles incluyendo el factor Ruido, en el análisis de respuesta % de eficiencia en la remoción de DQO (mayor es mejor).



Tabla 11. Análisis de varianza del efecto principal de cada factor. Remoción de DQO

Fuente de variación	Grados Libertad	Desv Est (S)	Varianza	F	S ²	% Cont. Factores
TIEMPO (horas)	2	95,25	47,63	3,64	69,09	23,25
VOLTAJE (Volts)	2	139,87	69,94	5,35	113,71	38,27
FLUJO (L/h)	2	35,89	17,94	1,37	9,73	3,27
DISTANCIA (cm)	2	26,16	13,08	1,00	7,09	2,38
e1	0	0,00				
e2	0	0,00				
e	2	26,16	13,08		104,63	32,83
TOTAL	8	297,17	37,15			100,00

De igual forma, los datos correspondientes al % de eficiencia en la remoción de fósforo, los cuales se muestran en la tabla 13. Al valorar la contribución de cada factor incluyendo el Ruido se observa que el factor D (distancia) es el de mayor contribución al sistema, 33.19 %; seguido del factor tiempo (A) y el voltaje (B) con 26.82 y 21.81% respectivamente. Esto quiere decir, que para obtener buenas eficiencias de remoción de fósforo se debe considerar la distancia entre electrodos (ánodo|cátodo), el tiempo de tratamiento y el voltaje a aplicar. En la figura 3 se muestra el efecto individual de cada factor considerando el criterio de mayor es mejor. En este caso corresponde a la combinación de trabajo a un tiempo de 6 h (**A2**), voltaje de 4.67 V (**B3**), flujo de 76.8 L/h (**C3**) y distancia entre electrodos de 1 cm (**D1**). El material que pudiera dar mejor respuesta es el de grafito (**R2**). En la matriz de diseño experimental, se observa que ningún experimento se realizó bajo esas condiciones: **A2, B3, C3, D1, R2**.

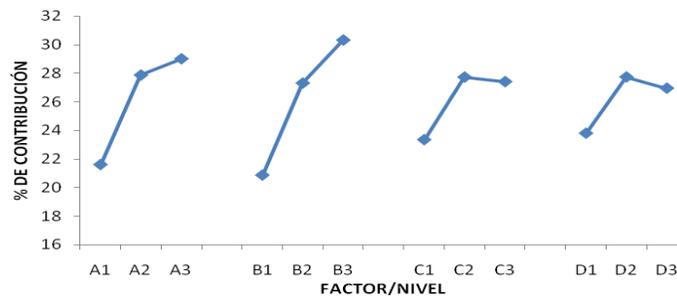


Figura 2. Variación de factores y niveles independientes del ruido en el análisis de respuesta: % de eficiencia en la remoción de DQO (mayor es mejor).



Tabla 13. Análisis de varianza del efecto principal de cada factor, así como del factor ruido. Remoción de fósforo.

Fuente de variación	Grados Libertad	Desv Est (S)	Varianza	F	S ²	% Cont. Factores
TIEMPO (horas)	2	6508,04	3254,02	96,89	6440,87	26,82
VOLTAJE (Volts)	2	5305,85	2652,93	79,00	5238,68	21,81
FLUJO (L/h)	2	105,27	52,64	1,57	38,11	0,16
DISTANCIA (cm)	2	8037,85	4018,92	119,67	7970,68	33,19
RUIDO	2	67,17	33,58	0,03	14,48	0,06
e1	16	3992,64	249,54	7,43	3455,31	14,32
e2	0	0,00	0,00			
e	2	67,17	33,58		873,16	3,64
TOTAL	26	24016,82	923,72			100,00

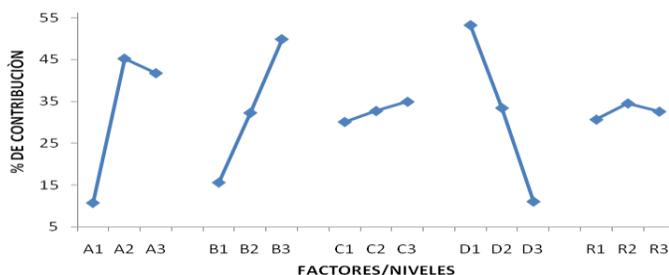


Figura 3. Variación de factores y niveles en el análisis de respuesta: % de Remoción de fósforo (mayor es mejor).

El análisis de varianza sin el factor ruido se presenta en la tabla 14 para visualizar el efecto de cada factor; se observa que existe una mayor individual del factor D (distancia entre electrodos) con un porcentaje de 62.01%; seguido del factor tiempo (A) con 20.33% y con menor influencia en el tratamiento el voltaje aplicado, 14.37%.

En la figura 4 se muestra el efecto de cada factor sobre el % de eficiencia de remoción de fósforo. Con los niveles definidos en cada factor se obtuvieron las mayores eficiencias de remoción de fósforo, en este caso corresponde a la combinación **A3-B3-C1-D1**. Es decir, para tener los mayores porcentajes de eficiencia de remoción de fósforo se debe trabajar a tiempo de 8 h (**A3**) voltaje de 4.67 V (**B3**), flujo de 39.6 L/h (**C1**) y distancia entre electrodos de 1.0 cm (**D1**). Se observa que esta combinación experimental ya se realizó para los tres materiales catódicos y se corresponde a los experimentos 25-27. Como se observó, en la figura 3, trabajando a ruido 2 (cátodo de grafito) se obtiene el mejor resultado en remoción de fósforo (90.13%).

Esto indica que no es posible que exista otra combinación de variables y niveles que permita mayores % de remoción. Para comprobarlo se realizaron 4 experimentos confirmatorios, en donde se probaron las siguientes combinaciones para encontrar la mejor respuesta: **A3-B3-C2-D2**, **A3-B3-C2-D1** y **A3-B3-C1-D2**, también la combinación **A3-B3-C1-D1** ya realizada en la corrida 9 y que corresponde a los experimentos 25 y 26 con los materiales de hierro y grafito. En cada caso se deberá obtener como % de eficiencia de remoción de DQO $\geq 49\%$;



% remoción de fósforo $\geq 90\%$ y con las menores cantidades posibles de disolución anódica (entre 1-3 g/L), es decir, entre 3-10% m/m de pérdida anódica. En la tabla 15 se muestran los resultados bajo las condiciones encontradas en el análisis estadístico y utilizando los cátodos de hierro y grafito. Se encontró que al utilizar hierro bajo las condiciones **A3-B3-C2-D1**(8h, 4.67V, 57.6L/h y 1 cm) se puede alcanzar una eficiencia de remoción de DQO de 63%, mejorando de manera significativa el % de eficiencia encontrado. Con el mismo cátodo pero a diferente flujo y distancia (**A3-B3-C1-D2**) se obtuvo 60% de eficiencia. Se puede decir que para tener mayor eficiencia de remoción de DQO se necesita mayor flujo pero menor distancia entre electrodos. Con el cátodo de grafito se obtuvo un máximo de 46% de eficiencia bajo las mismas condiciones que el hierro con 63% de eficiencia (**A3-B3-C2-D1**), no cumpliendo con lo estipulado: % de eficiencia de remoción de DQO $\geq 49\%$. Esto permite descartar el material de grafito para la depuración del lactosuero por medio de EC, ya que la eficiencia de remoción de DQO en todos los experimentos confirmatorios es menor al 49% de eficiencia.

Tabla 14. Análisis de varianza del efecto principal.

Fuente de variación	Grados Libertad	Desv Est (S)	Varianza	F	S ²	% Cont. Factores
TIEMPO (horas)	2	209.03	104.52	25.68	200.89	20.33
VOLTAJE (Volts)	2	150.10	75.05	18.44	141.96	14.37
FLUJO (L/h)	2	8.14	4.07			
DISTANCIA (cm)	2	620.95	310.47	76.28	612.81	62.00
e1	0	0.00				
e2	0	0.00				
e	2	8.14	4.07		32.56	3.30
TOTAL	8	988.22	123.53			100,00

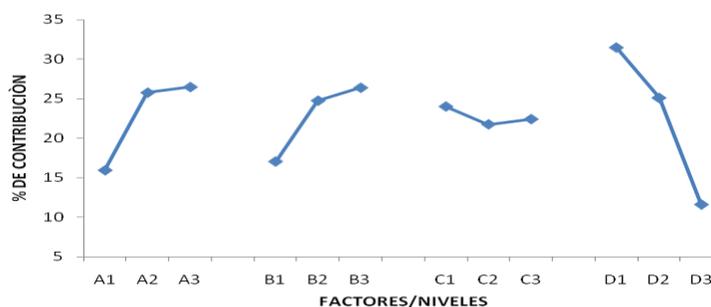


Figura 4. Variación de factores y niveles independientes del ruido en el análisis de respuesta: % de Remoción de fósforo (mayor es mejor).

Respecto a la eficiencia de remoción de fósforo se corroboró que las mejores condiciones corresponden a las ya realizadas en la corrida 9 (**A3-B3-C1-D1**) y que no hay otras condiciones que puedan superar lo establecido anteriormente para los experimentos confirmatorios: % de remoción de fósforo $\geq 90\%$. En este caso vuelve a ser el material de grafito el que mayor eficiencia de remoción presentó 83.83% con las condiciones: **A3-B3-C1-D2**; seguido del hierro con un 83.22% de eficiencia y con otras condiciones **A3-B3-C2-D1**, pero con una diferencia mínima de 0.6%. A partir de estos resultados pudiera entonces descartarse el material de hierro para ser utilizado como cátodo, sin embargo en este caso



se pretende lograr un objetivo simultáneo: mayor % de eficiencia de remoción de DQO y mayor % de eficiencia de remoción de fósforo; lo que significa que, el hierro puede utilizarse como la mejor opción. Logrando ambas eficiencias con la misma condición de trabajo: **A3-B3-C2-D1** (8h, 4.67V, 57.6L/h y 1 cm), descartando por completo así el material de grafito.

La menor disolución del ánodo (aluminio), se refleja en bajas eficiencias de remoción de DQO; no así en remoción de fósforo, donde se requiere 4.71 g/2L para un 90% de remoción. Otra de las premisas era obtener las máximas eficiencias de remoción con la menor disolución del ánodo, sin embargo no se cumple, ya que se requieren 6.86 g Al/2L para lograr el 63% de eficiencia de remoción de DQO y 83% de remoción de fósforo. No es posible bajo este esquema tener la mínima disolución con las máximas eficiencias, ya que para lograr buena remoción de DQO se requiere mayor cantidad de aluminio.

Tabla 15. Condiciones experimentales para experimentos confirmatorios y su respuesta en % de eficiencia de remoción de DQO y fósforo.

CONDICIONES EXPERIMENTALES					% Eficiencia remoción DQO	
	VARIABLES DE CONTROL				RUIDO	
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO
A3-B3-C2-D2	8	4.67	57.6	1.5	41.97	19.91
A3-B3-C2-D1	8	4.67	57.6	1	63.02	45.58
A3-B3-C1-D2	8	4.67	39.6	1.5	60.24	35.97
A3-B3-C1-D1	8	4.67	39.6	1	48.85	47.36

					% de remoción de Fósforo	
	VARIABLES DE CONTROL				RUIDO	
	A	B	C	D	HIERRO	GRAFITO
A3-B3-C2-D2	8	4.67	57.6	1.5	46.57	4.72
A3-B3-C2-D1	8	4.67	57.6	1	83.22	78.98
A3-B3-C1-D2	8	4.67	39.6	1.5	79.15	83.83
A3-B3-C1-D1	8	4.67	39.6	1	77.99	90.13

CONCLUSIONES

* Los experimentos 25, **26** y **17** presentaron la mejor remoción de carga orgánica con un 49, 47 y 44% respectivamente. Estos experimentos difieren en el factor A, ya que toman el nivel 2 y 3; ambos coinciden en el máximo nivel del factor B (**B3**) no así para el flujo (**C2**) y (**C1**) y la distancia (**D2**) y (**D1**). Utilizando hierro y grafito como cátodos. Con cátodo de Ti/RuO₂ las eficiencias de remoción de DQO son < 40% (\cong 34%). Este material se descarta y que a su vez es el más costoso.

* A partir del análisis estadístico se encontró que el arreglo **A₃, B₃, C₂, D₂, R₂** debe ser aquel que permita alcanzar remociones de la DQO iguales o superiores al 49%. Estos ha de ser utilizando las condiciones de 8h, 4.67 V, Flujo de 57.6 L/h y una distancia de 1.5 cm con un material de Grafito.

* Para la mayor remoción de fósforo los experimentos **26**, **16** y **17** presentaron un 90, 83 y 80% respectivamente. Estos difieren en el factor A, que toman el nivel 2 y 3 nuevamente, ambos coinciden en el máximo nivel del factor B (**B3**) no así para el flujo (**C2**) y (**C1**) y la distancia (**D2**) y (**D1**). Utilizando también hierro y grafito como cátodos. Se remarcan en negritas los resultados de los experimentos **17** y **26** que coinciden para ambas respuestas a optimizar y los objetivos propuestos, simultáneamente.



* Con el análisis estadístico se encontró que el arreglo **A₃, B₃, C₁, D₁, R₂** debe ser igual o mayor al 90% encontrado a través de la matriz de diseño experimental en la eficiencia de remoción de fósforo. Utilizando las condiciones de 8h, 4.67 V, Flujo de 57.6 L/h y distancia de 1 cm con cátodo de Grafito. Esta experiencia se corresponde con el experimento **26**.

* A partir de los experimentos confirmatorios se encontró que el mejor arreglo para realizar la EC corresponde a los materiales de aluminio (ánodo) y hierro (cátodo). Esto se afirma sobre la base de haber encontrado la mejor combinación con la mejor respuesta: **A3-B3-C2-D1** (8h, 4.67V, 57.6L/h y 1 cm), que se cumple con ambos parámetros estipulados, mayor eficiencia de remoción de DQO (63%), aunque no con la mayor eficiencia de remoción de fósforo, pero si la mejor con este material (83%).

BIBLIOGRAFÍA

1. Adhoum, N. and Monser, L. (2004). Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. In: Chemical Engineering and Processing. Vol. 43, No. 10; p.1281-1287.
2. ANTM 3071. (1993). Analysis of variance using Taguchi Methods. Copyright 1987-1993. Advanced Systems and Desings, Ica. Certified by the American Supplier Institute, Inc. Version 2.5.
3. Arango, A., Garcés, L. F. (2009). Influencia de la conductividad eléctrica en la electrocoagulación de aguas residuales de la industria láctea. Producción + Limpia – Julio-Diciembre, Vol.4, No.2:54-64.
4. Bond, M.; S. Kratsis and S. Mitchell, (1997) *J. Analyst* 122, 1147.
5. Butler, E., Tse, Y. T., Yu-Li, T., Suleiman, M. (2011). Electrocoagulation in Wastewater Treatment. Review. Water, 3:495-525.
6. Cesatrone, John. (2001). The Power of Taguchi. IIE Solutions, November, pp. 36-40.
7. Chen, G.; Chen, X.; and Yue , P. L.(2000). Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. In: Journal of environmental engineering. Vol. 126, No. 9; p. 858-863.
8. Chuaqui, P. S., Wittig de Penna, E., Villarroel, M. (2004). Método de Taguchi para optimizar calidad de postres funcionales destinados al adulto mayor y estudio de prefactibilidad técnico – económica. Rev. Chil. Nutr., vol.31, n.2:118-127.
9. Donoso, A., M. Carballa, G. Ruiz and R. Chamy.(2009).Treatment of low strength sewage with high suspended organic matter content in an anaerobic sequencing batch reactor and modeling application. Electronic Journal of Biotechnology 12(3):1-10.
10. Guerrero-Haberl, J. M.,Ramírez-Perúll, A. L., Puente-Vidall, W. (2011). Caracterización del suero de queso blanco del combinado lácteo Santiago de Cuba. Tecnología Química, 31(3):93-100.





11. Medina, P. D., Cruz, E. A., Restrepo, J. H. (2007). Aplicación del modelo de experimentación Taguchi en un ingenio azucarero del Valle del Cauca. *Scientia et Technica*. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701 337. Año XIII, No 34:337-341.
12. Morante, G. (2002). Electrocoagulación de aguas residuales. En: *Revista Colombiana de Física*. Universidad Nacional de Colombia. Manizales. Vol. 34, No. 2; p.484-487.
13. NMX-F-509-1988. (1988). Norma mexicana. Alimentos. Determinación de lactosa en leche Reconstituída. Método de Lane y Eynon.
14. NMX-AA-029-SCFI-2001 (2001). Norma Mexicana. Análisis de agua – Determinación de la demanda Química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.
15. NMX-AA-030-SCFI-2001. (2001). Norma Mexicana. Análisis de agua – Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.
16. NMX-AA-034-SCFI-2001. (2001). Norma mexicana. Análisis de agua – Determinación de sólidos y sales disueltas en aguas naturales, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.
17. Parra, R. A. (2010). Digestión Anaerobia de Lactosuero: Efecto de Altas Cargas Puntuales. *Rev.Fac.Nal.Agr.Medellín* 63(1): 5385-5394.
18. Ravella, R., Ganesh, C., Shetty, R., Hobbs, P. J. (2008). La metodología de Taguchi como herramienta estadística para los usos biotecnológicos: Una valoración crítica. *Diario de la biotecnología* 3:510-523.
19. Sreenivas, R., Prakasham, R. S., Krishna, K., Rajesham, S., Sarma, L. (2004). Producciones del Xylitol de Venkateswar Rao (por el SP de Candida): Optimización del parámetro usando el acercamiento de Taguchi, *Bioquímica de proceso*, 39:951–956.





REVISIÓN SOBRE LA APLICACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS COMO SOLVENTES ORGÁNICOS EN LA RECUPERACIÓN DE METALES

Liliana Hernández Perales, Leticia Esperanza Hernández Cruz y Felipe Legorreta García

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C. P. 42074, Mineral de la Reforma, Hgo., México.

RESUMEN

En este trabajo se realizó una revisión sobre las potenciales aplicaciones de los líquidos iónicos, particularmente en la metalurgia extractiva, donde se propone sustituir a los solventes orgánicos tradicionales actualmente empleados en extracción líquido - líquido, por estos novedosos compuestos, cuyas aplicaciones son variadas y están basadas en sus propiedades únicas entre las que destacan, una presión de vapor prácticamente nula y una alta estabilidad química y térmica permitiendo su reutilización. Se encontró que los líquidos iónicos se utilizaron desde 1992 como electrolitos y a partir del 2005 se reportó su uso como medios de extracción para diversos metales, entre ellos, Cd(II), Pb(II), Hg(II), Cu(II), Fe (III) y Zn (II), prometiendo el diseño de procesos de extracción más eficientes y respetuosos con el medio ambiente.

ABSTRACT

In this work, a review of the potential applications of ionic liquids, particularly in extractive metallurgy, where it is proposed to replace traditional organic solvents currently used in liquid - liquid extraction, for these novel compounds whose applications are varied and based on their unique properties among which a negligible vapor pressure and high thermal and chemical stability allowing reuse. We found that ionic liquids as electrolytes used since 1992 and from 2005 reported use as extraction means for various metals, including, Cd (II), Pb (II), Hg (II), Cu (II) , Fe (III) and Zn (II), promising the extraction process design more efficient and environmentally friendly.

INTRODUCCIÓN

En México existen una infinidad de yacimientos de minerales metálicos que sirven de base a la industria metalúrgica de este país, la cual abastece la demanda de metales pesados (Hernández, Carrillo, & Patiño, 2001). De igual forma es sabido que dichos yacimientos son recursos no renovables y finitos, trayendo como consecuencia el agotamiento y disminución rápida en las reservas de minerales metálicos y no metálicos de alta calidad, por lo que ha llegado a ser atractiva la explotación de menas de bajo grado o incluso, la recuperación de metales a partir de efluentes.

Aunado a lo anterior, la rápida industrialización genera una variedad de desechos industriales que contienen elementos tóxicos como lo son metales en bajas concentraciones. La eliminación incorrecta de estos residuos trae como consecuencia graves problemas ambientales (Jadhav & Hocheng, 2012). Por lo que se hace necesario el uso de técnicas alternativas en cuanto a procesos de separación se refiere, entre las cuales se encuentra: la extracción por solventes, adsorción mediante resinas de intercambio iónico y procesos como el intercambio metálico o cementación del metal en solución mediante otro metal más activo.





El proceso de recuperación y/o concentración tiene sentido sólo si su costo es mucho menor que el valor del metal de interés. De las técnicas anteriormente mencionadas la extracción por solventes o extracción líquido-líquido (ELL), es una técnica ampliamente utilizada en la separación y/o concentración de una gran diversidad de iones metálicos en solución (Ritcey, 2006), pero cuenta con algunas desventajas que limitación su uso, dentro de las que se encuentran: múltiples ciclos de extracción y re extracción, debido a su volatilización muy baja ocasiona pérdida de solvente por evaporación, contaminando el medioambiente (Dayrell Pereira, Ferreira Rocha, & Borges Mansur, 2007).

Las restricciones impuestas a la eliminación de residuos y las estrictas regulaciones ambientales exigen tecnologías respetuosas con el medio ambiente para la recuperación del metal. Es por ello que además de las investigaciones para lograr la separación efectiva de iones de los iones metálicos este trabajo busca como alternativa el empleo de los líquidos iónicos, compuestos que se espera sean una buena opción como extractantes además de disminuir el uso de los solventes orgánicos.

METODOLOGÍA

La extracción por solventes es una técnica de separación en la que se transfiere uno o varios solutos contenidos en una fase (generalmente acuosa) a otra fase inmisible (fase orgánica). En hidrometalurgia, la fase acuosa contiene el ion o los iones metálicos de interés que serán concentrados en la fase orgánica.

El principio de extracción por solventes se muestra en la Figura 5a y b en la cual se puede observar el contenido de dos fases líquidas, una de ellas es generalmente acuosa y la otra es un solvente orgánico. Este ejemplo muestra que el compuesto orgánico es más ligero pues tiene una menor densidad con respecto al agua, aunque esto no siempre es así (Rydberg , Musikas, & Choppin, 1992).

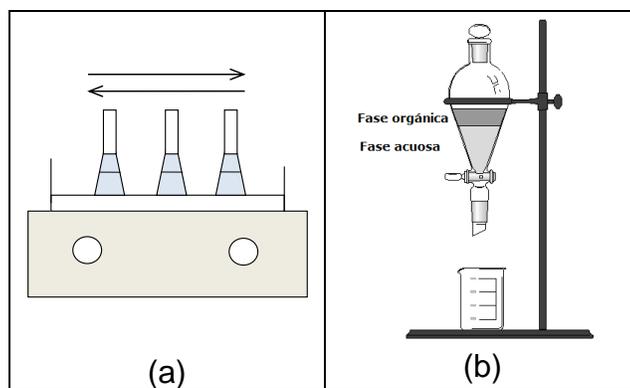


Figura 5. Representación esquemática de la extracción líquido-líquido. (a) transferencia de materia a la fase orgánica por medio de agitación mecánica. (b) Separación de fases con embudo.

Al mezclarse las fases acuosa y orgánica, el equilibrio se irá dando paulatinamente, debido a la transferencia de masa; este equilibrio depende de diversos factores como el tiempo de contacto, área de interfaces acuosa/orgánica y el potencial químico de la interface. El proceso de extracción esta ejemplificado de manera general en la siguiente figura.

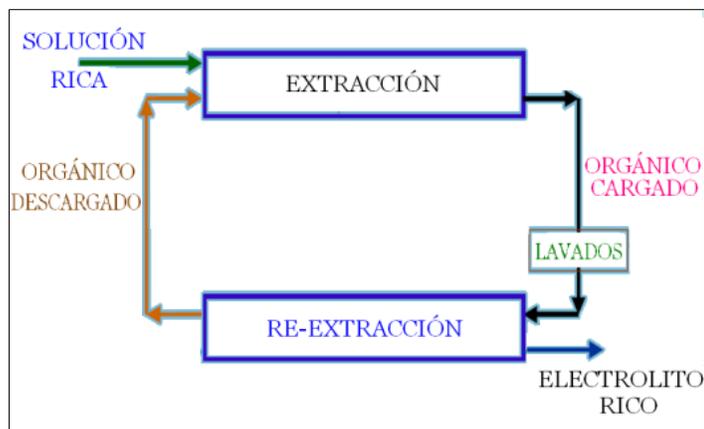


Figura 6. Diagrama de flujo del proceso de extracción líquido-líquido.

La clave para una extracción exitosa radica en la naturaleza de la fase orgánica, la cual de esta compuesta por el extractante, el modificador y el disolvente, cuyas características se mencionan a continuación. Extractante (solvente o LI): Compuesto que contiene un grupo funcional que es capaz de reaccionar químicamente con una especie particular en la fase acuosa. Diluyente: Material orgánico que se utiliza para diluir el extractante, este puede ser alifático o aromático. Modificador: normalmente alcohol de cadena larga que aumenta la solubilidad del extractante y del complejo metálico extraído en la fase orgánica, mejora la velocidad de separación de fases y la extracción. Finalmente para asegurar que se ha desextraído todo el metal que inicialmente se extrajo en la fase orgánica es necesario efectuar un balance de masa.

Algunos de los extractantes disponibles en el mercado para recuperar iones metálicos se muestran en la Figura 7.

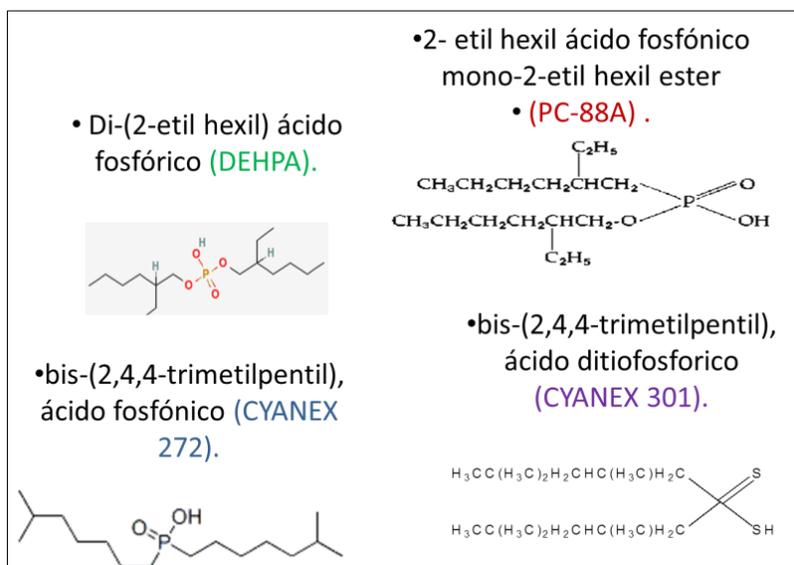


Figura 7. Extractantes comerciales comúnmente empleados para la extracción de iones metálicos.



Una alternativa al uso de los solventes orgánicos tradicionales actualmente empleados en extracción líquido – líquido, es el empleo de novedosos compuestos conocidos como “líquidos iónicos o solventes de diseño”, cuyas propiedades los hace candidatos ideales para ser empleados en la extracción y/o recuperación de metales pesados, y de esta manera contribuir a que se reduzca o elimine el uso y la generación de residuos tóxicos para la salud o el medio ambiente, debido a sus propiedades, entre las cuales destaca una baja presión de vapor.

RESULTADOS Y/O ANÁLISIS

En 1992 surgió la primera publicación de líquidos iónicos estables en agua y aire a temperatura ambiente. Desde entonces el número de publicaciones sobre la síntesis, propiedades y aplicaciones de los líquidos iónicos (LI's) ha ido en aumento (Regel-Rosocka, Nowak, & Wisniewski, 2012), tan sólo en el año 2005 surgieron más de un millar de artículos relativos a la síntesis, análisis y aplicaciones, los cuales se muestran en la Figura 8, (Smiglk, Meetlen, & Rogers, 2007), (Regel-Rosocka & Wisniewski, 2002).

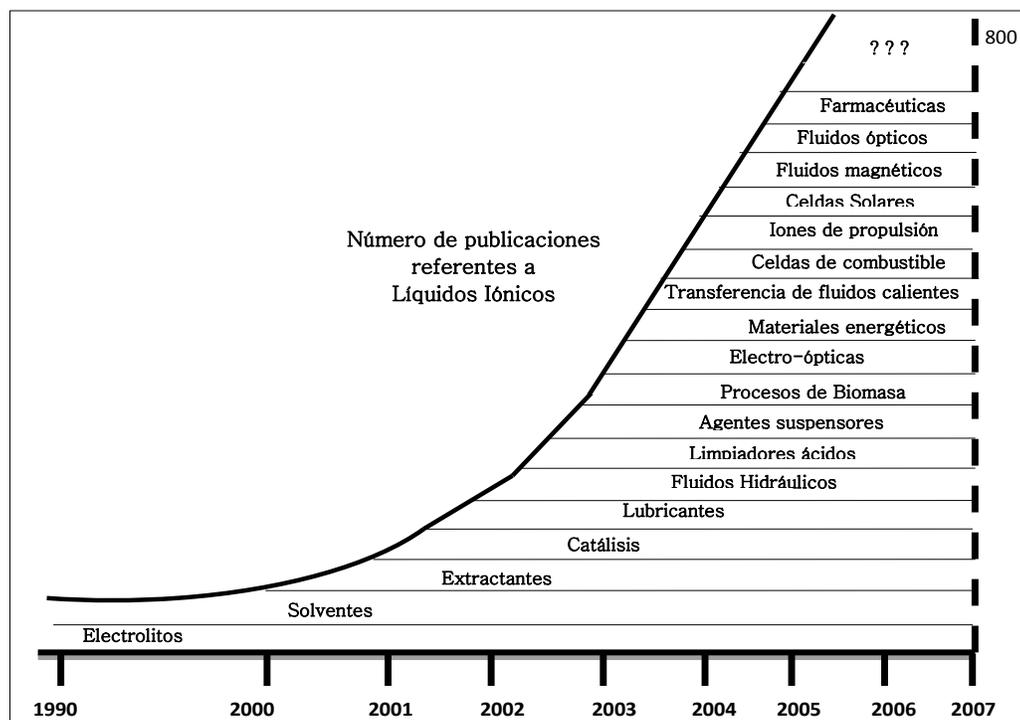


Figura 8. Publicaciones referentes a líquidos iónicos y áreas representativas de interés.

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos, así, como su elevado poder como solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible la sustitución de los tradicionales solventes orgánicos volátiles, esta característica hace que también sean conocidos como “solventes verdes” o “solventes de diseño” y cumplan con los objetivos de la química verde, la cual busca crear una química más limpia y más sostenible que no dañe el medio ambiente mediante el diseño de productos y procesos que reduzcan o eliminen el uso o la producción de sustancias peligrosas ofreciendo alternativas de mayor compatibilidad ambiental.



Los líquidos iónicos (LI's) son sales fundidas de bajo punto de fusión formados totalmente de iones, en las que el anión puede tener origen tanto orgánico, como inorgánico, contrario al catión que es de naturaleza orgánica, voluminoso y asimétrico, muchos de ellos son líquidos a temperatura ambiente (Sowmiah, Srinivasadesikan, & Tseng, 2009). Los cationes y aniones más comunes utilizados para la síntesis de líquidos iónicos se presentan en la Figura 9.

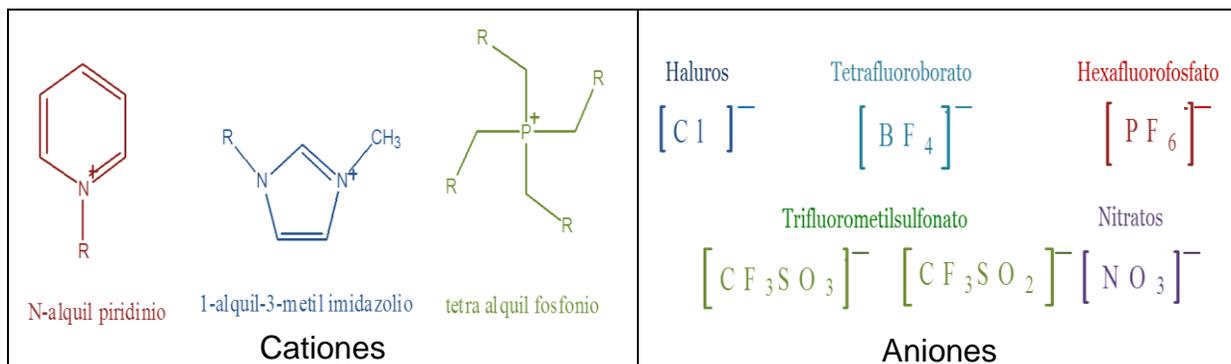


Figura 9. Cationes y Aniones utilizados para la síntesis de LI.

Estos nuevos solventes están siendo de gran interés al ser empleados como alternativas ecológicas reemplazando a los solventes orgánicos convencionales, ya que al comparar sus características fisicoquímicas con las de los solventes tradicionales, los líquidos iónicos presentan considerables ventajas (ver Tabla 3), todo esto gracias a las características de los iones que los constituyen ya que presentan grandes diferencias de tamaño y simetría repercutiendo de manera directa sobre algunas de sus propiedades físicas (Sowmiah, Srinivasadesikan, & Tseng, 2009). De hecho, este es un factor clave para llevar a cabo procesos de extracción exitosos, mediante la selección adecuada de la composición catiónica y aniónica del líquido iónico, ya que es posible diseñar un LI específico para cada ión metálico mediante la simple variación del anión o el catión, lo cual hace posible el diseño de procesos de extracción más eficientes (De los Rios, Hemández, & Lozano, 2010).

Tabla 3. Comparación de los líquidos iónicos con los solventes orgánicos tradicionales

Propiedad	Solvente Orgánico	Líquido Iónico
Número de solventes	>1,000	>1,000,000
Aplicación	Unifuncional	Multifuncional
Presión de Vapor	Obedecen la ecuación de Clausius-Clapeyron	Despreciable bajo condiciones normales
Flamabilidad	Flamables	Inflamables
Reciclables	Económicos	Verdes
Viscosidad/cP	0.2-100	22-40,000
Densidad/g cm ⁻³	0.6-1.7	0.8-3.3

La singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos y ha impulsado su estudio con el objetivo de explorar las posibilidades de aplicación de estos compuestos, dentro de las propiedades más importantes se encuentran (Zhang, Sun, He, & Zhang, 2006):



- Elevado poder de disolución: permitiendo ser utilizados en multitud de aplicaciones.
- La densidad, ya que la mayoría de estos compuestos cuentan con una densidad superior a la del agua.
- La viscosidad es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de operación como la agitación de la mezcla.
- Amplio intervalo de estabilidad térmica, muchos líquidos iónicos usados como disolventes son tan estables que el límite superior de temperatura no constituye ningún obstáculo para su empleo.
- El pH variable, de estos compuestos ya que podemos encontrar LI ácidos, neutros o básicos.
- La estabilidad química, ya que son compuestos no inflamables y químicamente inertes.

Por último la baja presión de vapor, esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales solventes orgánicos volátiles.

En este sentido, entre las aplicaciones de los LI como medios para la extracción líquido-líquido se puede mencionar el de Wei y col., quienes utilizaron el hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio [C₄min] [PF₆] como solvente para la extracción de iones metálicos como Cd(II), Pb(II), Hg(II), y Cu(II), usando ditizona como quelante para formar una especie neutra extraíble, la cual depende fuertemente del pH. Además, lograron llevar a cabo la separación de Cu (II) de los demás iones presentes en la fase acuosa, demostrando la potencial aplicación de los LI como sustitutos de los solventes orgánicos y su posterior reutilización (Wei, Yang, & Chen, 2003).

Los líquidos iónicos más utilizados son los derivados de iones imidazolio y piridinio, sin embargo, se ha reportado que las sales de fosfonio suelen ser más estables con el incremento de la temperatura por grandes periodos de tiempo, por otra parte, se ha reportado que la eficiencia de extracción de los líquidos iónicos de fosfonio disminuye al aumentar la hidrofobicidad del anión. Un ejemplo de este tipo de líquidos iónicos son cloruro de (trihexiltetradecil) fosfonio (Cyphos IL 101), trihexiltetradecilfosfonio bis trifluorometilsulfonilimida (Cyphos IL 109), los cuales son sales de fosfonio, y se muestra en la Figura 10.



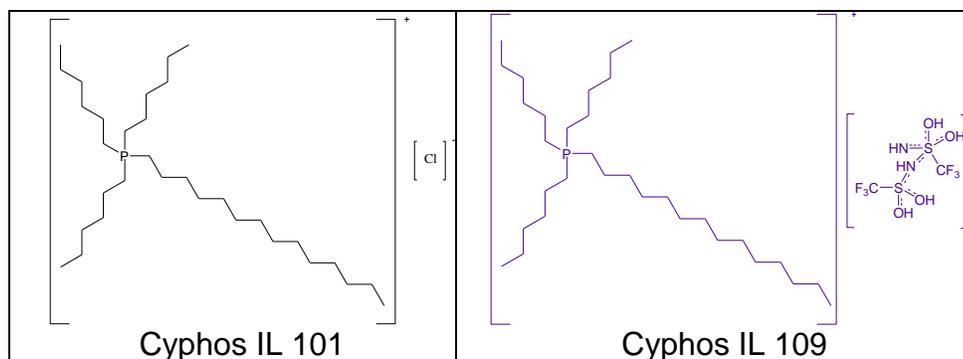


Figura 10. Estructura de los líquidos iónicos base fosfonio utilizados en la extracción de iones metálicos.

Uno de los trabajos más recientes del empleo de LI es el efectuado por Hernández L. y col (2013) quienes estudiaron el empleo del Cyphos 101 y 109 en la recuperación de Fe (III) y Zn (II), encontrado que el 109 presentaba mejores propiedades de extracción para ambos iones metálicos con un simple cambio de pH. En la Figura 11 se muestra los porcentajes de extracción de los iones metálicos, Zn(II) y Fe(III) obtenidos al emplear el líquido iónico Cyphos IL 109, en donde se puede observar una baja afinidad del extractante por el Zinc (II) en medio ácido sulfúrico y transferencia mínima, lo contrario ocurre con el Fe(III) ya que bajo las mismas condiciones de extracción es posible obtener el 90% de este ion metálico (Hernández., Hernández, Legorreta, & Avila, 2013).

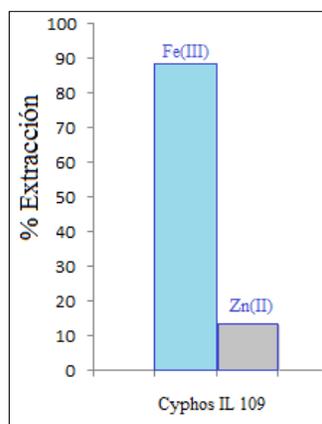


Figura 11. Extracción de iones metálicos empleando al líquido iónico Cyphos IL 109.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha podido constatar que esta nueva clase de solventes (LI) tienen propiedades que no poseen los solventes clásicos. Los líquidos iónicos y sus aplicaciones son un apasionante y emergente campo de investigación, ya que anteriormente los usos de estos fascinantes compuestos estaban limitados a la síntesis o reacciones químicas. Actualmente se ha diversificado su campo de acción, ya que es posible diseñar un líquido iónico específico para cada ion metálico mediante la simple variación del anión o el catión, lo cual hace posible el diseño de procesos de extracción más eficientes y respetuosos con el medio ambiente.





BIBLIOGRAFÍA

- Zhang, S., Sun, N., He, X., & Zhang, X. (2006). Physical Properties of Ionic Liquids: Database and Evaluation. *J. Phys. Chem.*, 35(4), 1475-1517.
- Dayrell Pereira, D., Ferreira Rocha, S. D., & Borges Mansur, M. (2007). Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid). *Science Direct*, 89-96.
- De los Rios, A., Hernández, F., & Lozano, L. (2010). Eliminación de iones metálicos de disoluciones acuosas por extracción con Líquidos Iónicos. *111 Jornadas de Introducción a la Investigación de la UPCT*, 29-31.
- Hernández, L., Carrillo, F., & Patiño, F. (2001). Estracción de Fe(II) y Ni(II) con membranas líquidas. *Revista de la sociedad química de México*, 45(1), 29-32.
- Hernández, L., Hernández, L., Legorreta, F., & Avila, M. (2013). Study of extraction of Zn (II) from ammoniacal media with ionic liquids. *Materials Science and Engineering*, 45, 1-4.
- Jadhav, U., & Hocheng, H. (2012). A review of recovery of metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 54, 159-168.
- Regel-Rosocka, M., & Wisniewski, M. (2002). Ionic Liquids in Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions. *Institute of Chemical Engineering and Technology*, 375-398.
- Regel-Rosocka, M., Nowak, L., & Wisniewski, M. (2012). Removal of zinc(II) and iron ions from chloride solutions with phosphonium ionic liquids. *Separation and Purification Technology* (97), 158-163.
- Ritcey, G. (2006). Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future. *Science and Technology* (11), 137-152.
- Rydberg, J., Musikas, J., & Choppin, G. (1992). *Principles and Practices of Solvent Extraction*.
- Smiglk, M., Meetlen, A., & Rogers, R. (2007). The Second Evolution of Ionic Liquids: From Solvents and Separations to Advanced from the Ionic Liquid Cookbook. *Acc. Chem. Res*(40), 1182-1192.
- Sowmiah, S., Srinivasadesikan, V., & Tseng, M. C. (2009). On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids. *Molecules*(14), 3780-3813.
- Wei, G., Yang, Z., & Chen, C. (2003). Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions. *Analytica Chimica Acta*(488), 183-192.





USO DE LA ENERGÍA DE LAS MICROONDAS EN LA EXTRACCIÓN DEL BITUMEN DE ROCAS SEDIMENTARIAS

Patricia Candelaria Montiel García, Mara Cassandra Quiroz Acuña, Kinardo Flores Castro, Enrique Cruz Chávez, José Cruz Escamilla Casas y Silvia Patricia Ambrosio Cruz

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Km 4.5 Carretera Pachuca - Tulancingo; Col. Carboneras C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

RESUMEN

El área de estudio de este trabajo se encuentra dentro de la sierra Madre Oriental en el estado de Coahuila, cerca del municipio de Viesca denominado Cañón “El Álamo”, esta área permite apreciar el afloramiento de la Formación La Casita correspondiente a rocas del Jurásico Superior. En el área de estudio se colectaron cinco muestras de calizas, el método utilizado para la extracción de la materia orgánica soluble (Bitumen) fue el de Extracción Asistida por Microondas (EAM), utilizando 3 g de muestra, 25 ml de Acetona-Diclorometano (1:1) en un tiempo de 30 min. En este trabajo de investigación se demostró que en el método EAM se obtuvo mayor cantidad de bitumen que por el método de extracción secuencial de reflujo continuo termorregulado, por otra parte nos permitió acortar tiempos de extracción sin perder información valiosa para la identificación e interpretación de la materia orgánica soluble a partir de biomarcadores utilizando la Cromatografía de Gases-Masas.

ABSTRACT

The study area of this work is located within the Sierra Madre Oriental in the state of Coahuila, near the town of Viesca cannon called “The Alamo”, this area to allow the outcrop of the Formation the Cottage corresponding to upper Jurassic Rocks. In the study area were collected five samples of limestone, the method used for the extraction of soluble organic matter (bitumen) was microwave assisted extraction (MAE), using 3 g sample, 25 ml of acetone-dichloromethane (1:1) in a time of 30 min. In this research showed that in the method MAE was obtained as much bitumen that by sequential extraction method continuous reflux thermo regulated, on the other hand allowed us to shorten extraction times without losing valuable information for identification and interpretation of soluble organic matter from biomarkers using Gas-Chromatography-Mass.

INTRODUCCIÓN

La geoquímica orgánica es una herramienta fundamental para la interpretación y transformación (diagénesis, catagénesis y metagénesis) de la Materia Orgánica Sedimentaria (MOS) compuesta principalmente por carbono e hidrógeno con cantidades menores de oxígeno, nitrógeno y azufre. La interpretación se realiza a través de biomarcadores, que son compuestos orgánicos que se encuentran preservados en rocas y sedimentos y permiten establecer los ambientes de depósito, grado de madurez y naturaleza del sedimento (Hedges y Keil 1995).





Las primeras investigaciones geológicas importantes de la región de Coahuila fueron realizadas por Kellum en 1932, quien diferenció las rocas Jurásicas, Cretácicas Marinas y los Conglomerados Terciarios continentales; también, evidenció algunas estructuras geológicas. Jones en 1938, estudió los sedimentos de la Plataforma de Coahuila en la sierra de La Peña, al norte de Viesca. En el mismo año Imlay midió una sección estratigráfica en los cañones del Álamo y San Pedro, al sur de Viesca, reconociendo las formaciones del Jurásico Superior y del Cretácico Inferior.

En la década de los setentas, Tardy estudió el sector transversal de Parras haciendo la distinción entre la Serie Párrense y la Coahuilense que corresponden a la cuenca del conjunto Cadena Alta-Altiplano Central y a la Plataforma de Coahuila respectivamente, de acuerdo con Tardy en 1971. Luego distinguió varias fases de deformación en el sector mencionado en 1973, después definió la Napa de Parras en 1975 y finalmente presentó un estudio geológico del sector transversal de Parras en 1980 (Tardy, 1980).

Dentro los estudios realizados de la Formación La Casita (Jurásico Superior) que aflora en el norte y noreste de México, se han llevado a cabo varias investigaciones con la finalidad de evaluar el potencial generador de hidrocarburos, como la realizada por López, *et al.* 2010, en donde se utilizó como método de extracción de la materia orgánica sedimentaria el método de extracción secuencial termoregulada, mostrando como resultados preliminares a los alcanos, en una serie homologa que va desde $n-C_{15}$ a $n-C_{35}$, incluyendo algunos isoprenoides y alcanos metilados. La presencia de los alcanos $n-C_{15}$ a $n-C_{19}$ está relacionada con la presencia de algas en el ambiente sedimentario y el dominio de los $n-C_{25}$ a $n-C_{29}$, sugiere el aporte de plantas superiores hacia la cuenca marina. Los alcanos metilados van desde C_{26} hasta C_{33} en la cadena principal que están asociados con cianobacterias, mientras que los isoprenoides Pristano (Pr) y Fitano (Ph) certifican la presencia de plantas superiores, fitoplancton y organismos fotoautotróficos, llegando a la conclusión que el predominio de los alcanos de cadena larga de 15 a 19 átomos de carbono, puede deberse a la degradación preferencial; interpretando así el ambiente de depósito como marino-marginal, específicamente relacionados con depósitos anóxicos, hipersalinos y carbonatados (López *et al.*, 2010).

Con este trabajo se pretende corroborar la información geológica y geoquímica del área, apoyados en la geoquímica orgánica para la identificación e interpretación de los compuestos orgánicos y biomarcadores que aporten información sobre el ambiente de depósito sugerido del sedimento en el cañón "El Álamo", Viesca, Coahuila y hacer una comparación de la cantidad de materia orgánica soluble (Bitumen) extraída utilizando el método de extracción asistida por microondas con respecto al método de extracción secuencial de reflujo continuo termoregulado, utilizada en trabajos previos; y demostrar por otro lado que la aplicación del método de Extracción Asistida por Microondas (EAM) permite acortar tiempos de extracción sin perder información valiosa para la identificación e interpretación de la materia orgánica soluble a partir de biomarcadores, de esta manera se busca aportar información sobre el ambiente de depósito que tienen las rocas del Jurásico Superior en México e implementar nuevas guías de exploración, así como entender los cambios que prevalecieron en el pasado.





METODOLOGÍA

La zona de estudio es denominada el cañón “El Álamo” en el municipio de Viesca, Coahuila y se encuentra ubicada en las coordenadas geográficas 25°20’N y 102°49’W. El muestreo se realizó retirando la roca afectada por intemperismo para obtener una muestra sana, esto fue quitando el material que presentaba una alteración en color hasta obtener material sin alteración, tomándose cinco muestras de caliza (VIE 23, 24, 25, 27 y 29). Las muestras se trituraron con apoyo de la pica y se dejaron secar a temperatura ambiente para eliminar cualquier humedad que pudieran tener, posteriormente se pulverizaron (10 min. aprox.) en un pulverizador modelo Pulverisette 2, marca Frisch, constituido por un mortero y un pistilo de ágata.

Se pesaron 3 g de muestra en los vasos de teflón, adicionándoles 25 ml de acetona-diclorometano (1:1) posteriormente se cerraron los vasos y se colocaron en el tornamesa del microondas modelo MARS 5, marca CEM, versión 049031 con las siguientes condiciones: potencia 1200 w, rampa 10:00 min, PSI 100, temperatura 110°C, tiempo de extracción 15 min y tiempo de enfriamiento 15 min.. Las muestras se dejaron enfriar y se filtraron, utilizando papel filtro Whatman 40, el cual previamente fue tratado en Hexano para evitar cualquier humedad en el sedimento.

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

Una vez corroborado que no quedara disolvente en los viales, éstos se pesaron para obtener el peso de la MO soluble en el sedimento. Los extractos obtenidos en los viales se analizaron mediante un Cromatógrafo de Gases, marca Hewlett Packard (HP) modelo 6890N con sistema de inyección splitless acoplado a un Espectrómetro de Masas marca HP modelo 5973N; las condiciones de operación del cromatógrafo fueron: columna de sílice fundida de 30 m largo x 0.25mm de diámetro, 0.25 mm de grosor; gas acarreador helio a un flujo de 1 ml/min; rampa de temperatura del horno T= 70°C/1 min, 10°C/min hasta 290°C y 290°C por 17 min; temperatura de Inyección 250°C y volumen inyectado 1.0 microlitro. Para la interpretación de los cromatogramas se utilizó el software HP-Chem, apoyándose de la base de datos Wiley138 con lo que fue posible identificar los compuestos orgánicos y biomarcadores presentes en los extractos.

RESULTADOS

Los pesos obtenidos de bitumen de las muestras de calizas mediante el método de extracción asistida por microondas (EAM) se presentan en la tabla 1.



Tabla 1. Peso del bitumen de muestras de caliza obtenido por EAM

MUESTRA	PESO DEL BITUMEN (g)
VIE 23	0.0017
VIE 24	0.0020
VIE 25	0.0007
VIE 27	0.0007
VIE 29	0.0013

En la tabla 2 se presentan los pesos del bitumen obtenido por el método de extracción secuencial de reflujo continuo termorregulado, publicados Fabián (2013) en donde se utilizaron: 150grs de muestra, 300 ml de diclorometano y 48 hrs. por muestra para la extracción del bitumen.

Tabla 2 Peso de materia orgánica soluble (bitumen), modificada de Fabián 2013.

MUESTRA	TIPO DE ROCA	PESO (g)
GR-01	Limolita	0.0006
GR-02	Arenisca	0.0006
GR-03	Limolita	0.0004
GR-10b	Limolita	0.0034
GR-14	Limolita	0.0014
GR-17	Limolita	0.0004
GR-20	Limolita	0.0004
GR-24b	Arenisca	0.0012
GR-26	Limolita	0.0002
GR-30	Limolita	0.0008

De acuerdo con los resultados publicados por Fabián 2013, se observa que de las 10 muestras solo una presenta un valor de 0.0034 g del bitumen y los demás valores son bajos.

De los resultados de las tablas anteriores, se puede apreciar que los pesos obtenidos de la materia orgánica soluble (bitumen) varían dependiendo del tipo de roca, sin embargo haciendo una comparación con los obtenidos por el método de extracción asistida por microondas, éste presenta valores significativos, los cuales nos indican que el método EAM tiene la gran ventaja de utilizar solo 3 g de muestra, 25 ml de solvente y un tiempo de 30 min., aunado a que se pueden extraer 14 muestras simultáneamente en el Horno de EAM.

Se considera que en éste método se reducen costos; tanto de tiempo de extracción, de solventes y de cantidad de muestra, como ya se menciono anteriormente, por lo que para la identificación del origen de la materia orgánica sedimentaria a partir de los alcanos lineales se recomienda el método de extracción asistida por microondas ampliamente.

Por otra parte en las cinco muestras analizadas por Cromatografía de Gases-Masa (CG-MS) se logró identificar en la materia orgánica sedimentaria a los alcanos lineales como compuestos orgánicos principales pero también se encontraron derivados de hidrocarburos aromáticos policíclicos como naftaleno, azuleno, antraceno y fenantreno además de aromáticos heterocíclicos derivados de furano y tiofeno como compuestos traza.





De los cromatogramas obtenidos del bitumen extraído por EAM, en la mayoría de los casos se obtuvieron alcanos de bajo peso molecular los cuales corresponden a $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ y $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, siguiendo hasta $n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$ como el alcano de cadena mas larga; en la mayoría con ausencia de $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ debido al enmascaramiento con otros compuestos como el Hahnfet y el 1,2-Benzenedicarboxylic acid, 3-nitro que pueden contaminación propia de la columna.

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

Muestra **VIE 23**: los alcanos encontrados fueron del $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ al $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$ y $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$ sin presentar $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ como se muestra en el figura 1.

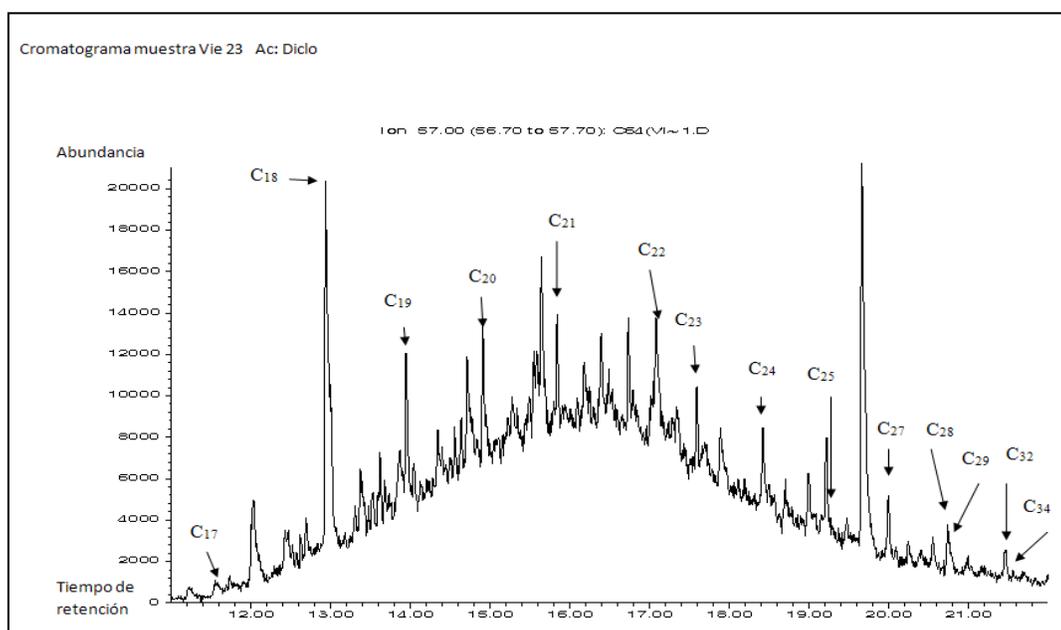


Figura 1. Cromatograma de la muestra VIE 23 extraída por EAM

Muestra **VIE 24**: los alcanos encontrados fueron del $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$ al $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$, $n\text{-C}_{32}\text{H}_{66}$, $n\text{-C}_{34}\text{H}_{70}$, $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ y $n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$ como se muestra en el figura 2.

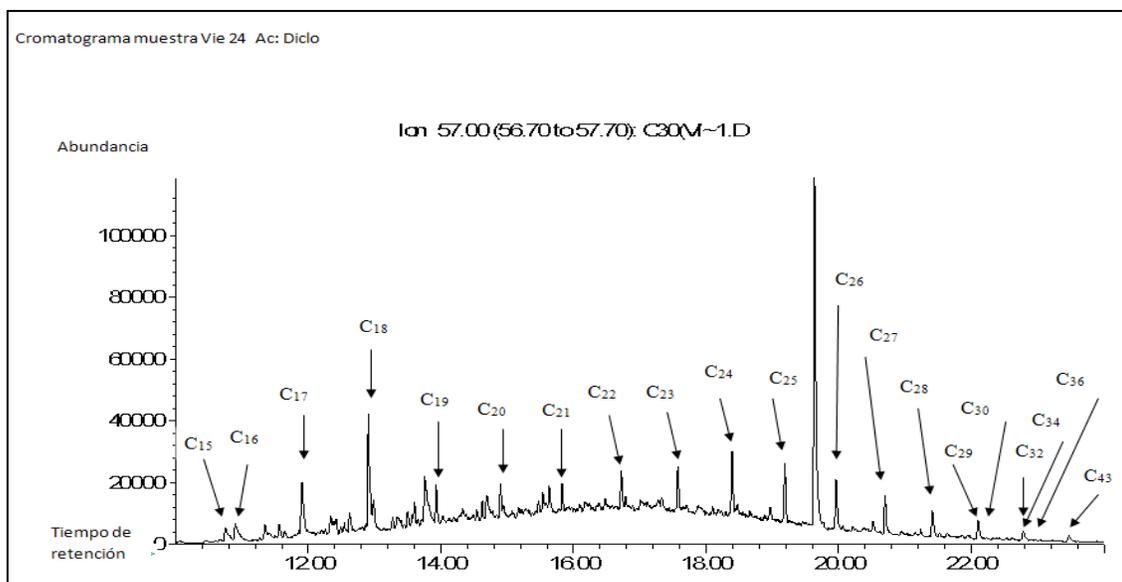


Figura 2. Cromatograma de la muestra VIE 24 extraída por EAM

Muestra **VIE 25**: los alcanos encontrados fueron del $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ al $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$, $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ y $n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$ sin presentar $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ y $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ como se muestra en el figura 3.

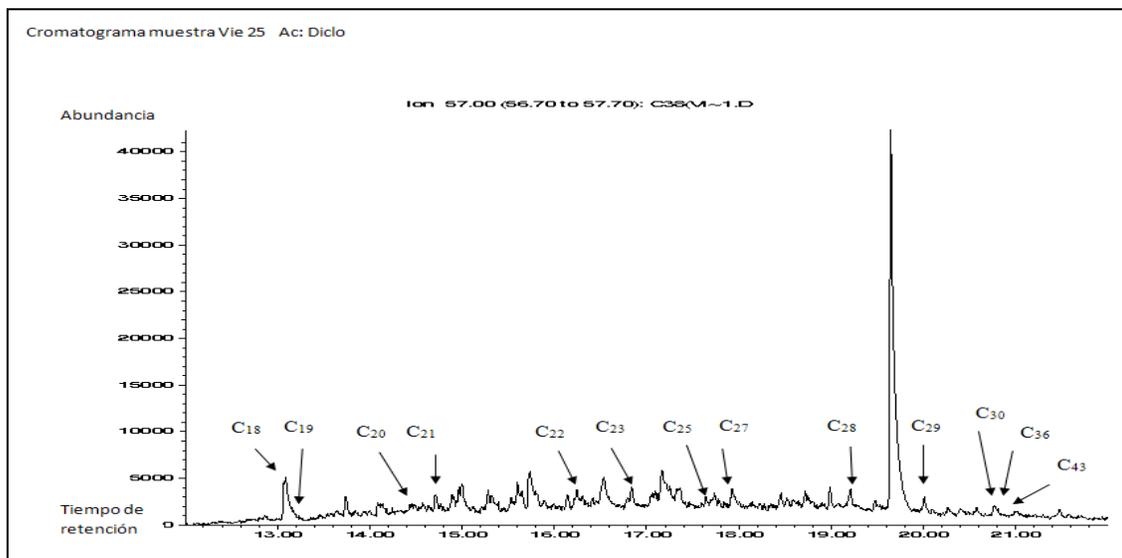


Figura 3. Cromatograma de la muestra VIE 25 extraída por EAM

Muestra **VIE 27**: los alcanos encontrados fueron del $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$ al $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$, $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ y $n\text{-C}_{36}\text{H}_{74}$ sin presentar $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ y $n\text{-C}_{26}\text{H}_{54}$ como se muestra en el figura 4.

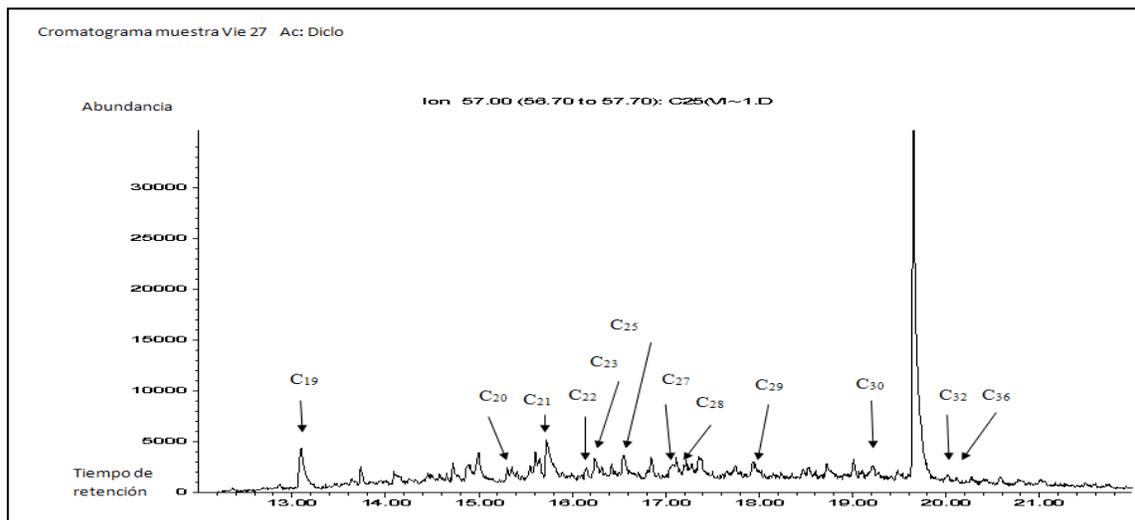


Figura 4. Cromatograma de la muestra VIE 27 extraída por EAM

Muestra **VIE 29**: los alcanos encontrados fueron del $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ al $n\text{-C}_{30}\text{H}_{62}$ sin presentar $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$, $n\text{-C}_{26}$ y $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$ como se muestra en el figura 5.

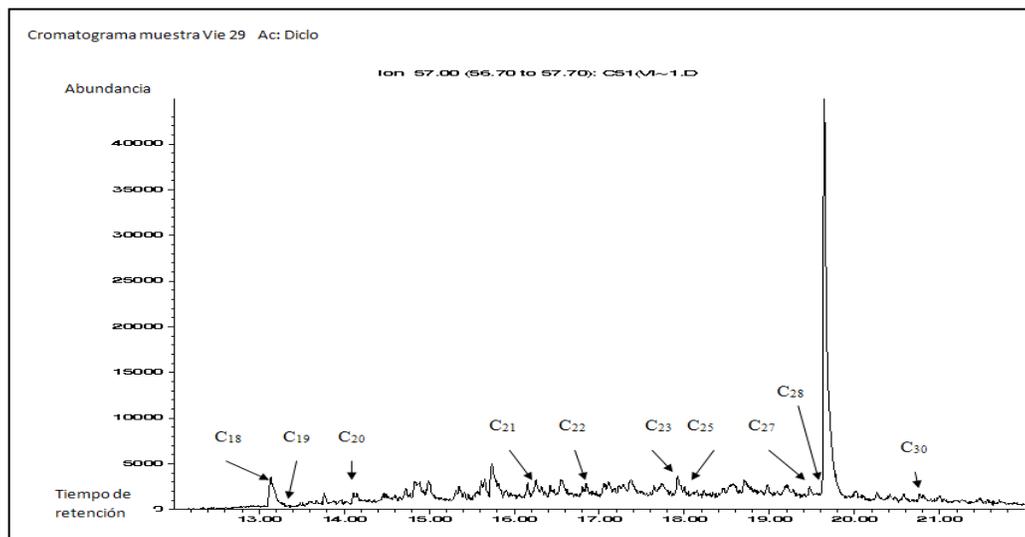


Figura 5. Cromatograma de la muestra VIE 29 extraída por EAM

Con respecto a los cromatogramas presentados se pudo apreciar que solo en la muestra VIE 24 se identificó a alcanos de cadena corta a partir del $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, por lo que nos indica que los alcanos más pequeños no se alcanzan a separar utilizando la mezcla Acetona-Diclorometano, pero permite ver alcanos de cadena más larga como $n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$. Sin embargo de acuerdo a Pastoret *et al.*, (2001), la ausencia de n -alcanos de bajo número de átomos de carbono puede deberse a su eventual evaporación, disolución o biodegradación.

Los alcanos lineales son indicadores del origen de la materia orgánica sedimentaria de acuerdo con varios autores como Tissot, Welte, Maldowan, entre otros (tabla 3), mientras por



otro lado los n-alcános más utilizados como marcadores de la materia orgánica de origen marino, fuente y dominancia según Saliot (1981) se muestran en la tabla 4 y el ambiente de depósito en la tabla 5.

Tabla 3. Alcanos lineales y su significado ambiental. Modificado de (Hunt, 1996; Peters y Maldowan, 1993)

COMPUESTOS	ORIGEN
$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$	Indican la presencia de algas sugiriendo un ambiente lacustre y/o marino
$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	Característico de algas en ambiente lacustre
$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	Plantas continentales

Tabla 4. Alcanos más utilizados como marcadores de MOS de origen marino (Saliot, 1981).

FUENTE DE HIDROCARBUROS	DOMINANCIA DE ALCANO INDIVIDUAL
Fitoplancton	$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$
Algas bentónicas y pelágicas	Rojas (Rhodophyta): $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ Cafés (Phaeophyceae): $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$
Bacterias	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$

Tabla 5 Ambientes de depósito que se sugieren. Modificado de Hunt, 1996; Gelpi *et al* 1970; Moldowan *et al* 1985; Tissot y Welte 1984.

ALCANOS PRINCIPALES	AMBIENTES QUE SUGIEREN	ALCANOS PRINCIPALES	AMBIENTES QUE SUGIEREN
$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$, $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$, $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	Lacustre-Continental (presencia de algas cafés, rojas y bacterias)	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$, $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$	Lacustre-Continental
$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	Continental	$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$	Continental
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$, $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	Lacustre-Continental (presencia de algas rojas)	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$	Lacustre
$n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	Lacustre-Continental	$\text{C}_{23}\text{H}_{48}$, $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$	Lacustre-Continental
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$, $n\text{-C}_{23}\text{H}_{48}$, $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	Lacustre-Continental (presencia de bacterias)	$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ - $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$	Lacustre/Marino (presencia de algas rojas y bacterias)
$n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$, $n\text{-C}_{27}\text{H}_{56}$, $n\text{-C}_{29}\text{H}_{60}$, $n\text{-C}_{31}\text{H}_{64}$	Lacustre/Marino continental	$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$, $n\text{-C}_{19}\text{H}_{40}$	Lacustre/Marino (presencia de algas cafés y bacterias).

De acuerdo con las tablas anteriores se puede decir que el ambiente de depósito que sugieren con respecto a los datos obtenidos se cree que tienen un origen lacustre-marino, debido a las algas rojas, cafés y a las bacterias presentes en las muestras.





CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos podemos llegar a las siguientes conclusiones de este trabajo de investigación:

Con respecto al método de extracción del bitumen haciendo una comparación con el método de extracción secuencial de reflujo continuo termostático, se considera que el método de extracción asistida por microondas (EAM) permite tener altos contenidos de bitumen extraído y se tiene la ventaja de que en este método reducimos costos tanto de tiempo de extracción, de disolventes y de cantidad de muestra, por lo que para la identificación del origen de la materia orgánica sedimentaria a partir de los alcanos lineales se recomienda el método de extracción asistida por microondas ampliamente.

Con respecto a la identificación de alcanos lineales utilizando la Cromatografía de Gases-Masas, permitió la identificación de alcanos de cadena larga ($n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$); más no es así con los alcanos de cadena corta por debajo de $n\text{-C}_{18}\text{H}_{38}$ debido a la polaridad que presenta el disolvente. Los cromatogramas obtenidos presentan picos de identificación altos por lo que se muestra la eficacia del disolvente.

El ambiente de depósito que sugieren con respecto a los datos obtenidos se cree que tienen un origen lacustre-marino debido a las algas rojas, cafés y a las bacterias presentes en las muestras que se interpretan por la presencia de los alcanos $n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$ al $n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$.

BIBLIOGRAFÍA

- Fabián, M. (2013). Caracterización geoquímica de la formación la casita (jurásico superior) en el afloramiento "El Granero", municipio de Aldama, Chihuahua, México. Tesis de Licenciatura, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. p 64.
- Gelpi, E., Schneider, H., Mann, J. y Oro, J. (1970). Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae. *Phytochem*, v.9, pp. 603-612.
- Hedge, J. I. and Keil R. G. (1995). Sedimentary organic matter preservation an assessment and speculative. *Marine Chemistry*, v. 492-493, p.81-115.
- Hunt, J. M. (1996). *Petroleum Geochemistry and Geology*. Freeman Publisher, 2nd Edition, 743 pp.
- Kellum, L. (1932). Reconnaissance studies in the Sierra de Jimulco, México: *Geological Society of America Bulletin*, v. 43, p. 541-564.
- López, E., Flores, K., Ángeles, C., Esquivel, C., Montiel, P., Durán, J., Velasco, F., Chávez, G., Leyva, C. y Ortiz, J. (2010). Geoquímica orgánica de la formación la Casita en el afloramiento de Viesca, Coahuila: Implicaciones paleoambientales. *Actas INAGEQ*, 16, p 66-71.
- López, V. and Young, R. (1994). Microwave-Assisted Extraction of Organic compounds from standard Reference Soils and Sediments. *Anal. Chem.* 66. pp 1097-1106.



Moldowan, J. M., Seifert, W.K. and Gallegos, E. J. (1985). Relationship between petroleum composition and depositional environment of petroleum source rocks. American Association of petroleum geologists bulletin, v. 69, pp. 1255-1268.

Pastor, D., Sánchez, J., Porte, C. and Albaijes, J. (2001). The Aegean sea oil spill on the Galicia Coast (NW Spain). I. Distribution and fate on the crude oil and combustion products in subtidal sediments. Mar. Pollut. Bull., v.42, p 895-904.

Saliot, A. (1981). Natural hydrocarbons in sea water. In: Dursma E.K. & Dawson R. (Eds) Organic Chemistry. Elsevier, Amsterdam, 374p.

Tardy, M. (1980). La Transversal de Guatemala y la sierra Madre de México. En Aubouin, J., Brousse, R., y Lehman, J.P. Tratado de geología, tomo III, Tectonica y tectonofisica y morfología. David Serrat, trad. Barcelona, España, Editorial Omega, p. 117-182.

Tissot, B.P. and Welte, D. H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence. Springer-Verlag, New York.





MODELO DE SUSCEPTIBILIDAD DEL PELIGRO DE EROSIÓN COSTERA

Alejandro Francisco Barrientos Reyna, Victor Arturo Minjares Rivera, José Luís Mendieta Flores, Jesús Alfonso Soto Ruíz y Zoraya Vázquez Ostos

Departamento de Geología, Instituto Nacional de Estadística y Geografía

RESUMEN

La zona costera es una región de muy alta productividad biológica, presenta gran diversidad de ecosistemas, donde se albergan abundantes y diversas especies y se desarrollan muchas actividades económicas. En México, 17 estados presentan costa y el 15% de la población total del país vive en zonas costeras. En el 2011, el INEGI realizó el inventario de fenómenos geológicos, incluyendo erosión costera, en el que se ubicaron puntos donde se ha reportado pérdida de playa; tomando como insumos, trabajos académicos, artículos o notas periodísticas. A partir del 2012, se trabaja en el mapa de susceptibilidad de erosión costera, que pretende dar cubrimiento nacional a escala 1:250 000 del fenómeno; para lograrlo se utilizan principalmente dos técnicas: La fotointerpretación de ortofotos y el tratamiento digital de imágenes satelitales. La finalidad del proyecto es que éste sea de utilidad, tanto a investigadores en ciencias ambientales y terrestres, como a las distintas instancias de gobierno que toman decisiones en cuanto al manejo costero.

ABSTRACT

The coastal zone is a region of high biological productivity, presents a great diversity of ecosystems, home to abundant and diverse species and develop many economic activities. In Mexico, 17 states have coastline and 15% of the total population lives in coastal areas. In 2011 INEGI carried out an inventory of geological phenomena, including coastal erosion; which ranked points where it has been reported beach loss, either by academic papers, articles or journalistic notes. Since 2012 it's been working in the susceptibility map of coastal erosion, which aims to give national coverage at 1:250 000 scale of the phenomenon; to achieve this are mainly used two techniques: Photo interpretation of orthophotos and digital processing of satellite images. The purpose of the project is to be useful to both environmental and land science researchers and various government instances that make decisions about coastal management.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, en muchas regiones alrededor del mundo, los efectos naturales y antropogénicos, como el calentamiento global y el descontrolado desarrollo de infraestructura costera, han generado cambios importantes en la dinámica litoral.

Las consecuencias al modificarse el transporte de sedimentos que mantienen las playas estables, ocasionan la pérdida de playa, que en muchos casos es muy difícil de recuperar.

La zona costera es un medio altamente dinámico donde se desarrollan gran cantidad de procesos físicos, tales como el régimen de mareas, elevación del nivel del mar, subsidencia terrestre, y erosión-sedimentación. Estos procesos juegan un papel importante en los cambios de la línea de costa y la evolución del paisaje costero (Lipakis *et al.*, 2007).





Actualmente México es uno de los países con los ecosistemas marinos más frágiles y vulnerables ante los impactos de los fenómenos naturales y de origen antropogénico, entre ellos el cambio climático.

El desarrollo acelerado de las actividades económicas ha propiciado un crecimiento desordenado en la zona costera y zonas urbanas de la costa. La erosión en las costas de México es el resultado de una combinación entre causas de la naturaleza y agentes inducidos por el hombre. El control de avenidas y retención de sedimentos por las presas de los ríos, principales suministradores de material terrígeno a las playas, causan desequilibrio de los sistemas costeros así como la construcción de hoteles inmediatos a la playa, destruyen la duna y reducen el material disponible para ser movido por el oleaje lo que causa procesos erosivos en situaciones extraordinarias.

En México no se ha publicado un mapa a nivel nacional que registre el desarrollo de este fenómeno, así como un registro con un enfoque geológico que dé cuenta de la ubicación geográfica, condiciones, características y entorno del fenómeno así como las zonas de influencia que han afectado a la población, a sus bienes y a la infraestructura, relacionadas con las políticas actuales de construcción y aprovechamiento de la zona costera. Por ello, el Departamento de Geología de la Dirección General de Geografía y Medio Ambiente, del Instituto Nacional de Estadística y Geografía, consideró dentro de su programa de trabajo, elaborar el mapa Nacional de Susceptibilidad del Peligro de Erosión Costera a escala 1:250 000.

Por lo anterior, el INEGI tiene como objetivo obtener un mapa de susceptibilidad de Erosión Costera en la cartografía nacional de la República Mexicana, y de un texto explicativo sobre el fenómeno. Todo ello, como resultado de un levantamiento de datos en campo, análisis de información y de materiales, así como procedimientos geomáticos para generar un Conjunto Nacional de Puntos de Susceptibilidad de Peligro de Erosión Costera, y sistematizarlos a través de una Base de Datos de información alfanumérica de fácil acceso y consulta para los usuarios, que permita la generación de estadísticas, indicadores y estimaciones sobre las repercusiones del fenómeno.

METODOLOGÍA

Se llevan a cabo una serie de pasos para conformar el modelo de susceptibilidad del peligro de erosión costera, en primer lugar recopila la información que servirá para el análisis de dicho fenómeno.

Los insumos enlistados a continuación son fundamentales para el análisis, la mayoría de ellos son básicamente la cartografía de INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía) y el uso de internet.

- ✓ Base Topográfica escala 1:250 000 Serie III (Continuo Nacional).
- ✓ Conjuntos de datos vectoriales topográficos escala 1:50 000 Serie II.
- ✓ Cartas impresas en formato digital escala 1:50 000 SI.
- ✓ Conjuntos de datos vectoriales topográficos escala 1:20 000
- ✓ Catalogo Único de Claves de Entidades Federativas, Municipios y Localidades de INEGI
- ✓ Continuo Nacional Geológico escala 1:250 000 Serie I





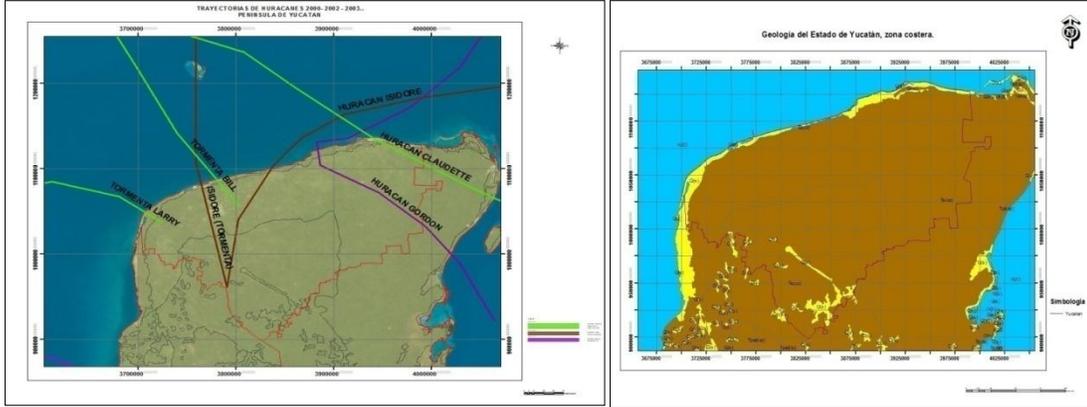
- ✓ Continuo Nacional Geológico INEGI-SGM escala 1:250 000.
- ✓ Datos de fenómenos meteorológicos (huracanes), NOAA
- ✓ Datos de régimen de mareas.
- ✓ Conjunto Nacional de datos Climatológicos escala 1: 1 000 000
- ✓ Conjunto Nacional de datos de Uso del Suelo y Vegetación escala 1:250 000 Serie IV
- ✓ Conjunto de Datos Batimétricos
- ✓ Insumos raster Ortofotos digitales, imágenes satelitales, fotografías aéreas ortorectificadas. (Series históricas)
- ✓ Inventario de fenómenos geológicos capa erosión costera.
- ✓ Conjunto Nacional de datos Hidrológico de aguas superficiales y subterráneas escala 1:250 000
- ✓ Google Earth

Todo el material es proporcionado por el área central a través del Departamento de Geología, esta información se Verifica que todos los conjunto de datos estén completos y se desplieguen correctamente. La información digital deberá ser compatible con la escala 1:250 000 y proyección correspondiente, independientemente de la fuente que proceda. Los datos que se utilizarán en el proceso están referenciados con la proyección Universal Transversa de Mercator (UTM) y el Datum ITRF92.

Una vez recopilado el material de informes técnicos de Protección Civil, trabajos y artículos de investigación, prensa, internet y otros, así como Imágenes de satélite Landsat, Spot, ortofotos y cartografía.

Con base en los insumos de información documental y de conjuntos vectoriales, se realizará un análisis bibliográfico, cartográfico y cibergráfico, para definir el marco teórico y generar mapas temáticos, que a su vez servirá de referencia en la investigación del fenómeno en el área de estudio.

En el marco teórico se realiza un reconocimiento general del área de estudio a nivel bibliográfico considerando geología, fisiografía, estratigrafía, etcétera; eventos meteorológicos históricos como huracanes, tormentas y sus trayectorias, y las épocas de ocurrencia. También cualquier evento de peligro y riesgo, interpretación de eventos erosivos de la zona, etcétera. Lo anterior desde el punto de vista de cada autor, destacando diferencias y coincidencias que nos proporcionen elementos de juicio sobre el fenómeno.



Mapas 1 y 2. Mapas de apoyo para el marco teórico (Trayectoria de huracanes y Geología del estado de Yucatán).

Para la aplicación del sistema de información geográfica para la detección del fenómeno se utilizan archivos raster y archivos vectoriales; los primeros ortofotos e imágenes de satélite que se utilizarán para la obtención de la capa de erosión; ya que éstos constituyen la imagen fiel sobre la cual se realiza la vectorización de líneas. La selección de ortofotos y/o imágenes satelitales debe ser bajo los siguientes criterios:

- a) Diferencia en tiempo de alrededor de 10 años entre las imágenes, libre de nubosidad en la franja costera.
- b) Si son imágenes de satélite, se debe procurar que coincidan de manera aproximada con el régimen de mareas a la hora de la toma.

Los archivos vectoriales son la información básica y temática, fuente de apoyo para la detección de áreas costeras erosionadas; éstas permitirán identificar con mayor precisión las áreas afectadas, así como la extrapolación de información en zonas de condiciones similares mediante el análisis integral de los datos sobre puestos y combinación de imágenes.

Tabla 1. Archivos vectoriales a utilizar en el análisis de la información.

Conjuntos Geológicos.	Conjuntos Topográficos Serie II, escala 1:250 000 (1996-1997).	Conjuntos de Uso del Suelo, escala 1:250 000, Serie IV.	Datos de Climas.	Conjuntos Fisiográficos.
-----------------------	--	---	------------------	--------------------------

Contando con esos archivos se realizan los análisis pertinentes de la zona para determinar los sitios más vulnerables al fenómeno de acuerdo a los siguientes procesos:



Análisis morfológico

El especialista identificará y delimitará todas las áreas que manifiesten cambio en la morfología en la franja costera, comparando las cartas topográficas, utilizando la línea costera representada en la cartografía escala 1:50 000 Serie I y Serie II del INEGI localizando las zonas donde la diferencia entre las dos sea significativa.

Fotointerpretación de erosión costera

El especialista identificará y delimitará todas las áreas que manifiesten la erosión de las costas, las cuales son detectables mediante la comparación de series temporales de ortofotos y/o en la imagen de satélite.

Se comparan ambas líneas y se localizan las zonas donde la diferencia entre las dos sea significativa para crear un archivo vectorial de polígonos y trazar uno sobre la zona afectada y calcular el área utilizando el comando "calculate geometry" del ArcMap.

Por último se calcula la tasa de erosión:

$$\text{Tasa anual} = (\text{Área erosión} - \text{Área acreción}) / (\text{Año 2} - \text{Año 1})$$

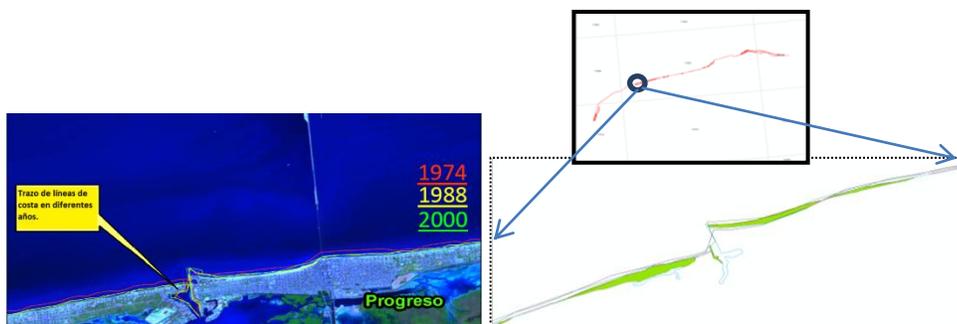


Imagen 1. Trazo de líneas para la fotointerpretación de la Erosión Costera

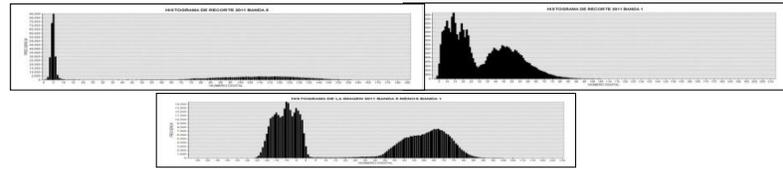
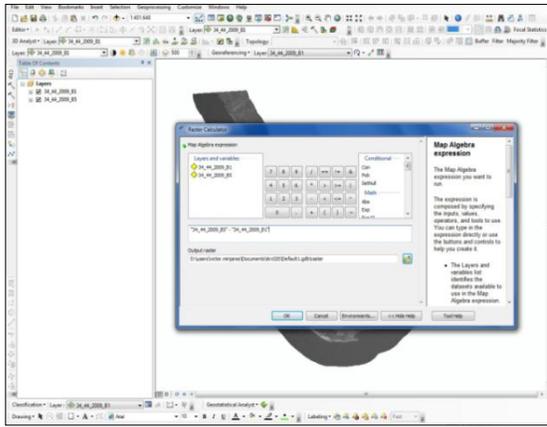
Obtención de las líneas de costa y extracción de los polígonos de erosión costera de forma semi-automática

El especialista identificará y delimitará todas las áreas que manifiesten la erosión de las costas, las cuales son detectables mediante el tratamiento digital de series temporales de imagen de satélite, obteniendo imágenes con las bandas del espectro azul, verde e infrarrojo medio.

Se realiza la resta de la banda del azul o verde a la del infrarrojo medio para las diferentes fechas.

Se calcula La tasa de erosión:

$$\text{Tasa anual} = (\text{Área erosión} - \text{Área acreción}) / (\text{Año 2} - \text{Año 1})$$



Figuras 2 y 3. Resta de bandas y cálculo del valor umbral

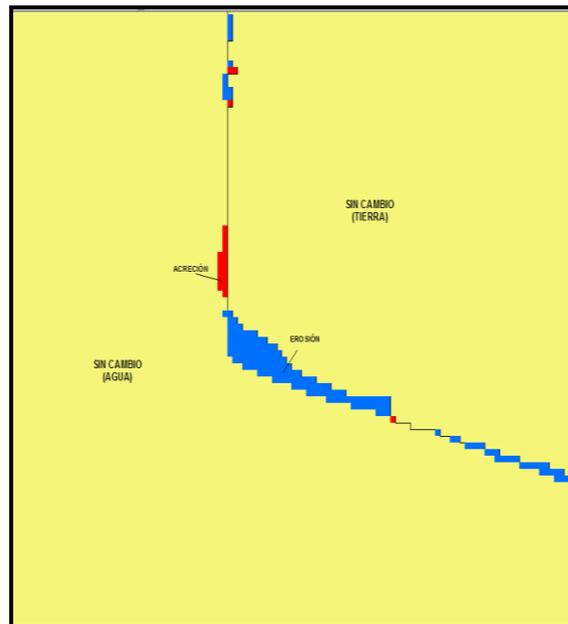


Figura 4. Resultado grafico después de aplicar simbología.

Una vez obtenidos los polígonos que representan erosión, se realiza una selección de los sitios con mayor área para realizar la inspección de campo.

Se preparan los insumos de campo, tanto cartográficos como el equipo a utilizar en la verificación.



Tabla 2. Insumos y equipo a utilizar en campo.

INSUMOS DE CAMPO	EQUIPO DE CAMPO
-Impresión de insumos cartográficos e imágenes del área.	✓ GPS.
✓ Carta topográfica escala 1:250 000	✓ Estadales graduados.
✓ Carta topográfica escala 1:50 000	✓ Brújula Brunton.
✓ Ortofotos escala 1:20 000	✓ Báscula de 5 kg.
✓ Imágenes Multiespectrales	✓ Bolsas de plásticos.
✓ Espaciomapas a escalas de acuerdo a los requerimientos de campo.	✓ Bolsas de microporo.
-Impresión de cédulas de campo.	✓ Papel secante.
	✓ Cámara fotográfica.
	✓ Cinta topográfica de 30 metros.
	✓ Pilas recargables (para cámara y GPS)
	✓ Marcadores y plumones.
	✓ Libreta de campo.
	✓ Ácido Clorhídrico al 10%

De acuerdo a la selección de los sitios en el análisis de imágenes se recopilan datos importantes en las áreas que presentan erosión.

Tabla 3. Información a recabar en campo.

Toma de datos de localización.	Datos de Entidad Federativa, Localidad, Topónimo, etc.
Obtención de datos descriptivos del sitio.	Vegetación presente en el lugar, infraestructura costera, granulometría, rasgos geológicos, geomorfología costera, etc.
Levantamiento del perfil de playa con método Emery.	Método que, por medio de estadales graduados, se obtiene la diferencia de pendiente de la playa.
Transecto de la línea de costa tomando coordenadas con navegador GPS.	Tomar dato cada 100mts. por la línea de costa.
Muestreo de arenas.	Se toma una muestra (de 1kg. Aproximadamente) del frente de playa y de la primera berma.
Captura de imágenes fotográficas.	Imágenes más representativas del sitio.

Una vez obtenida toda la información de campo se realiza el análisis de la misma en gabinete, se llenan de manera digital las cédulas utilizadas en la verificación, se grafican los perfiles de playa en el ArcMap del software ArcGIS 10.1 con los datos obtenidos del método Emery y por último se envían las muestras de arena al laboratorio de petrografía de las oficinas centrales del INEGI que dan resultados de granulometría.



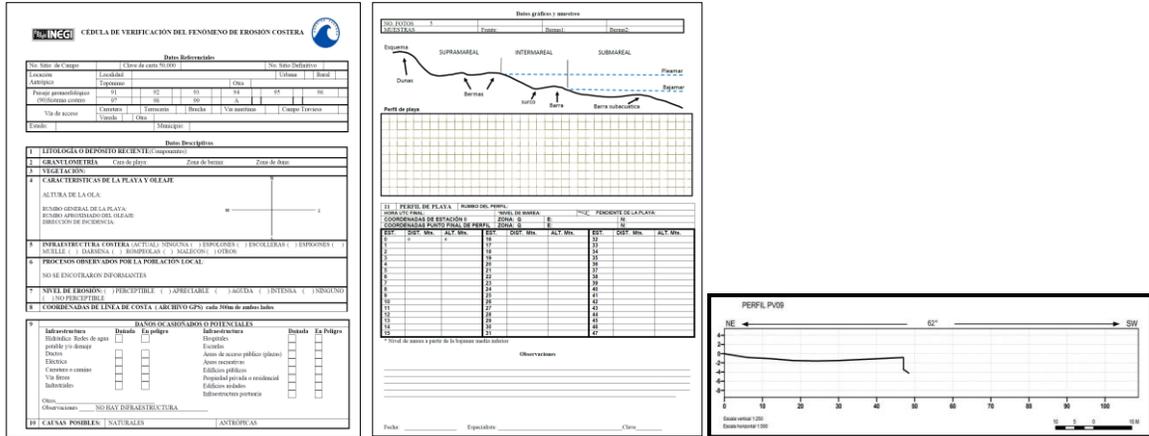
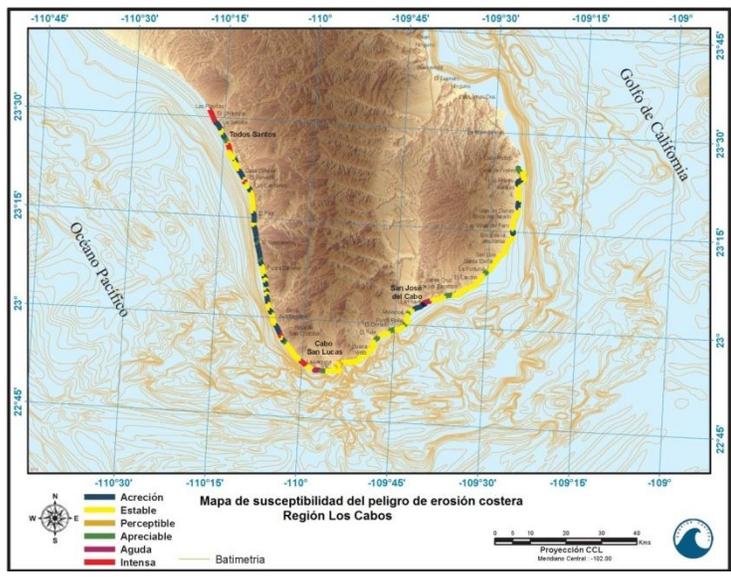


Imagen 5. Cédulas de campo, perfiles de playa y resultados de laboratorio.

Ya integrada y analizada la información, tanto de gabinete como de campo se genera el archivo shape final, que será el mapa que se presentará con la información de la susceptibilidad del peligro de Erosión Costera del área de estudio con su tabla de atributos bien estructurada, donde se podrán consultar datos concretos y simples del fenómeno.



Mapa 5. Mapa de susceptibilidad del peligro de erosión costera

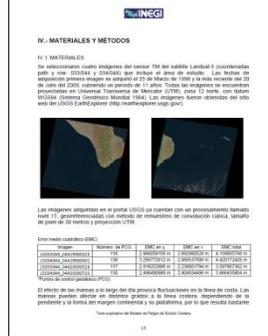
Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales





Por otro lado, también se realiza un **TEXTO EXPLICATIVO** del área de estudio el cual se elaborara de acuerdo a los lineamientos sugeridos y con los puntos siguientes:

Tabla 4. Formato del texto explicativo a generar.

<p style="text-align: center;">PORTADA</p> <p style="text-align: center;">CONTENIDO</p> <p>I.-INTRODUCCIÓN</p> <p style="padding-left: 20px;">I.1.- OBJETIVO</p> <p style="padding-left: 20px;">I.1.- JUSTIFICACIÓN</p> <p style="padding-left: 20px;">I.3.- DEFINICIÓN</p> <p style="padding-left: 20px;">I.4.- FUNDAMENTOS</p> <p>II.- LOCALIZACIÓN Y EXTENSIÓN DEL ÁREA</p> <p>III.- MARCO TEORICO</p> <p style="padding-left: 20px;">III.1.-GEOMORFOLOGÍA COSTERA</p> <p style="padding-left: 20px;">III.2.-INFRAESTRUCTURA COSTERA</p> <p style="padding-left: 20px;">III.3.-LITOLOGÍA</p> <p style="padding-left: 20px;">III.4.-HIDROGRAFÍA</p> <p style="padding-left: 20px;">III.5.- CLIMA Y HURACANES</p> <p style="padding-left: 20px;">III.6.- OCEANOGRAFÍA</p> <p>IV.- MATERIALES Y MÉTODOS</p> <p style="padding-left: 20px;">IV.1.MATERIALES</p> <p style="padding-left: 20px;">IV.2.MÉTODO</p> <p>V.-CRITERIOS PARA ESCALA DE NIVELES DE SUSCEPTIBILIDAD</p> <p style="padding-left: 20px;">V.1.-DESCRIPCIÓN DE NIVELES DE EROSIÓN COSTERA CUANTITATIVO Y CUALITATIVO.</p> <p style="padding-left: 20px;">V.2.-INTEGRACIÓN DE LOS PERFILES GENERADOS EN LOS SITIOS DE INFORMACIÓN</p> <p>VI.-MAPA DE SUSCEPTIBILIDAD DEL PELIGRO DE EROSIÓN COSTERA</p> <p>VII.- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</p> <p>VIII.- BIBLIOGRAFÍA</p> <p>IX.- ANEXOS</p> <p>X.- GLOSARIO</p>	<div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div>
--	--

Una vez integrada toda esta información se envía a al departamento de Geología de Oficinas Centrales del INEGI para su validación tanto geológica como geomática.





Por último se generan los Metadatos de acuerdo al SICAM (Sistema de captura de Metadatos) del Instituto Nacional de Estadística y Geografía.

RESULTADOS Y/O ANÁLISIS

De acuerdo a la metodología, se ha levantado información para 3 estados de la república; Yucatán, Campeche y Tabasco, así como la porción sur de la península de Baja California.

Para las costas de Yucatán se realizó el análisis de gabinete previo al levantamiento de información de campo, en este caso fotointerpretación y tratamiento digital de imágenes de satélite. Se verificaron un total de 35 sitios a lo largo del litoral yucateco obteniendo 68 muestras, 34 de berma y 34 de frente de playa. A la fecha ya se cuenta con su texto explicativo, shape final y resultados de laboratorio, los cuales se incluyen en el mapa final.

Para la porción sur de la Península de Baja California, que abarco de Cabo Pulmo a Todos Santos, se levanto información en 24 sitios con un total de 30 muestras de arena, 24 de berma y 6 de frente de playa coincidiendo en sitios de erosión en un 70% con el tratamiento digital de imágenes Landsat. Para esta zona de estudio ya se cuenta con el mapa final y su respectivo texto explicativo.

Para el caso de Campeche se realizaron el análisis geomorfológico, la fotointrepretación y el tratamiento digital de imágenes de satélite; se identificaron 30 sitios a lo largo del litoral campechano coincidiendo en zonas erosionadas en un 90% con lo analizado en gabinete. Se tomaron 54 muestras de arena; 27 de berma y 27 de frente de playa.

Para Tabasco, se realizo todo el análisis de gabinete y en campo se levanto información en 21 sitios de los cuales, en todos se levanto perfil y se obtuvieron 40 muestras de arena; 20 de frente de playas y 20 de la primera berma. El tratamiento digital de imágenes de satélite para detectar polígonos de erosión coincidió en un 90% con lo observado en campo.

Tanto para Tabasco como para Campeche, ya se han trazado los perfiles y aún está por concluirse tanto el texto explicativo como el shape final. Del mismo modo están en espera los resultados del laboratorio para el muestreo.

CONCLUSIONES

El amplio registró (1982-) y periodicidad de las imágenes satelitales de resolución media permite detectar de manera indirecta cambios en la línea de costa ocurridos en áreas extensas, durante periodos de tiempo de por lo menos 10 años, dependiendo de la tasa de erosión. La ortofoto es un insumo de alta resolución, donde se puede extraer la línea costera con una buena precisión, pero tiene un registro temporal muy reducido y no tiene un cubrimiento total.

Se deben tomar en cuenta los factores condicionantes (clima, mareas, vegetación) y detonantes (infraestructura costera, antropogénicos) del peligro de Erosión Costera ya que estos se conjugan para minimizar o agravar el fenómeno.





En el caso de la erosión litoral, afortunadamente no cabe esperar la pérdida de vidas humanas, por ser un proceso crónico pero no excesivamente rápido. Sin embargo, es importante evaluar el riesgo de pérdidas materiales.

La estabilidad de la línea de costa se encuentra en función de un equilibrio donde intervienen las distintas interacciones que existen entre el oleaje, las corrientes marinas, el transporte de sedimentos y finalmente, las acciones humanas.

Comprender a fondo los procesos costeros que originan la erosión de playas es trascendental para poder llevar a cabo esquemas eficientes de manejo costero, los cuales provoquen el mínimo daño colateral a la infraestructura costera y promuevan una estabilidad ecológica.

BIBLIOGRAFÍA

Atlas de Riesgos de Peligros Naturales del Municipio de Mérida Yucatán, México. Cap. 6 Identificación de Peligros Naturales y Antrópicos). Autor N/D. Edit. Pag. 108-111.

Carranza-Edwards, A. (2009). Causas y Consecuencias de la Erosión de Playas. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.

Carranza-Edwards, A. (2004). Consideraciones ambientales del litoral en el Golfo de México. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM.

Emery, K.O., (1961), A simple method of measuring beach profiles: Limnology and Oceanography, v. 6, p. 90-93

Eúan Avila J.I. (Enero 2011), Fenómenos Naturales y Acciones humanas que modifican la costa de Yucatán. CINVESTAV-IPN.

INEGI. (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (2007). Base Topográfica escala 1:250,000 Serie III (Continuo Nacional).

INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (2010). Catalogo Único de Claves de Entidades Federativas, Municipios y Localidades de 2010.

INEGI. (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (2000-2007)Conjuntos de datos vectoriales topográficos escala 1:50,000.

INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (1921-1975).Conjunto Nacional de datos Climatológicos escala 1: 1, 000,000. INEGI.

INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía) (2007-2010). Conjunto Nacional de datos de Uso del Suelo y Vegetación escala 1:250,000 Serie IV. INEGI.

INEGI (Instituto Nacional de Estadística y Geografía). (1983-1984).Continuo Nacional Geológico escala 1:250,000 Serie I.





Nayak, S. (2004). Role of remote sensing to integrated coastal zone management. XX ISPRS Congress, 12-23 de Julio 2004; Estambul, Turquía.

Rodríguez I., Sánchez M.J. y Montoya I. Métodos en teledetección Aplicada a la prevención de Riesgos Naturales en el litoral. Estudios de Erosión con satélite en costas sedimentarias. Área de geología, depto. de biología y geología, ESCET, Universidad Rey Juan Carlos. C/Tulipán s/n, 28933. Mostoles, Madrid, España. Año? .pag. 65-77.

Subsecretaría de Planeación y Política Ambiental. (2006), Política ambiental nacional para el desarrollo sustentable de océanos y costas de México. Estrategias para su conservación y uso sustentable. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. Dirección General de Política Ambiental. Integración Regional y Sectorial. pags. 34 y 35 [www. Semarnat.gob.mx](http://www.Semarnat.gob.mx).

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





IDENTIFICACIÓN DE ESTRUCTURAS GEOLÓGICAS EN SUPERFICIE MEDIANTE UN SISTEMA DE INFORMACIÓN GEOGRÁFICA Y SOFTWARE PARA VISUALIZACIÓN DE IMÁGENES – UNA TÉCNICA AUXILIAR DE LA CARTOGRAFÍA GEOLÓGICA

José Cruz Escamilla Casas, Evodio Pedro Castañeda Ovando, Enrique Cruz Chávez, Alberto Blanco Piñón, Silvia Patricia Ambrocio Cruz y Patricia Candelaria Montiel García

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Km 4.5 Carretera Pachuca - Tulancingo; Col. Carboneras C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

RESUMEN

En los últimos años, la exploración geológica en superficie exige mapas con cada vez más altos estándares de calidad. Frecuentemente, los mapas requeridos corresponden a áreas de difícil acceso y con muy poco tiempo asignado para su elaboración. Por otro lado, el uso de sistemas de información geográfica, programas computacionales de visualización, y bases de datos topográficos constituyen los elementos esenciales de la cartografía geológica moderna. El objetivo de éste trabajo es presentar una nueva técnica para la visualización e identificación remota de estructuras geológicas en el terreno, aplicando sistemas de información geográfica y software de visualización comercial, para sustentar la cartografía geológica. Esta técnica incluye, además del modelo digital de elevación del terreno en falso color, imágenes sucesivas con fuente de iluminación variable para resaltar los rasgos del terreno. Las imágenes integran una secuencia animada que permite, mediante observación iterada, identificar lineamientos topográficos asociados con estructuras geológicas. Se toma como caso-estudio la cartografía del Cerro El Limón en Guerrero.

ABSTRACT

In recent years, on-surface geologic exploration demands maps with increasing high-quality standards. In most cases, areas of difficult access are required to be mapped in a short period of time. On the other hand, topographic data bases, commercial visualization software, and geographic information systems constitute the essential elements of modern geological mapping. The objective of this work is to introduce a new technique for remote visualization and identification of geological structures on surface. This new technique applies geographic information system and visualization software to assist field geological mapping. Besides the false-color digital elevation model, this technique includes a set of images with sequential illumination settings that integrate a series of animation files. Finally, by means of iterative observation of the animation files, the identification of obliterated topographic lineaments, likely associated with geologic structures, is significantly facilitated. The cartography of the “El Limón” hill, in Guerrero is presented as a case-study.





INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la necesidad de elaborar mapas geológicos para fines de exploración en superficie se ha incrementado significativamente. Un ejemplo característico de ello es la exploración geológica por oro y plata. Entre las exigencias de ese tipo de exploración, está la generación de mapas geológicos con altos estándares de calidad, a escalas de detalle (1:10 000) y semidetalle (1: 25 000). Con mucha frecuencia, los mapas geológicos que se requieren para estos fines cubren áreas extensas y de difícil acceso y, en ocasiones, a terrenos con abundante cubierta vegetal.

En la cartografía geológica es muy importante observar la dirección de los lineamientos topográficos, que son rasgos en la superficie del terreno muy notables y que comúnmente se asocian con estructuras geológicas. Los lineamientos topográficos usualmente son las expresiones superficiales de fracturas tectónicas, fallas en el lecho rocoso y contactos litológicos los cuales se acentúan por cambios abruptos en la topografía, en el patrón del drenaje, o con los cambios en la vegetación (Mason, 1999).

Por otro lado, la identificación de los lineamientos topográficos en fotografías aéreas, imágenes de satélite, mapas topográficos y modelos digitales del terreno, ha sido una práctica muy común como auxiliar de la cartografía geológica. Adicionalmente, ésta práctica ha sido muy efectiva para rastrear y seguir estructuras geológicas de gran extensión en áreas con poco afloramiento rocoso, facilitando la interpretación geológica y la cartografía en áreas extensas (Papadaki, Mertikas, & Sarris, 2011).

En el presente trabajo, se presenta una técnica nueva que auxilia significativa y eficientemente a la cartografía geológica de áreas extensas, de difícil acceso, con abundante cubierta vegetal, y que además representa un ahorro importante en tiempo de ejecución y simplificación de la logística. La técnica que aquí se presenta, al igual que en cualquier campaña convencional de cartografía geológica, requiere de una base topográfica acorde con la escala a la que se requiere el mapa geológico final. Por otro lado, es indispensable que dicha base topográfica esté disponible en formato digital.

El archivo con la base topográfica habrá de manipularse en un Sistema de Información Geográfica (SIG) para su adecuada proyección y georreferenciación. En caso necesario, se habrá de formar un mosaico cuando el área esté cubierta por la información topográfica de dos o más archivos. En el ambiente SIG, también se genera el Modelo Digital de Elevación (MDE) en falso color, y se aplican los cambios en los parámetros de azimuth y elevación de la fuente de iluminación. Para cada condición de iluminación se genera una imagen, misma que forma parte de una secuencia con cambios sucesivos en las condiciones de iluminación, cubriendo un rango de 0 a 360 grados y con elevación constante de la fuente.

Al ejecutarse el archivo con la secuencia, es posible observar los lineamientos topográficos más sobresalientes o de primer orden. Para identificar lineamientos topográficos de segundo orden, es necesario cambiar la altura de la fuente de iluminación en la secuencia y exagerar la topografía, esto mediante la alteración del parámetro de altitud del modelo digital de elevación en un factor de 1.5 o 2.

La técnica que aquí se describe, ha probado su eficiencia como auxiliar de la cartografía geológica moderna, así como su efectividad para satisfacer las exigencias actuales de la exploración geológica en superficie. Principalmente, la técnica constituye un importante ahorro en el tiempo de ejecución del trabajo cartográfico.





METODOLOGÍA

La metodología que se describe en el presente trabajo, requiere de los programas computacionales de sistema de información geográfica (SIG) *ArcMap*® y el programa de visualización *Adobe Photoshop*®. Cabe mencionar que la metodología que aquí se presenta se describe para la versión 10 de *ArcMap*. Sin embargo, es aplicable tanto a las versiones anteriores como a las recientes. Los materiales que se requieren para implementar la técnica son, además de los programas computacionales, la base topográfica en formato digital con la frecuencia de curvas de nivel acorde con la escala a la que se requiere el mapa geológico final. La definición de los rasgos topográficos en el MDE, está en función directa con la frecuencia de las curvas de nivel de la base topográfica.

La metodología ha sido dividida en cuatro fases para su implementación:

- a. Procesamiento de la base de datos topográficos.
- b. Procesamiento del MDE del área de estudio.
- c. Generación de las secuencias animadas.
- d. Evaluación de los lineamientos detectados.

a) Procesamiento de la base de datos topográficos.

La fase de procesamiento consiste en la georreferenciación de la base topográfica. En esta fase se proyecta la base topográfica en el sistema coordenado deseado y se declara el elipsoide y datum del mapa. En caso de que el área del mapa sea cubierta por dos o más bases de datos topográficos, las bases habrán de unirse en una sola utilizando el SIG. La base topográfica se desplegará en la ventana principal del SIG.

b) Procesamiento del MDE del área de estudio

En esta fase se genera el MDE en falso color. En la barra de herramienta *3D Analyst Tool*, se selecciona la opción *Raster Interpolation* y la herramienta *Topo to Raster*, dentro del SIG. Esta opción crea una imagen tipo *raster* que se incorpora inmediatamente en la vista que despliega la topografía.

c) Generación de las secuencias animadas

Dentro del ambiente del SIG, se declaran los parámetros de azimuth y altura de la fuente de luz. Por defecto, los parámetros de altitud y azimuth son 315 y 45, respectivamente. En esta fase, también se efectúan los ajustes en el factor de la altura. Es decir, si las coordenadas *x* e *y* están declaradas en unidades del sistema métrico, es probable que las unidades de altura estén expresadas en pies. Esto se corrige declarando el factor de conversión correspondiente en la ventana "z", en la opción *Hillshade*. Para identificar los lineamientos de segundo orden, se recurre al factor "z" para exagerar la altura del MDE.

En ésta misma fase se genera la serie de imágenes que habrán de integrar cada una de las secuencias animadas. Dentro de la opción *Hillshade*, se harán los cambios en el azimuth de la fuente de luz. Para cada secuencia de imágenes individual, la altitud de la fuente de luz permanece constante. En cada animación, el intervalo entre el azimuth de la fuente de luz de una imagen y la subsecuente queda a criterio del usuario. Por ejemplo, para un intervalo de 10 grados de circunferencia, se producen 36 imágenes en total para integrar la animación. De igual manera, el intervalo de elevación de la fuente de iluminación entre una secuencia animada y la secuencia subsecuente se define dependiendo, en gran parte, de la topografía de la zona de estudio. Por ejemplo, para la óptima observación de rasgos topográficos en



una superficie predominantemente plana, la altitud de la fuente de iluminación habrá de ser de bajo ángulo.

Las imágenes generadas en el ambiente del SIG, se guardan como archivos individuales con extensión .jpg. Posteriormente, estas imágenes se integran en un archivo con extensión .gif, utilizando el programa *Adobe Photoshop®*.

d) Evaluación de los lineamientos detectados

Mediante la observación iterada de las secuencias animadas, es posible detectar visualmente los rasgos lineales o curvilíneos en la topografía. Estos rasgos habrán de registrarse directamente en la topografía en el ambiente SIG, generando una nueva capa para tal efecto. Para fines de verificación, los lineamientos registrados deben contrastarse con el diseño del drenaje para detectar cambios súbitos en la dirección de escurrimiento. Muy probablemente, los cambios en la dirección del drenaje están relacionados con estructuras geológicas.

Una vez identificados los lineamientos de primer orden, se procede a cambiar los parámetros de altitud de la fuente de iluminación para identificar los lineamientos de segundo orden. El fracturamiento en la exploración geológica en superficie es muy importante. Sobre todo si la exploración está enfocada, por ejemplo, en la búsqueda de manifestaciones superficiales de oxidación. Para ello, es necesario generar un mapa de densidad de fracturamiento, en combinación con la aplicación de un análisis *Kriging* universal esférico, dentro del ambiente SIG. Los detalles de este tipo de evaluación están fuera del alcance del presente trabajo.

Finalmente, para la evaluación de los lineamientos de primer y segundo orden, es necesario elaborar un programa de verificación en campo. Cuando se tiene ya una estructura identificada y solamente se pretende investigar su extensión, El uso de la técnica que se describe, resulta muy eficiente.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Se considera como caso-estudio, el área en donde se localiza el cerro El Limón, Municipio de Mezcala, en la porción central-norte del Estado de Guerrero (figura 1). El cerro El Limón se ubica dentro del Cinturón Aurífero del Estado de Guerrero y aloja un sistema mineralizador de Au, Fe, skarn y pórfidos orientados preferentemente noroeste-sureste, de aproximadamente 38 km de longitud (Kearvell, 2009).





Figura 1. Mapa generalizado del Estado de Guerrero. El rectángulo muestra la localización del área de estudio.

La base topográfica en formato digital utilizada, tiene un espaciado de 10 metros entre las curvas de nivel. Consecuentemente, la resolución del MDE es bastante alta y garantiza una fácil interpretación. Para integrar las secuencias animadas, se consideró un intervalo de 15 grados de circunferencia para el azimut de la fuente de iluminación. Asimismo, se generaron tres secuencias animadas con 15, 30 y 45 grados de altitud en la fuente de iluminación, respectivamente.

En la figura 2, se muestra la base topográfica georreferenciada, tal y como se despliega en la vista del SIG. El MDE que se genera a partir de las curvas de nivel, se muestra en la figura 3, y corresponde a una imagen de tipo *raster*. A partir del MDE se generan las imágenes que conforman la secuencia animada. Como ejemplo, en la figura 4, se muestra un de las imágenes que integran la secuencia animada con altitud de 25 grados.

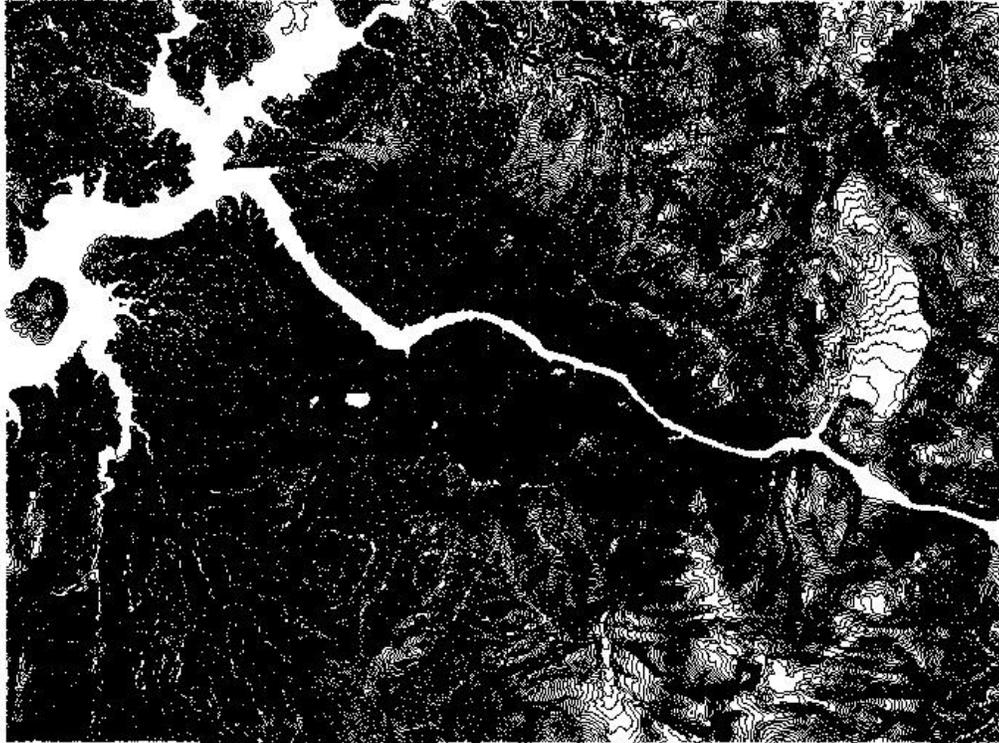


Figura 2. Topografía georreferenciada de la zona de estudio generada a partir de la base topográfica digital. La imagen muestra la vista dentro del ambiente del SIG. La densidad de curvas de nivel de la base topográfica es a cada 10 metros.

Finalmente, en la figura 5 se muestra el MDE a partir de una imagen TIN (triangular irregular networks, por sus siglas en inglés). Se utilizó este tipo de imagen en falso color para representar con mayor nitidez la morfología de la superficie del terreno. Sobre esta imagen, se trazan los lineamientos de primero y segundo orden observados mediante las secuencias animadas. La interpretación que se presenta de las estructuras mayores, se afinó con base en los datos colectados en campo. En este caso, se empleó la imagen TIN como mapa base para la información estructural.

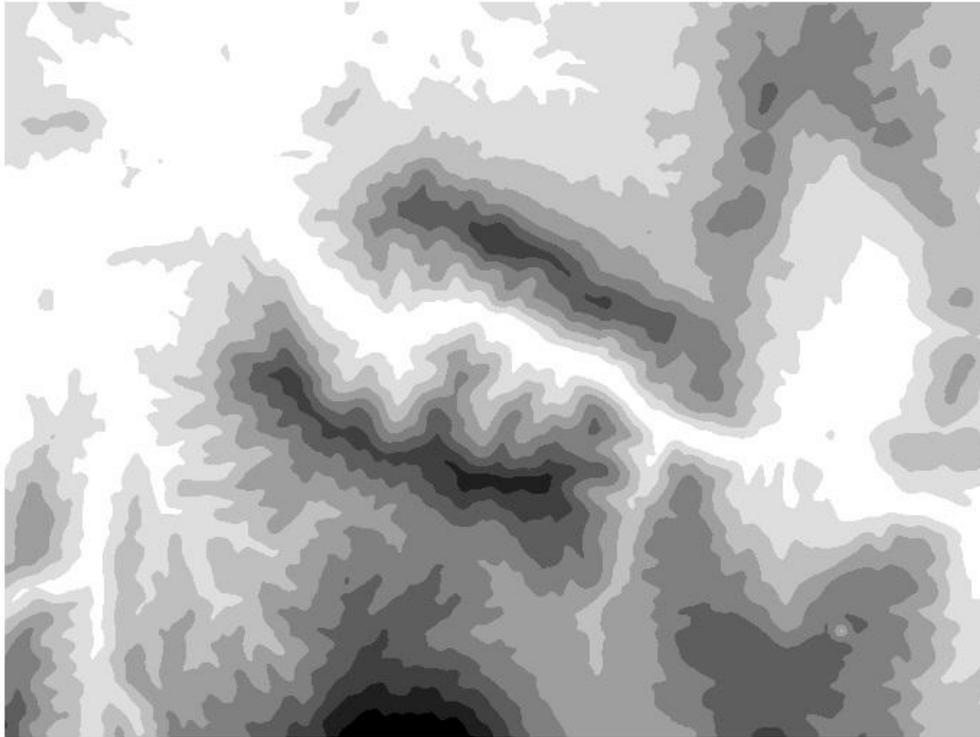


Figura 3. Modelo digital de elevación, en falso color, generado a partir de la base topográfica georreferenciada. La imagen muestra el modelo dentro del ambiente del SIG.

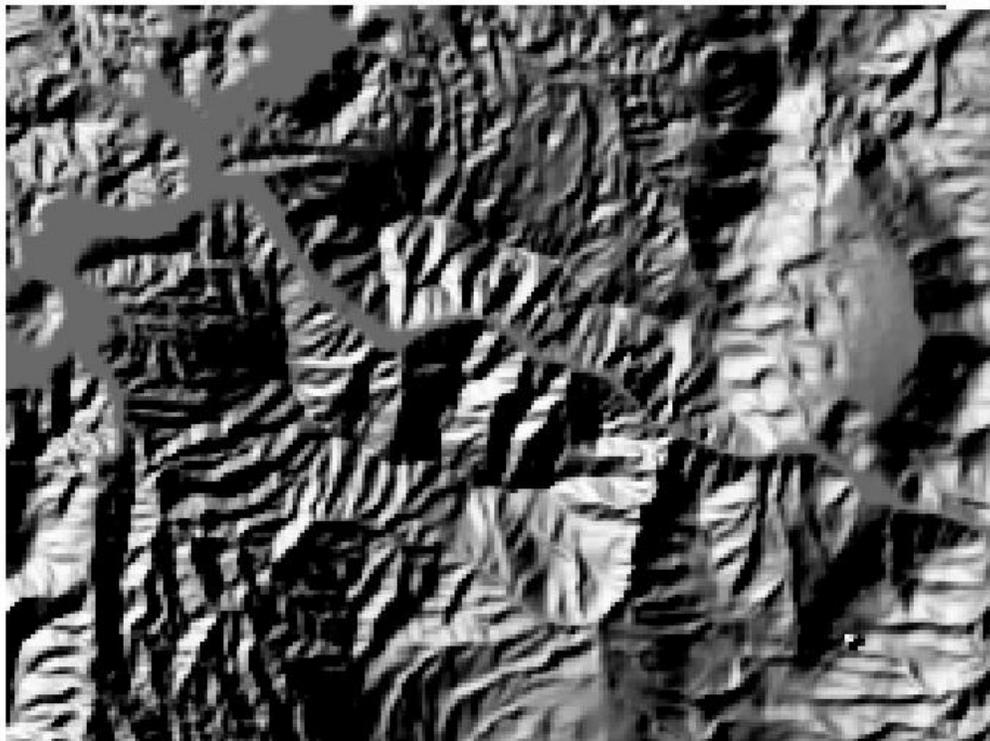


Figura 4. Modelo digital de elevación en falso color generado con la herramienta *Hillshade* dentro del ambiente del SIG. La fuente de iluminación del modelo tiene un azimut de 125 grados y una elevación de 25 grados. La elevación tiene un factor 2 de exageración. Este tipo de imágenes integran las secuencias animadas.



Al aplicar la técnica en el área de estudio, se interpreta que el grano estructural es complejo e implica la presencia de al menos tres etapas de deformación. Se pueden observar cuatro dominios estructurales sobresalientes: hacia la porción oriental, se observa el más notable, en la parte central se instaure el segundo dominio, el tercero en la parte media e interrumpido por la anterior, y el cuarto en la esquina noroeste (figura 5).

En la figura 6, se muestra el resultado de la interpretación de los lineamientos sustentada por la técnica de visualización remota que aquí se presenta. Los lineamientos de primer orden están orientados preferencialmente norte-sur. Sin embargo, el área está segmentada por un lineamiento, también de primer orden, con dirección noroeste-sureste y que separa dos altos topográficos muy notables.

Los lineamientos de segundo orden son de corta extensión y con orientación preferencial noreste-suroeste y con lineamientos subordinados orientados este-oeste. Las secuencias animadas ayudan a identificar lomeríos en la porción suroeste con pendientes relativamente suaves hacia un lado y muy pronunciadas hacia el lado opuesto. Esta morfología acusa fallas de extensión o la presencia de bloques cabalgados.

Finalmente, en el sector suroeste del área de estudio, se observan lineamientos topográficos curvados, los cuales pueden estar asociados a pliegues de gran amplitud o a pliegues replegados. Es muy importante considerar, que en cualquier interpretación remota. Debe de existir la tapa de comprobación en el terreno. Por consiguiente, la técnica que aquí se presenta, no es la excepción.

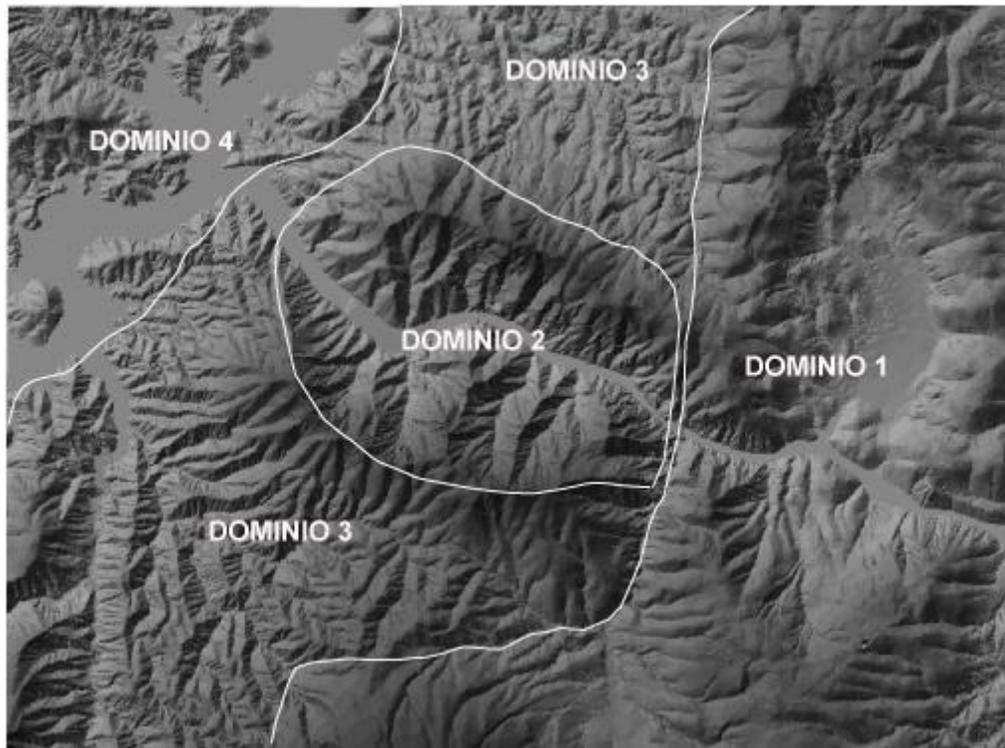


Figura 5. Modelo digital de elevación en falso color mostrando los dominios de grano estructural que se identifican en el área de estudio.

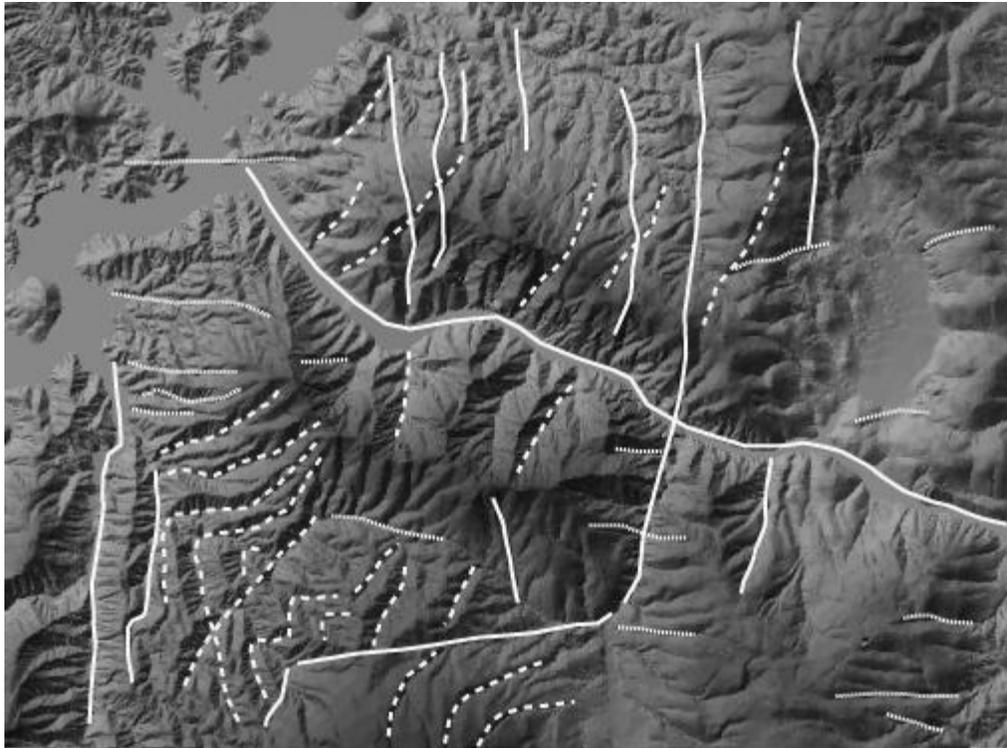


Figura 6. Modelo digital de elevación en falso color mostrando lineamientos topográficos identificados. Las líneas sólidas corresponden a los de primer orden, las líneas segmentadas a los de segundo orden y las líneas punteadas a los subordinados.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Con base en los resultados que se obtuvieron al implementar la técnica que aquí se presenta, en el ejemplo del cerro El Limón, se concluye lo siguiente:

1. La implementación de la técnica no requiere de equipo que no pueda ser utilizado en el campo.
2. Por lo anterior, una vez hecha la interpretación preliminar, se puede planear, de manera sistemática, las visitas al campo para verificar puntos de interés. En otras palabras, se agiliza notablemente la cartografía geológica.
3. Se obtienen resultados inmediatos que se pueden incorporar directamente al mapa definitivo.
4. Es una herramienta poderosa que ayuda a reconstruir la historia geológica del área de estudio.
5. Los productos generados tienen usos posteriores. Por ejemplo, para insertar el mapa con el programa de sondajes en un proyecto exploratorio.



Finalmente, se recomienda que la técnica sea utilizada como auxiliar únicamente. La combinación de ésta técnica con otras más, resultará en un mapa geológico robusto y confiable.

REFERENCIAS

Kearvell, G. (2009). *Aurea Norte Project, The Guerrero Gold Belt, Guerrero State, Mexico*. Toronto, Canada: Newstrike Capital Inc.

Mason, G. (1999). Structurally Related Migration of Hydrocarbons in the Central Appalachian Basin of Eastern Ohio. In T. A. Database, *Into the New Millennium: The Changing Face of Exploration in the Knox Play, Sixth Annual Fall Symposium* (pp. 20-33). Cleveland, Ohio: Ohio Geological Society.

Papadaki, E. S., Mertikas, S. P., & Sarris, A. (2011). Identification of lineaments with possible structural origin using ASTER images and DEM derived products in Western Crete, Greece. *EARSeL European Association of Remote Sensing Laboratories*, 10(1), 9-26.





[Regresar al índice](#)

ELABORACIÓN DE MATERIAL DE CONSTRUCCIÓN CON JALES DEL DISTRITO MINERO NATIVIDAD, DEL ESTADO DE OAXACA

Javier Flores Badillo, Juan Hernández Ávila, Francisco Patiño Cardona y Julio César Juárez Tapia

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Laboratorio de Metalurgia Extractiva, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. e-mail: wik_1000@hotmail.com

RESUMEN

El presente trabajo aborda la caracterización química y la elaboración de material de construcción a partir de los jales del distrito minero de Natividad, localizado en la región centro septentrional del Estado de Oaxaca. Generando compósitos cerámicos con la utilización de arcilla pesada como aglomerante de las partículas del jal, en una proporción de 40 a 45% de arcilla pesada y 60 a 55% de jal. Esto fue con el fin de aminorar los problemas ambientales existentes en dicho distrito minero, buscando una reutilización del material de los jales de este sitio y obteniendo en los diferentes compósitos cerámicos un peso volumétrico entre 1553 y 2127 kg/m³, una absorción entre 12.00 y 18.03 %, una permeabilidad entre 1.04×10^{-4} y 1.91×10^{-4} cm³/s y una resistencia a la compresión entre 9.45 y 50.21 kg/cm².

ABSTRACT

In this paper we aboard the chemical characterization and the development of building material from the tailings of the Natividad mining district, which is located in the North-centre region of Oaxaca state. We develop the ceramic composites using heavy clays for agglomerate the tailing materials particles, in a proportion from 40 to 45%, and with using between 55 to 60 % of the tailings material. This development had been made for reducing the environmental problems which are found in this mining district, and finally searching for a reutilization of the material of the tailings in this site and obtaining in the different ceramic composites a volumetric weight between 1553 and 2127 kg/m³, absorption between 12.00 and 18.03 %, permeability between 1.04×10^{-4} and 1.91×10^{-4} and compressive resistance between 9.45 and 50.21 kg/cm².

INTRODUCCIÓN

El distrito minero de Natividad se localiza dentro de la región minera de la Sierra de Juárez, en la parte centro septentrional del Estado de Oaxaca, siendo parte de la provincia geológica Cuicateca, constituida por rocas metamórficas integradas por esquistos, filitas, pizarras y esquistos calcáreos pertenecientes al Complejo Mazateco, que conforman el basamento de la región. Dentro del distrito minero existen vetas provenientes del llenado de fisuras a partir de soluciones hidrotermales ascendentes con sulfosales de Ag, Zn, Pb y Cu, junto con Teluros de Au, Au y Ag nativos dentro de rocas de sílice y caliza, siendo en esta última un decremento en la cantidad de mineral de mena (CRM, 1996).

Dentro del municipio de La Natividad ha sido derramado al río Natividad, cantidades de material de jal y desde el 2005 se han hecho 3 presas de jales, propiedad de la Compañía Minera Natividad y Anexas S.A de C.V., siendo que una de las presas de jales se encuentra dentro de su zona urbana. Para aminorar los problemas ambientales provenientes de la lixiviación y desborde de los jales al río en épocas de lluvias ², se buscó como solución la





reutilización del material de estas presas de jales como material de construcción debido a que en su composición química se puede encontrar que tienen entre el 60 y 80% de SiO_2 , junto con porcentajes que van desde los 15 al 10 % de Al_2O_3 y en el caso de los óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos se tienen porcentajes que se encuentran entre el 3.58% al 0.38 % en cada uno de ellos. También se tiene que la granulometría se mantiene entre 149 a 53 μm . (Hernández Ávila, y otros, 2012; Patiño, y otros, 2007) Por esta razón se pretende su reutilización como material de construcción mediante la elaboración de compósitos cerámicos con un empleo mayoritario de material proveniente de las presas de jales de Natividad.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizó la caracterización química semicuantitativa y se observó la morfología de las partículas del material de las tres presas de jales provenientes del municipio de La Natividad, por medio de la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido con microanálisis de Energías Dispersivas (MEB-EDS) por medio del uso de un equipo marca JEOL JSM-6300 con un EDS marca Noran.

Adicional a la caracterización, se realizaron compósitos mediante el uso mayoritario de jal y por lo tanto un uso minoritario de arcilla pesada de diferente composición, para preparar ocho posibles compósitos. En estos compósitos se está buscando obtener alta plasticidad y alta resistencia en verde para la elaboración de ladrillo, y una vez cocidas realizarles pruebas como absorción, permeabilidad, resistencia a la compresión y peso volumétrico.

RESULTADOS

En la figura 1a, se puede apreciar una imagen general del material de la presa de jales número 1, dónde se observa que se tienen una morfología angular. En el microanálisis de energías dispersivas se observa la presencia de elementos mayoritarios de silicio, azufre, aluminio, potasio, hierro, así como elementos minoritarios magnesio, manganeso y como elementos traza cobre, zinc como se aprecia en la figura 1b.

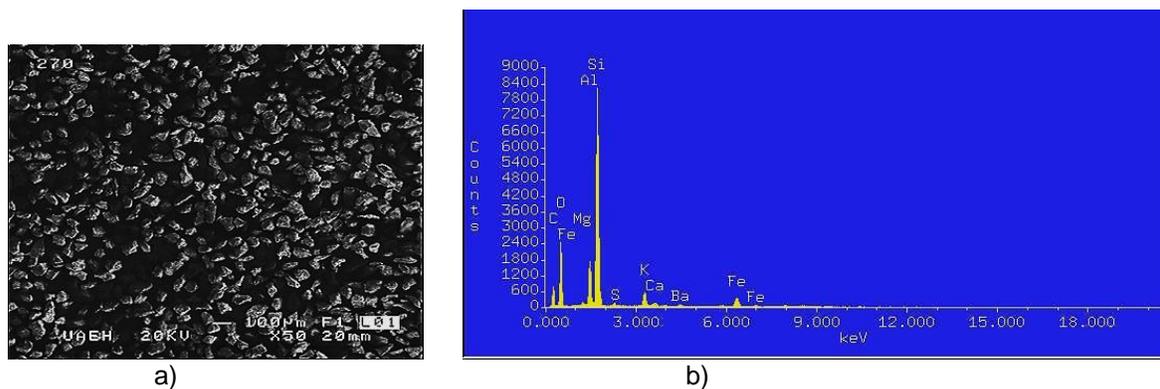


Figura 1. Microfotografías y microanálisis del material de la presa 1 a) Imagen general, malla 270, aumento de 50X, a n voltaje de aceleración de 20 kV. b) resultado del microanálisis general SEM-EDS.





La composición química promedio de la presa de jales número 1, se muestra en la tabla 1 donde se aprecia como especies mayoritarias a la sílice, alúmina y el óxido de hierro, junto al óxido de potasio, siendo los demás óxidos alcalinos, los óxidos alcalinotérreos, así como plata, cobre, bario y el trióxido de azufre las principales especies minoritarias.

Tabla 1. Composición química promedio Presa Natividad 1.

Especie Química	Concentración	Especie Química	Concentración
SiO ₂	69.52 %	SO ₃	1.84 %
Al ₂ O ₃	14.14 %	Ag	5 g/Ton
Fe ₂ O ₃	6.68 %	Au	0 g/Ton
K ₂ O	3.58 %	As	0.00 %
Na ₂ O	0.83 %	Ba	0.77 %
CaO	0.61 %	Cu	0.2 %
MgO	1.10 %	Cd	0.00 %
TiO ₂	0.00 %	Pt	0.00 %
P ₂ O ₅	0.08 %		

En la figura 2a, se puede apreciar una imagen general del material de la presa de jales número 2, donde se observa que se tienen una morfología angular. En el microanálisis de energías dispersivas se observa la presencia de elementos mayoritarios de silicio, azufre, aluminio, potasio, hierro, así como elementos minoritarios plata, magnesio, manganeso y como elementos traza cobre, zinc y plomo como se aprecia en la figura 2b.

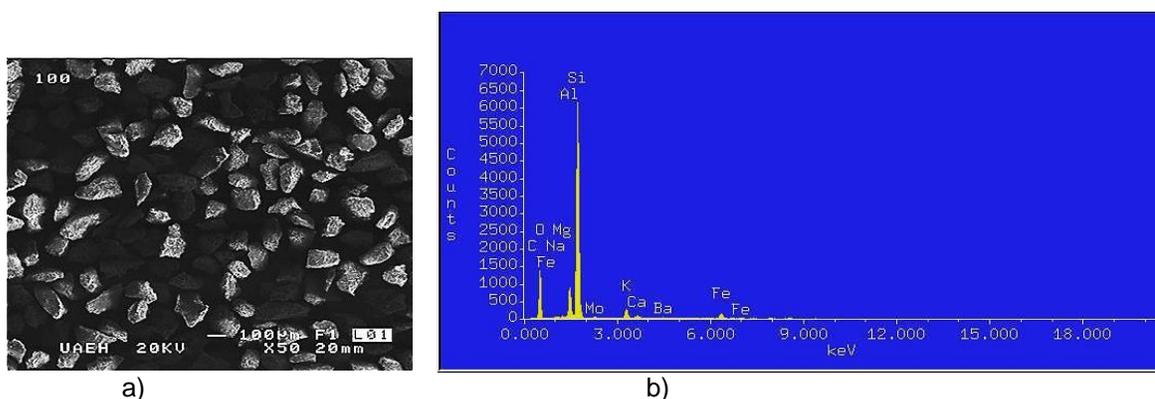


Figura 2. Microfotografías y microanálisis del material de la presa 1 a) Imagen general, malla 100, aumento de 50X, a n voltaje de aceleración de 20 kV. b) resultado del microanálisis general SEM-EDS.

La composición química promedio de la presa de jales número 2, se muestra en la tabla 2 donde se aprecia como especies mayoritarias a la sílice, alúmina y el óxido de hierro, siendo las principales especies minoritarias plata, cobre, bario, los óxidos alcalinos, los óxidos alcalinotérreos y el trióxido de azufre.



Tabla 2. Composición química promedio Presa Natividad 2.

Especie Química	Concentración	Especie Química	Concentración
SiO ₂	81.27 %	SO ₃	0.49 %
Al ₂ O ₃	10.06 %	Ag	0 g/Ton
Fe ₂ O ₃	3.28 %	Au	0 g/Ton
K ₂ O	2.30 %	As	0.00 %
Na ₂ O	0.65 %	Ba	0.34 %
CaO	0.61 %	Cu	0.21 %
MgO	0.60 %	Cd	0.00 %
TiO ₂	0.15 %	Pt	0.00 %
P ₂ O ₅	0.08 %		

En la figura 3a, se puede apreciar una imagen general del material de la presa de jales número 3, dónde se observa que se tienen una morfología angular. En el microanálisis de energías dispersivas se observa la presencia de elementos mayoritarios de silicio, azufre, aluminio, potasio, hierro, así como elementos minoritarios plata, magnesio, manganeso, calcio y como elementos traza cobre, zinc y plomo como se aprecia en la figura 3b.

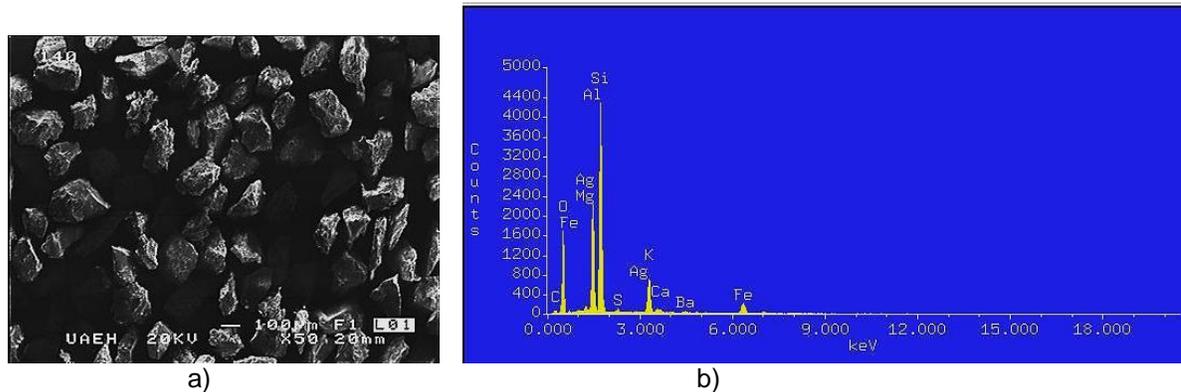


Figura 3. Microfotografías ya microanálisis del material de la presa 1 a) Imagen general, malla 140, aumento de 50X, a n voltaje de aceleración de 20 kV. b) resultado del microanálisis general SEM-EDS.

La composición química promedio de la presa de jales número 3, se muestra en la tabla 3 donde se aprecia como especies mayoritarias a la sílice, alúmina y el óxido de hierro, siendo las principales especies minoritarias plata, cobre, bario, los óxidos alcalinos, los óxidos alcalinotérreos y el trióxido de azufre.



Tabla 3. Composición química promedio Presa Natividad 3.

Especie Química	Concentración	Especie Química	Concentración
SiO ₂	74.03 %	SO ₃	2.65 %
Al ₂ O ₃	11.00 %	Ag	28 g/Ton
Fe ₂ O ₃	5.19 %	Au	0 g/Ton
K ₂ O	2.77 %	As	0.00 %
Na ₂ O	0.38 %	Ba	0.65 %
CaO	1.31 %	Cu	0.39 %
MgO	0.99 %	Cd	0.00 %
TiO ₂	0.07 %	Pt	0.00 %
P ₂ O ₅	0.07 %		

Se obtuvieron los siguientes compósitos cerámicos a partir de la incorporación de jal, provenientes de cada una de las presas, junto con arcillas pesadas, provenientes del Estado de Hidalgo (BN₁, arcilla de color negro) y del Estado de Oaxaca (AFM, Arcilla de la localidad de Francisco I. Madero) en las proporciones siguientes en porcentaje en peso, como se observa en la tabla 4.

Tabla 4. Porcentaje de material de escombrera y de arcilla pesada para la elaboración de los compósitos cerámicos.

Presa 1		
Compósito Cerámico	% Jal	% Arcilla Pesada
1	60%	40% BN ₁
2	60%	40% AFM
Presa 2		
Compósito Cerámico	% Jal	% Arcilla Pesada
3	60%	40% BN ₁
4	60%	40% AFM
5	55%	45% AFM
Presa 3		
Compósito Cerámico	% Jal	% Arcilla Pesada
6	60%	40% BN ₁
7	60%	40% AFM
8	55%	45% AFM

De las combinaciones del material de escombrera y las dos arcillas ocupadas, se obtuvieron 8 compósitos cerámicos, debido a que los compósitos hechos con material de escombrera de las presas 2 y 3 junto con la arcilla pesada proveniente de Francisco I. Madero, Estado de Oaxaca, se tiene que en las primeras combinaciones no se obtiene una buena plasticidad y que pueda conllevar a la mejor resistencia en verde, también llamada resistencia antes de la sinterización, y a la conformación adecuada del producto.





Se obtuvieron compósitos con una buena plasticidad en el caso de 1, 2, 3, 5, 6 y 8, en los cuales se utilizó una cantidad mayoritaria de jal, y de acuerdo a la composición de la arcilla proveniente de Francisco I. Madero se tiene una plasticidad moderada a buena que provee de pegajosidad al compósito. Cabe destacar que se realizó la mezcla cerámica con arcilla pesada proveniente del estado de Hidalgo como comparación y parámetro de la posible mezcla, para la elaboración del compósito cerámico con material de escombrera y arcilla pesada de Francisco I. Madero.

En la figura 4 se observan los compósitos cerámicos elaborados, dónde se ve la coloración natural obtenida por el uso de las arcillas pesadas, sin el uso de algún pigmento externo a la composición química de las arcillas pesadas.



Figura 4. Compósitos cerámicos hechos con material de escombrera y arcillas pesadas.

Finalmente se presentan los resultados de las pruebas de absorción, permeabilidad, resistencia a la compresión y el peso volumétrico, en la tabla 5, para cada una de las mezclas desarrolladas, comparando con un ladrillo normal (L.N.).

Tabla 5. Valores de Peso volumétrico, absorción, permeabilidad y resistencia a la compresión simple de los compósitos cerámicos.

Muestra	Peso Volumétrico (Kg/m ³)	Absorción (%)	Permeabilidad (cm ³ /s)	Resistencia a la Compresión (Kg/cm ²)
L.N.	1604	21.38	0.000226	26.22
1	2127	12.79	0.000104	11.33
2	1972	14.62	0.000122	50.21
3	1810	15.37	0.000156	28.32
4	1661	17.91	0.000174	9.45
5	1966	12.00	0.000104	28.32
6	1553	18.03	0.000191	28.61
7	1761	15.69	0.000156	19.28
8	1694	14.88	0.000139	12.59





Se puede observar que en el caso del peso volumétrico se obtuvieron muestras con valores mayores o cercanos al del ladrillo convencional. Esto es debido al uso de arcilla pesada y material de escombrera, ya que el uso de este material aumenta el peso del compósito.

En el caso de la absorción se tienen valores menores al de un ladrillo convencional. Esto es debido a que se le dio a los compósitos un acabado liso y se trató de eliminar la porosidad externa de cada una de las muestras.

En el caso de la permeabilidad se obtuvieron valores menores al ladrillo convencional. Esto se logró el evitar que se formaran poros exteriores que se comunicaran con los poros interiores del compósito. En el caso de la resistencia a la compresión se tienen valores muy bajos en casi todos los compósitos, frente al ladrillo convencional, exceptuando en los compósitos 2, 3, 5 y 6.

CONCLUSIONES

Por medio de la caracterización efectuada por MEB, se observó que el material de las tres presas de jales tienen una morfología angular, aunado a esto se determinó por el microanálisis de energías posee una proporción mayoritaria de sílice (69.52-81.27 %), alúmina (10.06-14.14 %) y óxido de hierro (3.28-6.68 %), presentando como especies minoritarias a los óxidos alcalinos y alcalinotérreos, junto a bario, cobre y en el caso de las presas de jales 1 y 3 se tiene plata en concentración de 5-28 g/Ton. Con esto se concluyó que el material de las tres presas de jales son sustitutos de feldespatos mixtos y se pueden ocupar en la fabricación de material de construcción.

Por ello se obtuvieron productos de alta plasticidad y alta resistencia en verde con la utilización mayoritaria de jal, cuyas propiedades después de sinterizado, podrían ser semejantes o superiores al de productos similares derivados de los procesos convencionales como los ladrillos comunes, siendo las principales propiedades el peso volumétrico con valores entre 1553 y 2127 kg/m³, la absorción con valores entre 12.00 y 18.03 %, la permeabilidad con valores entre 1.04×10^{-4} y 1.91×10^{-4} cm³/s y la resistencia a la compresión con valores entre 9.45 y 50.21 kg/cm².

BIBLIOGRAFÍA

CRM. (1996). *Monografía geológico-Minera del Estado de Oaxaca*. México: CRM.

Hernández Ávila, J., Salinas Rodríguez, E., Patiño Cardona, F., Rivera Landero, I., Flores Badillo, J., Trápala Pineda, N. Y., . . . Reyes Domínguez, I. A. (2012). *Tile Production using Wastes from Mining Industry of the Mining District Pachuca Real del Monte*. EUA: The Mineral, Metals & Materials Society.

Pablo, T. L. (2012). *La Calidad de los suelos en el municipio minero de La Natividad, Oaxaca*. Ixtlán de Juárez, Oaxaca, México: UNSIJ.

Patiño, F., Hernández, J., Rivera, I., Salinas, E., Longoría, L. C., & Gonzalez, J. M. (2007). *Characterization and kinetics of the grinding of the Dos Carlos burrows in the state of Hidalgo*. *International Precious Metals Institute*.





EFFECTO DE LA VELOCIDAD DE FLUJO EN LA CORROSIÓN DE ACERO AL CARBONO EN PRESENCIA DE HIDROCARBURO

Luis Daimir López León, María Aurora Veloz Rodríguez y Víctor Esteban Reyes Cruz

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca Tulancingo Km 4.5, Mineral de la reforma, Hgo. C.P. 42184

RESUMEN

En este trabajo se hace el estudio electroquímico de un sistema de velocidad de flujo continuo sobre acero al carbono AISI1018 inmerso en un medio corrosivo sintético, en ausencia y presencia de hidrocarburo. En las curvas de polarización, muestra que el aumento del tiempo de inmersión afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando que las corrientes obtenidas son mayores conforme el tiempo de exposición se incrementa para los sistemas en estudio, cabe mencionar que la presencia de hidrocarburo en el sistema aumenta las corrientes en comparación al sistema en ausencia de hidrocarburo. La técnica de Impedancia, muestra que el acero posee gran actividad siendo más notable en frecuencias bajas y en presencia de hidrocarburo, ya que el espectro muestra un semicírculo achatado, con bajos valores de impedancia y un bucle inductivo en presencia de hidrocarburo. Esto establece que la interacción de los iones presentes en la solución con el metal, se ve favorecida con la presencia del hidrocarburo.

ABSTRACT

In this work the study of electrochemical system flow rate continuous on carbon steel AISI1018 immersed in a synthetic corrosive medium, in the absence and presence of hydrocarbon. Polarization curves, shows that the increase of immersion time affects both the Anodic part as the cathodic, showing that currents obtained are higher as the exposure time increases for systems in study, it is worth mentioning that the presence of hydrocarbon in the system increases currents in comparison to the system in the absence of hydrocarbon. The technique of impedance shows that steel has great activity being most notable in lower frequencies and in the presence of hydrocarbon, since the spectrum shows a flattened semi-circle, with low values of impedance and an inductive loop in the presence of hydrocarbon. This establishes the interaction of ions present in the solution with metal, favored the presence of hydrocarbon.

INTRODUCCIÓN

La evaluación de la resistencia a la corrosión de materiales metálicos, por sí solos o en presencia de diferentes compuestos en ambientes de refinación, es un tema importante sobre todo en últimas fechas, donde se busca la optimización en la operación de las plantas de proceso y darle mayor vida útil de los equipos utilizados en dichas plantas (J.K. Heuer *et al.*).

La gran variedad de ambientes corrosivos y el escaso conocimiento de los mecanismos de corrosión en la industria del petróleo, provocó que se iniciara el estudio desde la estandarización de ambientes corrosivos que comúnmente encontramos en la industria para determinar los mecanismos de corrosión en los mismos aunque en realidad no existe un estudio sistemático que permita asentar diferencias mecanísticas, tanto en el medio corrosivo como en presencia de hidrocarburo (R. D. Merrick).





Así, se han realizado estudios de mecanismos de corrosión en ambientes amargos alcalinos y ácidos de la industria del petróleo y de la presencia de hidrocarburo, debido a la falta de información sobre el efecto de éste en el mecanismo de corrosión, los cuales mostraron que la presencia de hidrocarburo es un factor determinante pues las condiciones adquiridas por la superficie del material metálico son causantes de daños por corrosión muy severos, y se estableció que la interacción de los iones presentes en la solución con el metal, se ve favorecida con la presencia del hidrocarburo (R. Cabrera Sierra *et al.*, E. Sosa R. *et al.*; M. A. Veloz).

De ahí el interés por estudiar este sistema controlado para observar el efecto de la velocidad de flujo sobre el mecanismo de corrosión y la velocidad de corrosión y con ello establecer posibles similitudes con sistemas reales en el afán de aportar conocimiento en el área de investigación de la corrosión en ámbitos industriales.

El objetivo de este trabajo de investigación es estudiar el efecto de la velocidad de flujo sobre el comportamiento electroquímico de acero al carbono inmerso en un medio corrosivo, utilizando técnicas electroquímicas para determinar la interacción de los agentes corrosivos con el metal.

METODOLOGÍA

Electrodos de trabajo

Se elaboraron electrodos de trabajo (figura 1) cilindros $\frac{3}{4}$ in de acero al carbono AISI 1018 soldados a un contacto eléctrico, con el fin de contar con suficientes muestras para poder realizar la experimentación.



Figura 1. Electrodos de trabajo de acero al carbono AISI 1018.



Medio corrosivo

El ambiente corrosivo, es similar al utilizado en el documento NACE 1D196 (Procedimiento NACE 1D196), tiene la siguiente composición: 0.03M de CaCl_2 dihidratado, 0.01 M de MgCl_2 hexahidratado y 1.82 M de NaCl , saturado con CO_2 en la ausencia y la presencia de hidrocarburo en una relación 8:2.

Como electrodos de trabajo, se utilizaron cilindros de acero al carbono AISI 1018, acoplados a un soporte de Nylamid (figura 2). Antes de cada experimento, la superficie a exponer se desbastó con lija de SiC grado 280. Las mediciones se llevaron a cabo por medio de un Potenciostato-Galvanostato Autolab Mod. PGSTAT30.

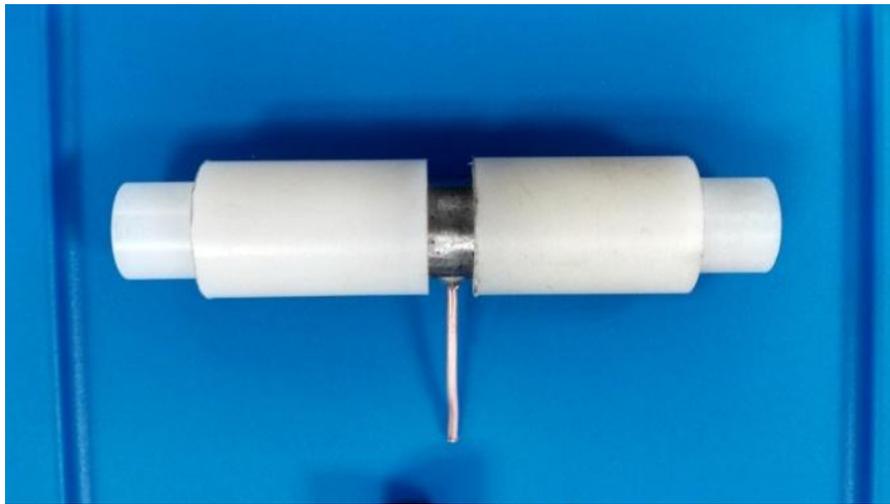


Figura 2. Acero al carbono AISI 1018 (Electrodo de trabajo) acoplado a un soporte de Nylamid.

Arreglo experimental

Para las técnicas electroquímicas se usó una celda típica de tres electrodos, con un electrodo de $\text{Hg}/\text{HgCl}(\text{s})/\text{KCl}(\text{sat})$ como referencia y una barra de grafito como contraelectrodo (ver figura 3a y 3b). Las mediciones se llevaron a cabo por medio de un Potenciostato-Galvanostato Autolab Mod. PGSTAT30.



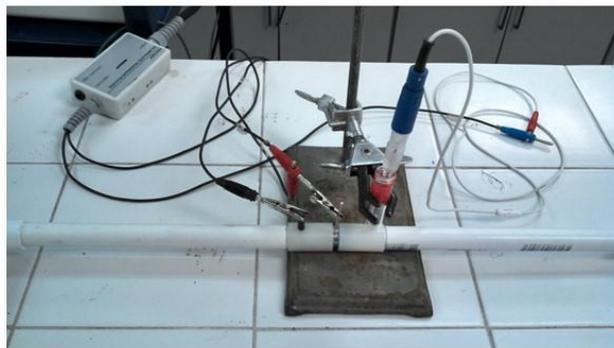


Figura 3. Arreglo experimental utilizado en las técnicas electroquímicas.

RESULTADOS Y/O ANÁLISIS

Parámetros Experimentales

Para las técnicas electroquímicas se utilizaron los siguientes parámetros experimentales (tabla 1), estos fueron los mismos que se utilizaron en trabajos reportados (M.A. Veloz) además que es la mejor relación entre resultados y tiempo para así tener la suficiente reproducibilidad y lograr confiabilidad en los resultados.

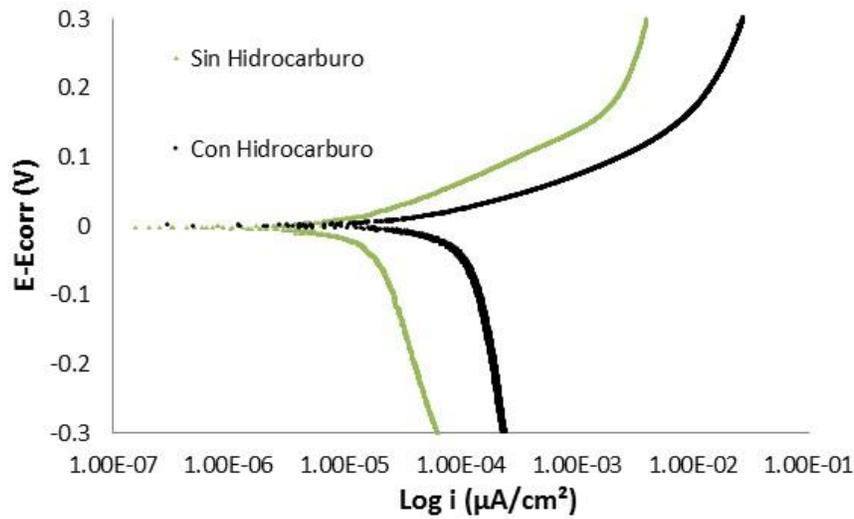
Tabla 1. Parámetros experimentales utilizados en las técnicas electroquímicas.

Curvas de polarización potenciodinámicas	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
Tiempo de inmersión del electrodo 10 min	Tiempo de inmersión del electrodo 10 min
Velocidad de barrido 0.1 mV/s	Amplitud de 10mV
Intervalo de potenciales de $E_{\text{corr}} \pm 300$ mV	Intervalo de frecuencias de 0.01 Hz a 10,000 Hz

Curvas de polarización

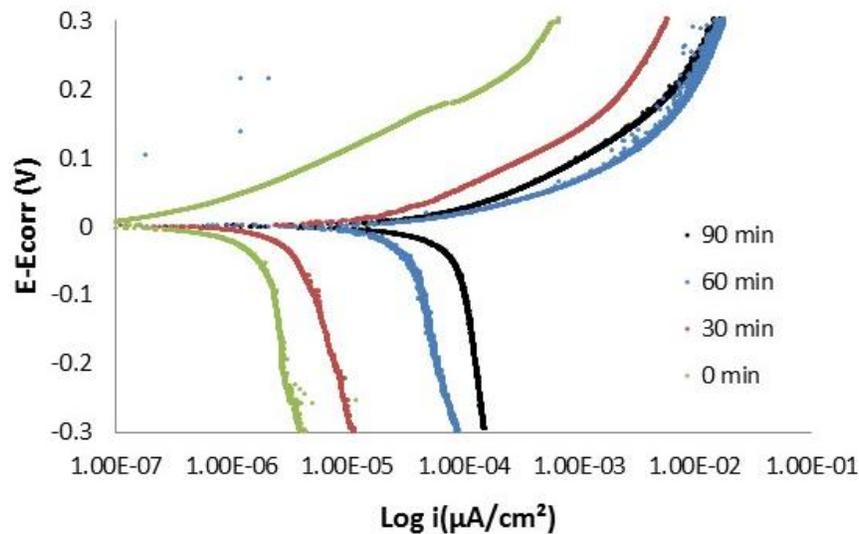
En la gráfica 1 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema NACE 1D196, en función de la ausencia y presencia del hidrocarburo. La curva de polarización potenciodinámica se trazó a una velocidad de barrido de 0.1 mV/s. El potencial de corrosión que presentan los distintos sistemas es de -0.61 ± 0.01 V vs Hg/HgCl(s)/KCl (sat) (SCE). Para la solución con hidrocarburo, se observa que la presencia de éste afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando mayor efecto en la parte de oxidación. Esto indica que la interacción del hidrocarburo con los diferentes agentes corrosivos modifica el proceso de corrosión.



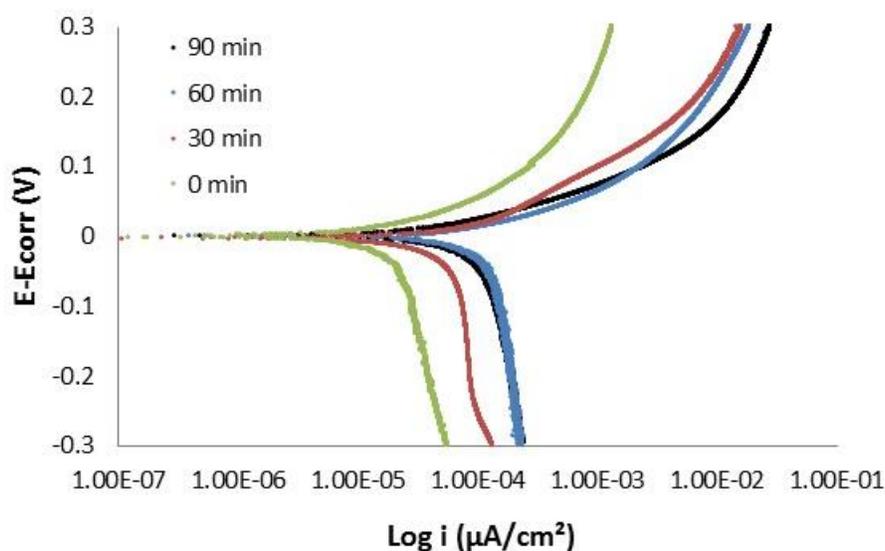


Gráfica 1. Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas con una velocidad de barrido de 0.1 mV/s, sobre acero al carbono AISI 1018 en una solución NACE 1D196 con presencia y ausencia de Hidrocarburo para un sistema de velocidad de flujo continuo (marcadas, respectivamente en la figura).

La gráfica 2 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para el sistema en estudio al evaluar el sistema con velocidad de flujo continuo, en función del tiempo y de la ausencia del hidrocarburo. Se observa que al aumentar el tiempo de exposición, afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando que las corrientes obtenidas son mayores conforme el tiempo aumenta. El potencial de corrosión que presentan en el sistema es de $-0.61 \pm 0.01V$ vs Hg/HgCl(s)/KCl(sat) (SCE).



Gráfica 2. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono AISI 1018 en una solución tipo NACE 1D196 a diferentes tiempos de exposición y en ausencia de hidrocarburo.



Gráfica 3. Curvas de polarización obtenidas para un sistema de acero al carbono AISI 1018 en una solución tipo NACE 1D196 a diferentes tiempos de exposición y en presencia de hidrocarburo.

Parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema sin hidrocarburo

Conforme aumenta el tiempo de inmersión, los procesos difusivos presentes en el sistema aumentan, ya que los valores de la pendiente anódica y catódica se incrementan rápidamente en los distintos sistemas por lo que muestran un comportamiento no-Tafeliano. Por esta razón se hizo el cálculo de pendientes en el rango de potencial $E_{corr} \pm 60\text{mV}$ obteniendo los parámetros de corrosión mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de corrosión de los diferentes sistemas sin hidrocarburo.

Tiempo de inmersión	E_{corr} (V)	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)	I_{corr} (A/cm ²)
0 min	-0.61	0.063	-0.217	4.4E-04
30 min	-0.60	0.038	-0.290	3.33E-04
60 min	-0.61	0.067	-0.222	1.81E-04
90 min	-0.61	0.061	-0.070	1.31E-04



Parámetros de corrosión obtenidos para las curvas de polarización potenciodinámicas del sistema con hidrocarburo

Similarmente, la presencia del hidrocarburo favorece los procesos difusivos, mostrando un comportamiento no-Tafeliano, es por ello que para el cálculo de pendientes también se consideró el intervalo de potenciales $E_{corr} \pm 60$ mV obteniendo los parámetros de corrosión mostrados en la tabla 3. En ella se observa que las pendientes anódicas muestran un comportamiento muy similar para los diferentes tiempos, mientras que el efecto mayor se observa en la rama catódica ya que el aumento en el tiempo de inmersión provoca un aumento en la pendiente catódica. Cabe mencionar que estas corrientes obtenidas son mayores en comparación a los sistemas sin hidrocarburo.

Tabla 3. Parámetros de corrosión de los diferentes sistemas con hidrocarburo.

Tiempo de inmersión	E_{corr} (V)	b_a (V/dec)	b_c (V/dec)	i_{corr} (A/cm ²)
0 min	-0.60	0.063	-0.217	9.32E-04
30 min	-0.61	0.053	-0.228	8.23E-04
60 min	-0.61	0.043	-0.148	7.11E-04
90 min	-0.61	0.057	-0.180	5.44E-04

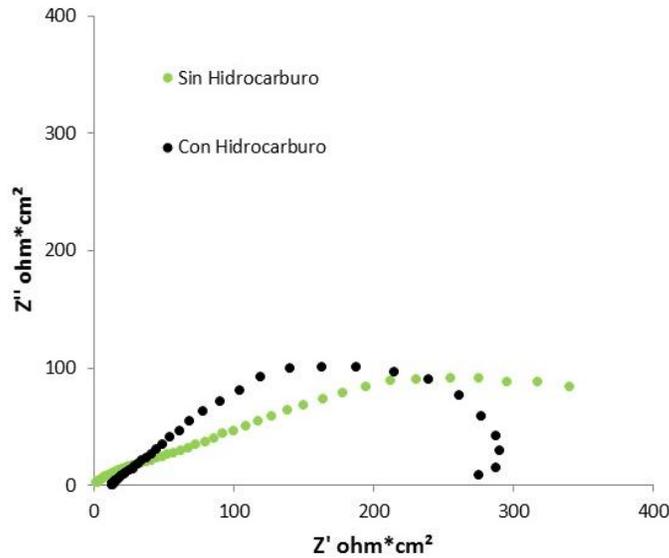
Espectroscopía de Impedancia electroquímica

Con el fin de establecer, de manera más sencilla, el número de etapas involucradas tanto en el proceso anódico como en el catódico, se realizaron pruebas con la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica. Esta técnica, se usa aprovechando las características de la misma de poder separar las contribuciones de diferentes fenómenos, de acuerdo al tiempo de relajación de cada una de ellas.

Los resultados de la técnica de espectroscopía de Impedancia Electroquímica mostraron que la superficie del acero se encuentra activa (ver gráfica 4), ya que los valores de impedancia real e imaginaria son bajos comparados con trabajos reportados en la literatura (M.A. Veloz).

Los espectros obtenidos son deformados y se observa la presencia de un semicírculo achatado. La presencia del hidrocarburo en la solución, modifica el proceso lo cual se observó en el aumento de los valores de las impedancias y al exhibirse un bucle inductivo en las bajas frecuencias, que se ha atribuido a especies adsorbidas o procesos de disolución.





Gráfica 4. Diagramas de Nyquist para el sistema sin hidrocarburo y en presencia de éste (marcadas, respectivamente en la figura, para el sistema de acero al carbono en una solución NACE 1D196.

CONCLUSIONES

En las curvas de polarización potenciodinámicas, la presencia de hidrocarburo en el sistema afecta tanto la parte anódica como la catódica, mostrando que las corrientes obtenidas son mayores que para el sistema sin hidrocarburo, en el análisis de tiempo de inmersión del electrodo muestra un aumento en las corrientes anódicas y catódicas conforme el tiempo es mayor lo anterior es importante ya que la presencia del hidrocarburo hace que el proceso de corrosión sea uniforme a través del tiempo. El uso de la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica muestra que la interacción del hidrocarburo con el sistema se ve modificado el proceso de corrosión ya que se observa procesos adsorptivos o procesos de disolución en comparación al sistema en ausencia de hidrocarburo.

REFERENCIAS

J.K. Heuer, J.F. Stubbings, "Anodic solution of Iron". Corrosion, (1998) print.

R. D. Merrick, Refinery experiences with cracking in wet H₂ Environments" Mat. Perf (2000) print.

Procedimiento NACE 1D196 "Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors".

R. Cabrera Sierra, E. Sosa M. T. Oropeza I. González, "Electrochemical Study on Carbon Steel corrosion process in alkaline sour medium". Electrochim Acta (2002) print.

E. Sosa R. Cabrera Sierra, M. T. Oropeza, F. Hernández, N. Casillas, R. Tremont, C. Cabrera, I. González, "Electrochemically Grown passive films on carbon steel (AISI 1018) in alkaline sour médium", Electrochim Acta, (2003). print.

M.A. Veloz. "Mecanismos de corrosión de acero al carbono en una solución amortiguadora de ácido acético, cloruros y H₂S". Tesis Doctoral (2003) print.



LAS MICROFACIES DE UNA SECUENCIA ARRECIFAL DEL BANCO IXMIQUILPAN, HIDALGO: ESTUDIO PALEOAMBIENTAL DE UN CASO

Carlos Esquivel Macías¹ y Kinardo Flores Castro²

¹ Centro de Investigaciones Biológicas/Área Académica de Biología, UAEH;

² Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH

RESUMEN

Los estudios del banco calcáreo Ixmiquilpan incluyen información geológica y paleontológica general; sin embargo, se ha considerado de origen arrecifal *sensu lato*, creando imprecisión sobre contenido faunístico y ambiente sedimentario. Ya que actualmente es común el uso de modelos estándar para precisar condiciones sedimentarias, el presente estudio describe paleontológica y petrológicamente los rasgos cambiantes de un paleoarrecife para asignar las facies y microfacies estándar presentes. La determinación de microfacies indica la presencia de las microfacies 4, 5, 6, 8 y 9 dentro de un banco que continuamente se modificaba, merced a un ambiente de alta energía y sugiere las facies 4, 5, 6 y 7 del modelo estándar de plataforma carbonatada. La secuencia indica ambientes con laguna en sus variantes: plataforma restringida y no restringida, canales inter arrecife, barrera, talud y borde de arrecife en un perfil breve pero continuo, por lo que la interpretación puramente “arrecifal” para este banco calcáreo podría enriquecerse con una imagen más dinámica.

ABSTRACT

Old geologic and paleontological studies on carbonate shelf “Ixmiquilpan” has been appointing to simple and continuous reef environment; However, these scope were incomplete because the all range of and macrofossil had not been yet employed; then, appeared a confuse sedimentary interpretation. Now, in the current paleontological and sedimentological study has been employing data respect to the Standard Facies Model, in order to do a better description on the changing reef scenario. The 4,5,6,8 and 9 microfacies were on a carbonate sequence named “Cerro de la Nube” at the south of Hidalgo State, México. These standard microfacies analysis reveals minor and continuous compositional changes, related to carbonate microstructures and microfossils in order to explain high energy reef complex variations. For instance, there is evidence on the fast replay of several Wilson Facies, as 4, 5, 6 and 7. Supporting such model the macrofossils are consistent with: lagoon inner shelf, intertidal sands channels, reef slope and reef sand. The purely rigid vision as reefbarrier shouldbe changed with some “dynamic picture”.

INTRODUCCIÓN

La región suroccidental del Estado de Hidalgo comprende numerosos bancos de calcita basados en calizas arrecifales postdiagenéticamente hidrotermalizadas, cuya explotación se inició a partir del siglo XVII (Consejo de Recursos Minerales, 1992; INEGI, 1992) que, por otra parte, facilitan el acceso a la observación de la roca no intemperizada. Es en la cercanía de uno de dichos afloramientos donde se aborda el presente estudio; sin embargo, históricamente la investigación geológica, aunque escasa y de carácter descriptivo general (Segeström, 1956, 1961; Fries, 1962, 1966; Simons y Mapes, 1957; Flores-Castro y Piñeiro-Ramírez, 1996; Carrillo y Suter, 1982; Suter *et al.*, 1997), permite dar cuenta de la abundancia de secuencias calcáreas cretácicas de origen marino que están ampliamente pendientes de estudio en el aspecto sedimentario y paleoecológico (Jhonson 1984; Esquivel-Macías *et al.*, 2011).





El cuerpo calizo estudiado, es parte de la provincia geológica “plataforma carbonatada Valles-San Luís Potosí”, PVSLP (Ortega-Gutiérrez *et al.*, 1992; 1993), donde algunos estudios litoestratigráficos y paleontológicos mencionan la posible pertenencia de este cuerpo a la Formación El Abra refiriéndose a la definición litoestratigráfica (Carrasco, 1970; 1971; López-Doncel, 2003; Enos, 1974) o a la Formación El Doctor (Wilson *et al.*, 1955; Muir, 1963; Carrillo-Bravo, 1971) por cercanía con la descripción original de dicho cuerpo las cuales se establecen habitualmente como sedimentos peri-arrecifales (Carrillo y Suter, 1991; Suter *et al.*, 1997).

Aunque para Hidalgo se acepta la presencia de dichos cuerpos de roca, basados en la descripción macroscópica de litología y fósiles (Segeström, 1956, 1961; Fries, 1962; Córdoba *et al.*, 1992; Carrillo-Martínez, 1981; 1997; Yta *et al.*, 1999) subsisten dudas con respecto a contenido faunístico, así como a la variación lateral (facial) de los ambientes de depósito que representan. El presente trabajo aborda la información paleontológica y petrológica sobre variantes sedimentarias menores en torno de una facies de barrera arrecifal bajo el criterio de microfacies estándar (SMF) de una localidad cretácica carbonatada.

ÁREA DE ESTUDIO

La localidad “Cerro de la Nube” (20°24’49” N – 99°01’35.8) se encuentra a 16 km al noroeste de Actopan, en la región suroccidental del Estado de Hidalgo, donde el acceso corresponde a la Carretera Federal 85 (figura 1).

El marco geológico exhibe un conjunto de unidades mesozoicas y cenozoicas que representan el intervalo Jurásico superior-reciente (López-Ramos 1972): Fm. Trancas del Jurásico superior, Doctor, El Abra, Tamabra y Tamaulipas consideradas del Cretácico Temprano, así como, las formaciones Soyatal, Mexcala y Méndez del Cretácico superior; cuerpos volcánicos y volcanoclásticos del Oligoceno-Plioceno; asimismo, depósitos aluviales cuaternarios. Terciario volcánico del Oligoceno - Mioceno (Fries, 1962, 1966; Geyne *et al.*, 1963; Segeström, 1956; Consejo de Recursos Minerales, 1992. Terciario volcánico plio-pleistocénico (Yta *et al.*, 1999) Terciario volcano-sedimentario (Fries, 1960, 1966). Todo sobre una provincia que recientemente se caracteriza litológicamente como la PVSLP (Carrillo Bravo, 1971) pero por su estilo estructural pertenece a la SMO (Ferrusquia-Villa Franca, 1998; Aranda-Torres *et al.*, 2000)

MÉTODO Y CUALIDADES DEL AFLORAMIENTO

Las interpretaciones se basan en los principios litológicos (Pettijohn, 1957; Dunham, 1962; Folk, 1968) y estratigráficos para describir cuencas sedimentarias (Wilson, 1975, 1990) y el análisis de Microfacies estándar, que es basado en los conceptos de Flügel (1978). La asignación de facies se considera bajo los modelos ambientales básicos de Dodd y Stanton (1990) y Wilson (1975), además de reportes paleontológicos previos de la PVSLP (Alencáster, 1984, 1990, 1998; Aguayo-Camargo, 1977; 1998).

El trabajo de campo consistió en el reconocimiento del cuerpo de roca, algunos rasgos estructurales, levantamiento de perfiles estratigráficos, recolecta de muestras, así como prospección y rescate de material fósil en un afloramiento horizontal de 5 metros de longitud donde se suceden transicionalmente sobre un bloque de falla normal inclinado 45 grados, 11



cambios evidentes a primera vista desde el punto de vista tafonómico. Cada uno de los 11 niveles fue medido entre sus contactos transicionales, luego recolectado y microlaminado a 30 micras para posteriormente ser descrita su petrología y definir la microfacies que representa con fines de la siguiente discusión paleoambiental.

El trabajo de laboratorio involucró el análisis petrográfico y de microfacies estándar de láminas delgadas. La determinación taxonómica de rudistas se realizó con base en Alencáster (1984; 1990; 1998; *com. pers.* 2003) y Alencáster y Oviedo (1998), mientras que para gasterópodos se utilizó Buitrón (2003).



Figura 1. Localización y acceso al área de estudio

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se condensa la descripción de las muestras de la sección “Cerro de la Nube” en el orden estratigráfico acostumbrado y junto al número de muestra se menciona el espesor de los estratos, con ello el cuadro da idea del perfil, sin necesidad de representar la simbología convencional litológica y de los contactos por motivos de espacio.





Tabla 1. Descripción de las muestras de la sección Cerro de la Nube.

MUESTRA Y ESPESOR	COMPOSICIÓN	TEXTURA	MFS	FACIES	FOLK	DUNHAM	CONTENID O FÓSIL	AMBIENTE
11 4 cm	Peloides (2%) Intraclastos (5%) Micrita uniforme (5%) Esparita 40%) Micrita peloidal (10%)	No siliciclastos No hay selección	8	7	Bioesparita	Rudstone	Microbioclastos (5%) Macrobioclastos (70%)	Plataforma somera no restringida o laguna costera. Bajonivel de oleaje
10 21 cm	Peloides (5%) Evaporitas (2%) Micrita uniforme (5%) Micrita peloidal (5%)	No siliciclastos No hay selección	8	7	Bioesparita	Wackstone/ Floatstone	Rudistas (60%) Foraminíferos (5%)	Plataforma somera no restringida o laguna costera Bajo nivel de oleaje
9 42 cm	Peloides (10%) Micrita peloidal(10%)	No siliciclastos No hay selección	8	7	Biomicrita	Wackstone/ Floatstone	Foraminíferos (5%) Milíolidos (3%) Textuláridos (1%) Rudistas (25%)	Plataforma somera no restringida o laguna costera Bajo nivel de oleaje, bien oxigenado
8 19 cm	Intraclastos (1%) Evaporitas (1%) Micrita peloidal (20%)	No siliciclastos No hay selección	5	4	Intraesparita	Floatstone	MilíolidosT extuláridos (2%) Rudistas mal seleccionados (60%)	Zona media del talud del banco
7 21 cm	Peloides (15%) Intraclastos (2%) Micrita uniforme (5%) Micrita peloidal (10%)	No siliciclastos Bioclastos mal seleccionados	4	4	Pelmicrita/ Biomicrita	Packstone/ Floatstone	Macrogasterópodos (15%) Rudistas (20%)	Parte media de talud pre-arrecifal Agua nerítica interior





Tabla 1. (continuación)

MUESTRA ESPESOR	COMPOSICIÓN	TEXTURA	MFS	FACIES	FOLK	DUNHAM	CONTENIDO FÓSIL	AMBIENTE
6 20 cm	Sin aloquímicos Micrita peloidal (80%)	No siliciclastos Bioclastos bien seleccionados	9	7	Biomicrita	Mudstone/ Wackstone	Milífolidos (2%) Macrobioclastos (30%)	Plataforma somera no restringida de laguna post-arrecifal
5 164 cm	Micrita uniforme (10%) Micrita peloidal (20%) Evaporita (2%)	No siliciclastos Bioclastos medianamente seleccionados	8	7	Biomicrita	Wackstone/ Packstone	Microbioclastos (30%) Macrobioclastos (40%) Textularidos y Orbitolinidos (30%)	Fangos calcáreos Plataforma somera no restringida de laguna post-arrecifal y Canales interarrecife
4 144 cm	Peloides (5%) Intraclastos (10%) Micrita peloidal (20%)	No siliciclastos Bioclastos bien seleccionados	4	5	Pelesparita / Bioesparita	Grainstone	Gasterópodos (10%) Rudistas (40%) Textularidos (5%) Briozoarios	Zona media de talud o banco. Fangos interarrecifales
3 15 cm	Peloides (10%) Intraclastos (1%) Micrita uniforme (5%) Microesparita (5%)	No siliciclastos No hay selección	6	4	Bioesparita	Floatstone/ Rudstone	Microbioclastos (1%) Macrobioclastos (50%) Gasterópodos (50%) Textularidos (10%)	Talud pre-arrecife supramareal o borde de arrecife. Fangos interarrecifales
2 56 cm	Micrita uniforme y peloidal (15%) Microesparita (5%)	No siliciclastos Medianamente seleccionados	5 – 6	4	Bioesparita/ Inraesparita	Grainstone/ Packstone	Gasterópodos (15%) Rudistas (80%)	Parte alta de la pendiente o zona media
1 120cm	Micritapeloidal (80%) Evaporita (1%)	No siliciclastos Bioclastos bien seleccionados	8	7	Biomicrita	Wackstone	Milífolidos (1%) Textularidos (1%) Rudistas (30%) Calciesferas (2%) Dacycladidos (5%)	Plataforma laguna interna no restringida, con invasión de agua nerítica

Dados los antecedentes ya expuestos de las plataformas carbonatadas en la región, queda evidente su amplia extensión lateral y su potente espesor a nivel regional del centro oriente de México, particularmente en los estados de Querétaro, Hidalgo y San Luis Potosí. No





obstante que esa consideración preliminar se soporta con el concurso de la litología y algunos fósiles macroscópicos, particularmente los de rudistas, es necesario ampliar las bases de dicha afirmación y en todo caso describir con más precisión las variaciones menores que solía tener el ambiente sedimentario que las produjo para lograr mejor entendimiento de los cuerpos de roca implicados.

Consecuentemente la secuencia bajo estudio, al ser típica respecto de lo descrito en la introducción para las Formaciones EL Abra/El Doctor, es adecuada para un estudio de caso dentro de la caracterización litológica para asociaciones arrecifales fragmentarias. Dicha caracterización fragmentaria de la Formación “El Doctor” en el Banco Ixmiquilpan es homóloga de la facies “Cerro Ladrón” de la misma formación descrita por Wilson (1955) en el adyacente estado de Querétaro; por lo tanto, se documenta mejor con la presencia de las microfacies estándar 4, 5, 6, 8 y 9, asociadas a las facies estándar 4, 5, 6 y 7 (Wilson, 1975) de acuerdo con la información obtenida de la tabla 1. A pesar de que el afloramiento analizado es una fracción de las potentes cuerpos calizos de la región, es una sección elegida al azar entre muchas posibles dentro de un bloque de falla normal que muestra continuidad por cientos de metros del mismo material; en consecuencia se puede juzgar como un estudio de caso con carácter preliminar, pero que no deja de mostrar el dinamismo y capacidad de recuperación de los ambientes carbonatados de banco dentro de las oscilaciones de energía conocidas en los mismos.

En la tabla 1 se describen las muestras en el mismo orden que guardan naturalmente y por tanto evidencia la continuidad de las condiciones de banco dentro de las facies 4, 5, 6, y 7 (ya que los rudistas formaban parches sobre extensos fondos someros bien oxigenados, e iluminados) pues la evidencia es consistente con una plataforma marina sujeta a condiciones eventuales de alta energía. De acuerdo a los rasgos registrados (tabla 1) este escenario debe sustituir al que es interpretado informalmente como una barrera cuando se invoca ambiente arrecifal para el cretácico (Albiano-Cenomaniano) de esta región. Al parecer las condiciones representadas por las microfacies estándar (SMF's) 4, 5, 6, 8 y 9 son parte fundamental de las variaciones naturales esperables dentro de las facies 4, 5, 6 y 7 que es el intervalo ambiental entre la pendiente prearrecifal y la plataforma interna restringida porque: la SMF 4 es depositada plenamente sobre la pendiente o facies 4 (Fkugel, 1978); las SMF's 5 y 6 son características de la existencia de arrecifes en márgenes de plataforma en la parte alta de la pendiente superior y en plataformas carbonatadas tipo banco (Flügel, 1978) donde se reconocen las brechas de rudistas (Flotastone y Rudstone); aunque en los presentes datos llama la atención que no se registró la microfacies 7, denotando una aparente falta de continuidad ambiental, es probable que se deba a muestreo insuficiente, pues no hay razones que le impidan ocurrir, tratándose de una asociación de plataforma abierta de laguna postarrecifal en profundidad fótica; por último las SMF's 8 y 9 son mezclas de fuertes variaciones en cuanto a frecuencia y tipo de granos esqueléticos, también dentro de las facies postarrecifales (Flügel, 1978); sin embargo, son interpretadas aquí porque los microfósiles de la tabla 1 las apoyan.

Por lo tanto éste estudio de caso sobre microfacies estándar, mediante el ejemplo de un solo afloramiento, sustenta por sí misma la denominación “banco” arrecifal. Ello desde el punto de vista de la definición de banco “de los parches y brechas de rudistas”; pero lo más importante en el presente caso es el ejemplo de la integración del concepto de microfacies, junto a de la petrología, los microfósiles y los macrofósiles (tabla 1, figura 2); lo cual evidencia mejor los rasgos paleoambientales que genera la distribución en parches o comunidades de rudistas denominadas bancos. Tales bancos se rodean característicamente por arenas bioclásticas calcáreas y fangos calcáreos que también están presentes; estos últimos, uniendo zonas



expuestas a la influencia oceánica (Facies 4) como arenas bioclásticas gruesas/muy gruesas expresadas en Rudstones y Floatstones (Facies 5), con zonas adyacentes de plataforma no restringida donde las micritas claras predominan precedidas por Grainstone, Wackstone y Packstone (Facies 6 y 7).

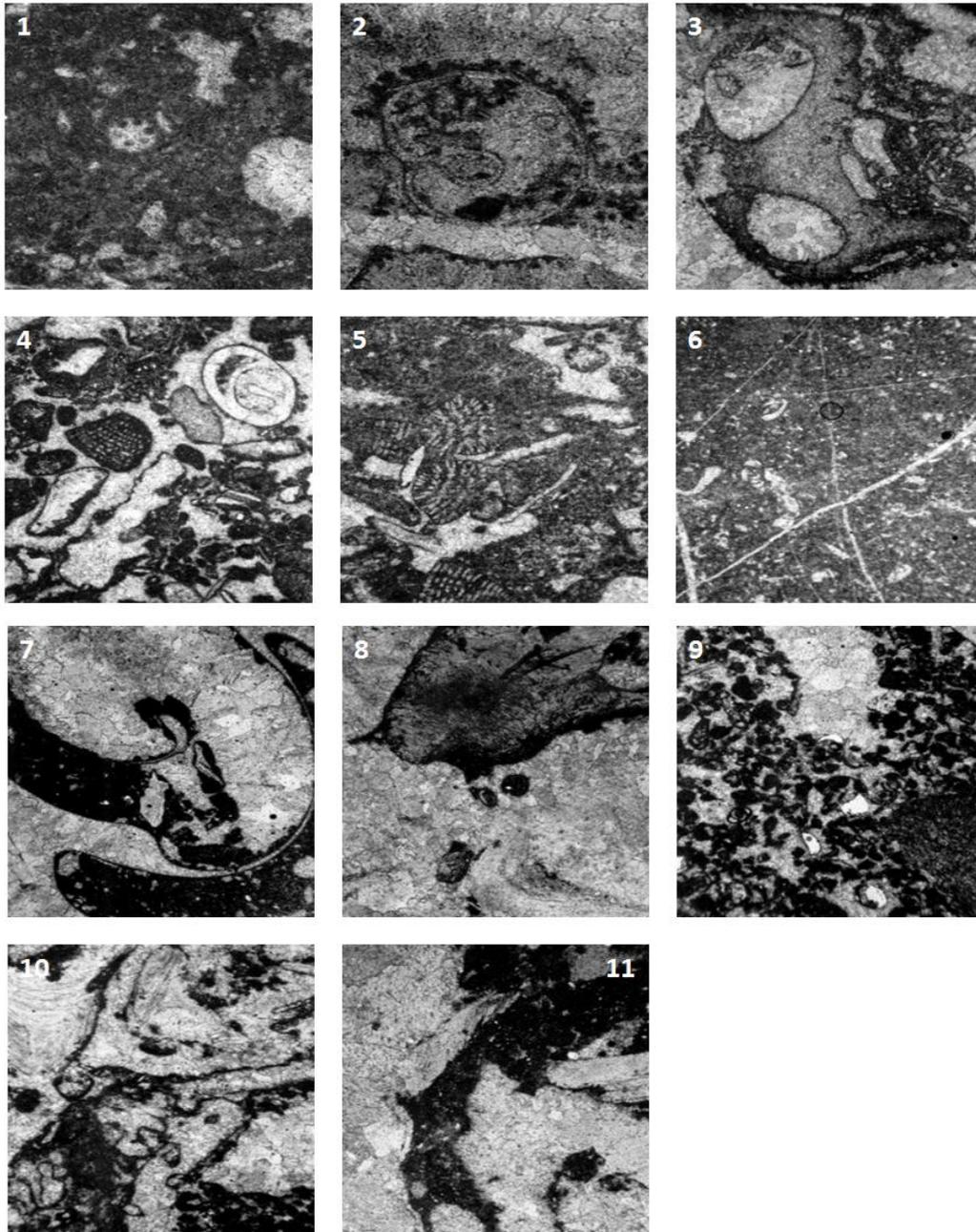


Figura 2. Láminas delgadas correspondientes a las muestras 1-11 indicadas en la tabla 1, 40X.





CONCLUSIONES

Muy conveniente sería aplicar este trabajo a un muestreo más amplio en sentido vertical para obtener una secuencia más potente que respaldaría la afirmación de las condiciones estables a largo plazo de banco de rudistas, que ya son sugeridas a primera vista de los espesores del banco calizo Ixmiquilpan. Además, la comparación con otros perfiles cercanos bajo el mismo método de SMF´ daría mayor sustento a la extensión lateral de las variaciones finas atribuidas a los cambios de energía en un banco calcáreo. Por último la aplicación del criterio de microfacies para rampa carbonatada (RMF´s), las cuales reflejan mejor que las SMF´s la dinámica de los sistemas sedimentarios carbonatados (Flügel, 1978) también es recomendable en próximos trabajos.

BIBLIOGRAFÍA

- Aguayo-Camargo, J. E. (1977). Sedimentary Environments and Diagenesis of a Cretaceous Reef Complex, Eastern México. *Anales del Centro de Ciencias del Mar y Limnología*, UNAM, 52 p.
- Aguayo-Camargo, J. E. (1998). The Middle Cretaceous El Abra Limestone at its Type Locality (Facies, Diagenesis and Oil Emplacement), East Central México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 15 (1): 1-8.
- Alencáster, G. (1984). Late Jurassic-Cretaceous Molluscan Paleogeography of the Southern Half of México, in Westermann, G.E.G. (ed.), *Jurassic-Cretaceous Biochronology and Paleogeography of North America*. Canadá, Geological Association of Canadá Special Paper, 27: 77-88.
- Alencáster, G. (1990). Los Rudistas: Origen Diversificación, Provincialismo en Eurasia en América y Extinción: *Revista de la Sociedad Mexicana de Paleontología*, 3 (1): 47-65.
- Alencáster, G. (1998). New Caprinid Rudist Genera *Guzzyella* and *Muelleredia* (Bivalvia-Hippuritacea) from the Albian (Cretaceous) of Central México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 15 (1): 91-104.
- Alencáster, G. y A. García Oviedo. (1998). Re-Examination of the Genera *Texicaprina* Coogan, *Mexicaprina* Coogan and *Kimbleia* Coogan (Caprinid Rudists) from the Albian of Central México. *Revista de la Sociedad Mexicana de Paleontología*, 8 (2): 163-179.
- Aranda-Gómez, J. J., R. Torres-Hernández, G. Carrasco Núñez, y A. Aguillón-Robles. (2000). Contrasting Styles of Laramide Folding Across the West-Central Margin of Cretaceous Valles-San Luis Potosí Carbonate Platform, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 17 (2): 97-111.
- Buitrón-Sánchez, B. E. (2003). Gasterópodos cretácicos (Aptiano-Albiano) de la región de San Lucas, estados de Michoacán y Guerrero, en Soto, L., (ed.), *Agustín Ayala-Castañares: Universitario, impulsor de la Investigación Científica*. México, D. F. Instituto de Ciencias del Mar y Limnología, UNAM: 177-178.
- Carrasco, B. (1970). La Formación El Abra (Formación el Doctor) en la Plataforma Valles-San Luis Potosí. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*: 97-99.
- Carrasco, B., (1971). Litofacies de la Formación El Abra en la Plataforma de Actopan, Hgo. *Revista del Instituto Mexicano del Petróleo*: 5-26.
- Carrillo-Bravo, J. (1971). La Plataforma Valles-San Luis Potosí. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, XXIII (1-6): 102 p.
- Carrillo-Martínez, M. (1981). Contribución al estudio geológico del Macizo Calcáreo "El Doctor", Querétaro. *Revista del Instituto de Geología*, UNAM, 5 (1): 25-29.





- Carrillo-Martínez, M. (1997). Hoja Zimapán 14Q-e (7) con Resumen de la Geología de la hoja Zimapán, estados de Hidalgo y Querétaro. Carta Geológica de México, Serie 1:1 000 000: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Geología, 1 mapa con texto.
- Carrillo-Martínez, M. y M. Suter-Cargneluti. (1982). Tectónica de los alrededores de Zimapán, Hidalgo y Querétaro, *en* Sociedad Geológica Mexicana, Convención Geológica Nacional, 6, México, D. F. Libro Guía de la excursión geológica a la región de Zimapán y áreas circundantes, estados de Hidalgo y Querétaro, México: 1-20.
- Carrillo-Martínez, M. y M. Suter-Cargneluti. (1991). Región de Zimapán, Hidalgo. Observaciones de un ejemplo de la tectónica de la Sierra Madre Oriental, *en* Convención Sobre la evolución Geológica de México-Primer Congreso Mexicano de Mineralogía, UNAM, UAEH, Sociedad mexicana de Mineralogía, SEP: 2-20.
- Consejo de Recursos Minerales. (1992). Monografía Geológico-Minera del Estado de Hidalgo, Publicación M-3e, Pachuca, Hidalgo. Secretaría de Energía, Minas e Industria Paraestatal, Subsecretaría de Minas e Industria Básica: 9p.
- Córdoba, D. A., C. Pedrazzini, L. López-Ávila, L. Silva-Mora y A. Castro-García. (Compils.), (1992). Carta Geológica del Estado de Hidalgo, escala 1:250, 000. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Instituto de Geología, UNAM. SEP. México D. F.: 1 mapa.
- Dodd, J. R. y R. J. Stanton. (1990). *Paleoecology, Concepts and Applications* New York, John Wiley and Sons, Inc.: 328 p.
- Dunham, R. J. (1962). Classification of Carbonate rocks according to depositional texture. *American Association of Petroleum Geologist Memoir*, 1: 108-121.
- Enos, P. (1974). Reefs, Platforms, and Basin of Middle cretaceous in Northeast México. *The American Associations of Petroleum Geologist Bulletin*, 58 (5): 800-809.
- Esquivel-Macías, C., V. M. Bravo Cuevas y K. A. Gonzalez Rodriguez. (2011). Contribución al conocimiento de la litoestratigrafía y paleobiología del extreme meridional de la plataforma Valles-San Luis Potosí, Noroccidente del estado de Hidalgo. *Ciencia Universitaria* 2 (1): 83-98
- Ferrusquía-Villafranca, I., (1998). Geología de México: Unasinopsis, *en* Ramamoorthy, T. P., R. Bye, A. Lot, y J. Fa. (eds.), *Diversidad Biológica de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Biología, México, D. F.:* 3-108
- Folk, L. R. (1968). *Petrology of Sedimentary Rocks*. Hemphills, Texas, USA: 170 p.
- Flores-Castro, K. y F. Piñero-Ramírez . 1996. Geología y Geoquímica de las Áreas aledañas al distrito minero de Zimapán, Hidalgo. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Investigaciones en Ciencias de la Tierra, 35 p.
- Flügel, E. (1978). *Mikrofazielle Untersuchungs-methoden von Kalken*, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg: 454 p.
- Fries, C. Jr. (1960). Geología del Estado de Morelos Boletín del Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México, 60: 236 p.
- Fries, C. Jr. (1962). Hoja Pachuca 14q-e (11), con resumen de la geología de la hoja Pachuca, estados de Hidalgo y México, Serie 1:100 000: Universidad Nacional Autónoma de México: 1 mapa con texto.
- Fries, C. Jr. (1966). Resumen de la Geología de la Hoja Pachuca, Estados de Hidalgo y México, Carta geológica de México, serie 1: 000 000. Instituto de Geología, UNAM
- Geyne, A. R., C, Fries Jr, K. Segeström, F. Black, F. y I. F. Wilson. (1963). Geología y Yacimientos minerales del Distrito de Pachuca-Real del Monte, Estado de Hidalgo, México. Consejo de Recursos Naturales no Renovables. Pub., SE 14: 217 p.
- Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática , INEGI. (1992). Síntesis Geográfica del Estado de Hidalgo. Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática, México, D.F.:134 p.



- Jhonson, C. (1984). Paleocology, Carbonate petrology and depositional environments of lagoonalfacies, Cupido and El Abra formations northeastern México. University of Colorado at Denver, tesis de maestría: 147 p.
- López-Doncel, R. (2003). La Formación Tamabra del Cretácico Medio en la porción central del margen occidental de la Plataforma Valles-San Luís Potosí, centro- noroeste de México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 20 (1): 1-19.
- López-Ramos, E. (1972). Carta geológica del Estado de Hidalgo, escala 1:500 000. Instituto de Geología, UNAM, Serie de Cartas Geológicas Estatales: 1 mapa.
- Pettijhon, F. J. (1957). *Sedimentary Rocks*. Harper and Brothers, New York, USA: 718 p.
- Segeström, K. (1956). Estratigrafía y Tectónica del Cenozoico entre México, D. F. y Zimapán, Hidalgo, *en* Maldondo-Koerdell (ed.) *Estratigrafía del Cenozoico y del Mesozoico a lo largo de la carretera entre Reynosa, Tamaulipas y México, D.F., Tectónica de la Sierra Madre Oriental, México, D. F.: Guía de Excursiones del XX Congreso Geológico Internacional*: 311-322.
- Segeström, K. (1961). Geología del suroeste del Estado de Hidalgo y del Noroeste del Estado de México. *Boletín de la Asociación Mexicana de Geólogos Petroleros*, 3, (3-4): 147-168.
- Suter, M., J. Contreras-Pérez y H. Ochoa Camarillo. (1997). Structure of the Sierra Madre Oriental fold-thrustbelt in east-central México, *en* II Convención sobre la Evolución Geológica de México y Recursos Asociados, Pachuca, Hidalgo, Libro-Guía de las excursiones geológicas, Excursión 2. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo e Instituto de Geología de la Universidad Nacional Autónoma de México: 45-63.
- Wilson, B. W., J. P. Hernández y E. T. Meave. (1955). Un Banco Calizo del Cretácico en la parte Oriental del Estado de Querétaro, México. *Boletín de la Sociedad Geológica de México*, XVIII, (1): 1-10.
- Wilson, J. L., (1975), *Carbonate facies in geologic history*: Berlin, Springer, 471 p.
- Wilson, J. L. (1990). Basement structural controls on Mesozoic carbonate facies in México-a review, *in* Tucker, M., J. L. Wilson, P. D. Crevello, J. F. Sarg and J. F. Read (eds) *Carbonate platforms, facies, sequences and evolution*. International Association of Sedimentologist, Special Publications 9: 235-255.
- Yta, M., C. J. Galván y C. R. Esparza (1999). Carta Metalogénica-Geológica-Estructural del Estado de Hidalgo, Pachuca, Hidalgo, escala 1: 250, 000. Consejo de Recursos Minerales, Secretaria de Comercio y Fomento Industrial: 1 mapa.



PARÁMETROS QUE AFECTAN LA DISOLUCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO CONTENIDOS EN CAOLÍN MEDIANTE EL USO DE ÁCIDO CÍTRICO Y TIOSULFATO DE SODIO

Patricia Nayeli Olvera Venegas ¹, Leticia Esperanza Hernández Cruz ¹, Gretchen Terri Lapidus Lavine ²

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, C.P. 42184 Hidalgo, México. Correo e: pattytolvera@gmail.com

²Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Depto. Ing. de Procesos e Hidráulica, Av. San Rafael Atlixco No.186, Col. Vicentina C.P. 09340 Del. Iztapalapa, México

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de la temperatura, pH y la concentración de tiosulfato de sodio en la disolución de óxidos de hierro a partir de caolín mediante el uso de ácido cítrico y tiosulfato de sodio. Se cribó en seco el caolín, proveniente de Veracruz, México, obteniéndose tamaños de partícula de entre -100 +250 mallas. Posteriormente el mineral fue caracterizado mediante difracción de rayos X (DRX), espectrofotometría de energía dispersiva (EED) y absorción atómica (AA). Se realizaron lixiviaciones con 50 g L⁻¹ de soluciones de 0.9 M ácido cítrico, variando la temperatura (60, 75 y 90 °C), el pH (1, 2, 3 y 4) y la concentración de tiosulfato (0.5, 0.3 y 0.1 M). La temperatura y el pH influyen mayormente sobre la disolución de hierro debido, por un lado, a la cinética de formación del agente oxidante (HSO₃⁻) y por el otro, la disociación del ácido cítrico. Se obtuvo la máxima extracción del hierro (92%) en 4 horas a 90 °C, pH3, 0.5 M de tiosulfato de sodio.

ABSTRACT

In this work, the effect of the temperature, pH, and thiosulfate concentration was studied on the dissolution of iron oxides from kaolin with citric acid. The kaolin, from Veracruz, Mexico, was previously dry sieved to obtain samples with particle sizes between -100 +250 mesh. The ore was characterized by X-ray diffraction (XRD), energy dispersive spectrometry (EDS) and atomic absorption (AA). Leaching experiments were performed with 50 g/L of a 0.9 M citric acid solution, varying the temperature (60, 75 and 90 °C), pH (1, 2, 3 and 4) and thiosulfate concentration (0.5, 0.3 and 0.1 M). Both the temperature and the solution pH greatly influence iron dissolution since this depends on the formation kinetics of the reducing agent (HSO₃⁻), as well as on the citric acid dissociation. A maximum of iron extraction (92%) was obtained at 90°C, pH 3, 0.5 M sodium thiosulfate.

INTRODUCCIÓN

El caolín es un aluminosilicato hidratado (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), utilizado principalmente en aplicaciones industriales debido a sus propiedades químicas, físicas y fisicoquímicas únicas (Asmatulu, 2002). Se emplea como materia prima en la fabricación de cerámicos, recubrimiento y relleno de papel, caucho, vidrio, material refractario; además, es componente de pinturas, relleno de plásticos, aplicaciones cosméticas, etc. (Panda, Mishra, Mishra, & Singha, 2010). La presencia de impurezas, particularmente el hierro, imparte color al caolín, afectando su utilidad para sus diversas aplicaciones (Saikia, y otros, 2003).





La remoción del hierro del caolín es de particular importancia en la industria, puesto que la calidad de las arcilla está medida en función del contenido de éste. El hierro puede formar parte o no de la red cristalina de la caolinita. Cuando está dentro de la red en bajas concentraciones, no afecta la coloración del mineral. Por otra parte, puede el caolín estar acompañado de algunos minerales de hierro como son hematita, magnetita, goethita, maghemita, pirita, etc.

La presencia de hierro coloidal, usualmente como óxidos hidratados de hierro, afectan más notoriamente en la blancura del caolín cuando éste es calcinado; su remoción es más complicada ya que el hierro es adsorbido fuertemente a las partículas del mineral y puede estar atrapado entre éstas.

Se utilizan comúnmente las técnicas de separación magnética, flotación de espuma, floculación selectiva, lixiviación biológica y lixiviación química para la remoción de óxidos de hierro (González & Ruiz, 2006). El uso de diferentes ácidos orgánicos e inorgánicos, así como de agentes complejantes para la disolución de compuestos de hierro (lixiviación) se ha evaluado en varios estudios (Cameselle, Núñez, Lema, & Pais, 1995) (Veglio, Passariello, Toro, & Marabini, 1996) (Lee, Tran, Park, Kim, & Kim, 2006).

Existen varias razones por las que el uso de los ácidos orgánicos es más conveniente. Una de las más importantes es que, la velocidad de disolución es significativamente más rápida en ácidos orgánicos, principalmente en el ácido cítrico y oxálico, debido a su capacidad quelante, estabilizan el hierro en solución en forma de aniones complejos solubles dentro de un amplio rango de pH, evitando la precipitación de hierro (Taxiarchou, Panias, Douni, Paspaliaris, & Kontopoulos, 1996). En especial, el hierro férrico y el hierro ferroso forman fuertes complejos con el citrato. Se ha establecido que el citrato y el ion metálico existen en estos complejos en la relación 1:1 (Frahm, 1958).

Lanford y Quinan (1948) estudiaron el sistema citrato-hierro férrico encontrando que el FeHCit^+ es el complejo predominante en soluciones ácidas (Lanford & Quinan, 1948). Se ha reconocido, que en el caso de los óxidos de hierro, la constante de velocidad de disolución incrementa linealmente con la constante de estabilidad del complejo de Fe(III). Por otra parte, la presencia de un agente capaz de reducir $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, acelera la disolución de los óxidos de hierro (Chiarizia & Horwitz, 1991). Se sabe que el tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) se dismuta en soluciones ácidas formando el dióxido de azufre (SO_2) o bisulfito (HSO_3^-) que a su vez actúan como reactivos reductores de hierro (Li, Rao, Jiang, Huang, & Peng, 2011).

De acuerdo a estas consideraciones, en este trabajo se presenta un estudio de la disolución de óxidos de hierro a partir de una arcilla caolinitica mediante el uso de ácido cítrico como agente complejante y tiosulfato de sodio como agente reductor con la finalidad de evaluar el efecto de la temperatura, pH y concentración de tiosulfato de sodio sobre la velocidad de disolución.

METODOLOGÍA

La arcilla caolinitica con la que se trabajó es proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla Veracruz, México; la cual fue previamente reducida de tamaño y tamizada en seco, obteniéndose una fracción entre -100 +250 mallas. Se tomaron muestras representativas de la arcilla tamizada y se caracterizaron para conocer su composición química mediante difracción de rayos X (DRX) (XRD, GBC MMA) y espectroscopia de energías dispersivas (EED) (SEM-EDS, JEOL JSM-6300). Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio de capacidad de 1 L. Para la agitación y control de la



temperatura se utilizó una parrilla de calentamiento y agitación con una barra magnética. Todos los experimentos se efectuaron con 50 g de la arcilla caolinítica por litro de una solución de 0.9 M ácido cítrico. Se variaron la temperatura (60, 75 y 90 °C), el pH (1, 2, 3 y 4) y la concentración de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 y 0.5 M). Se ajustó el pH con hidróxido de amonio y se midió continuamente con un pH-metro en la fase líquida (Corning Pinnacle 545 pH-meter). Se prepararon las soluciones utilizando reactivos de grado analítico (JT Baker) y agua desionizada (15Ω). Se alcanzó la temperatura deseada en el reactor (60, 75 y 90 °C) antes de agregar los sólidos. Se tomaron alícuotas a intervalos de tiempos preestablecidos, se centrifugaron para separar las fases y se analizó la concentración de hierro de la fase líquida, utilizando espectrofotometría de absorción atómica (Perkin Elmer 2380).

RESULTADOS

La diversidad de los minerales de hierro contenidos en el caolín, conduce a diferentes comportamientos de disolución, debido a sus diferentes estados de oxidación, su capacidad de formación de complejos, solubilidad y comportamiento hidrolítico (Xu & Gao, 2008). Por tal razón, es necesario primeramente conocer la composición mineralógica de la arcilla caolinítica. En este sentido la figura 1 muestra su difractograma, en el cual se identificaron picos característicos de la fase caolinita ($\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)\text{OH}_4$) y algunas impurezas como son la cristobalita (SiO_2), tridimita (SiO_2), cuarzo (SiO_2), ilmenita (FeTiO_3), greigita (Fe_3S_4) y magnetita (Fe_2O_3).

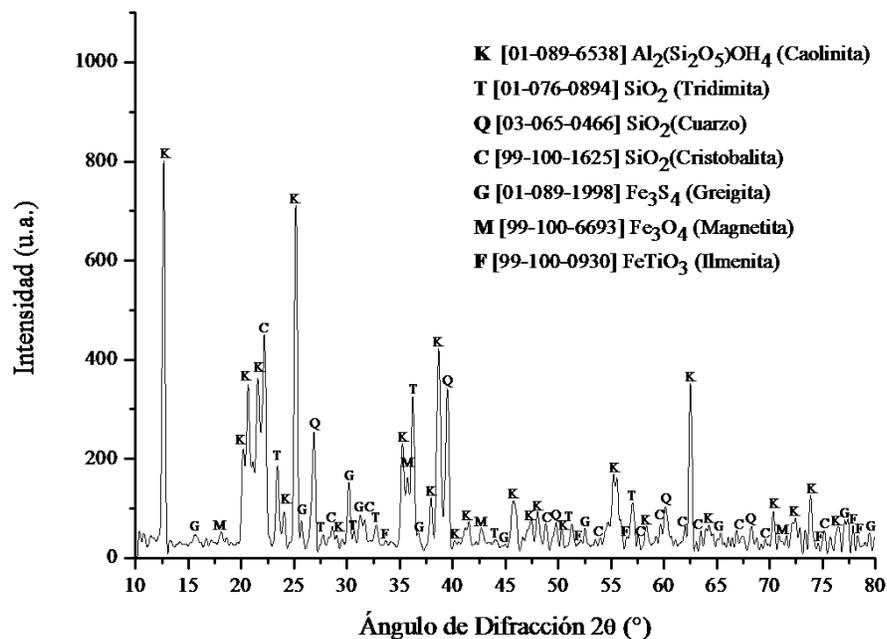


Figura 1. Difractograma del mineral caolinítico proveniente de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla Veracruz, tamaño de partícula -100 +250 mallas.

Se corroboró la presencia de algunos de estos compuestos por EED (Tabla I), como son la sílice (SiO_2) y la alúmina (Al_2O_3), los cuales son compuestos inherentes de la caolinita, así como la presencia de otras impurezas como son óxidos de titanio (TiO_2), óxido de hierro

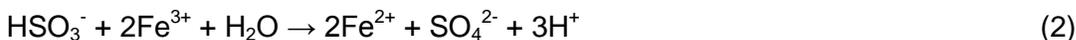


(Fe₂O₃), óxido de sodio (Na₂O), óxido de magnesio (MgO), óxido de potasio (K₂O), óxido de calcio (CaO) y azufre (S). El contenido de Fe, fue cuantificado mediante absorción atómica (0.77%).

Tabla 1. Resultados obtenidos por espectroscopia de energías dispersivas del mineral caolinítico.

Fórmula	% Peso	Fórmula	%Peso
SiO ₂	60.56	CaO	0.05
Al ₂ O ₃	35.79	TiO ₂	1.32
Na ₂ O	0.18	Fe ₂ O ₃	1.36
MgO	0.09	S	0.32
K ₂ O	0.33	%Total	100

En cuanto a la disolución de los óxidos de hierro a partir del caolín, se sabe que el tiosulfato de sodio se dismuta en bisulfito (HSO₃⁻) (véase reacción 1), el cual es un fuerte agente reductor que actúa sobre los óxidos de hierro, tal como lo muestran la reacción (2), produciendo un gran incremento en la velocidad de disolución.



El hierro es quelado por el citrato. El ácido cítrico tiene una elevada solubilidad en soluciones ácidas, formando diferentes especies (figura 2).

Pérez y col. (2010) observaron elevados porcentajes de disolución a una temperatura igual al punto de ebullición del ácido. La figura 3 muestra una gráfica del porcentaje de hierro disuelto con respecto al tiempo, en donde se puede observar que para el caso del estudio realizado con tiosulfato de sodio (0.5 M) y ácido cítrico (0.9 M), hay un efecto notorio conforme se aumenta la temperatura, obteniendo extracciones de hierro del 47% a 60 °C, 70% a 75 °C y del 92% a 90 °C. En el caso de tiosulfato, la cinética de su descomposición y la formación de HSO₃⁻ se aceleran con la elevación de la temperatura, haciendo más reductora la solución lixivante.

En general, el proceso de disolución es afectado por el pH de la solución inicial (Panias, Taxiarchou, Douni, & Paspaliaris, 1996). En este caso particular, el pH determina, por un lado, el grado de disociación del ácido cítrico, y por el otro, la rapidez de oxidación de tiosulfato, la cual aumenta también con la acidez. El diagrama de distribución de especies, presentado en la figura 4, muestra las especies predominantes en solución como función del pH. El complejo Fe(Hcit) es el predominante en el intervalo de valor de pH en que se obtuvo la mayor disolución de hierro.



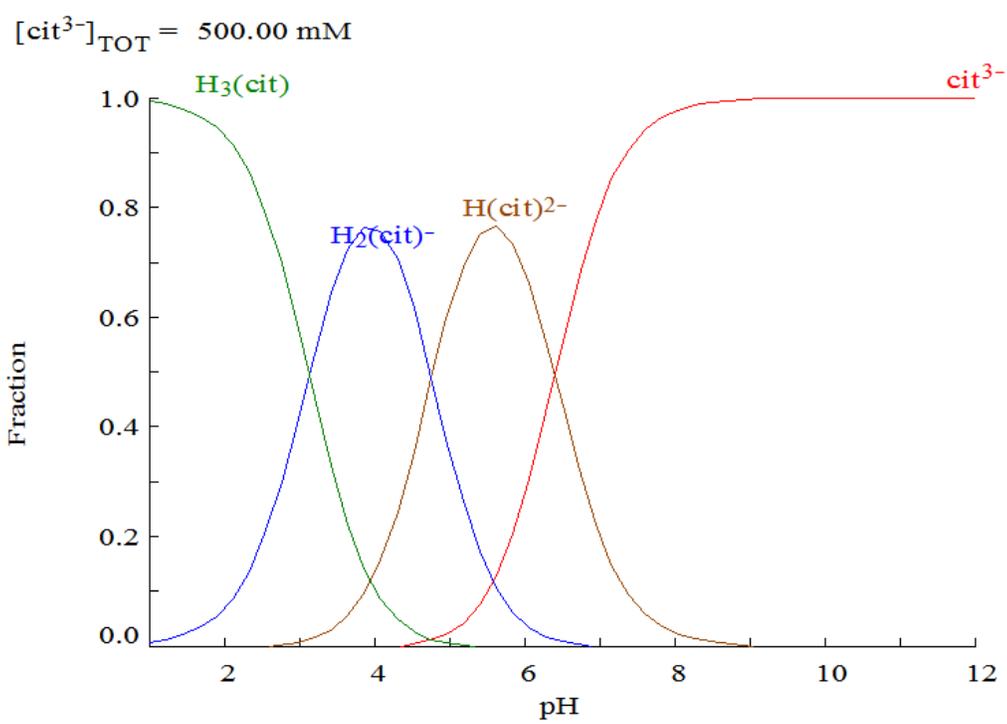


Figura 2. Diagrama de distribución de especies del anión cit^{3-} , elaborado en el software libre Medusa®.

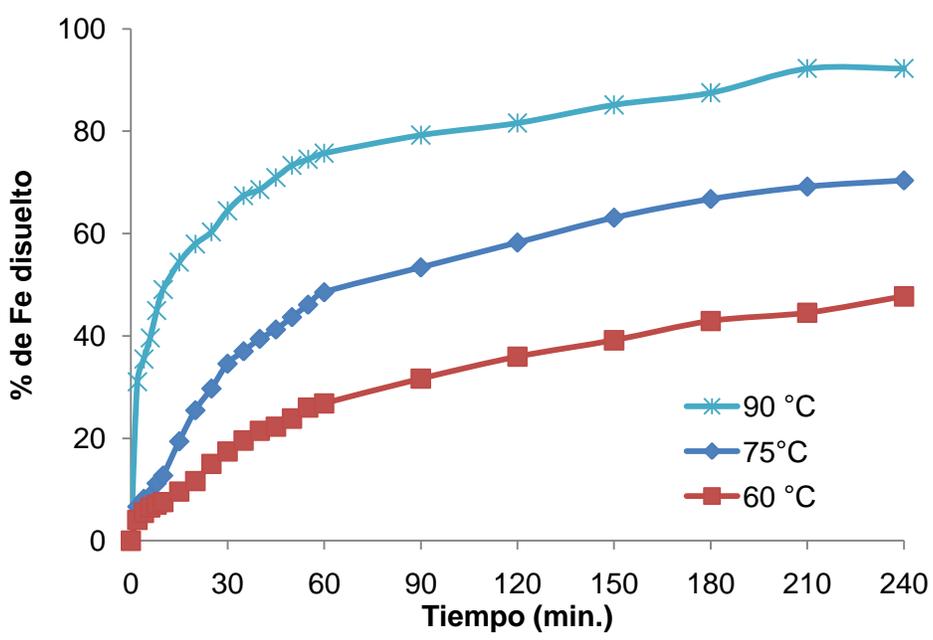


Figura 3. Efecto de la temperatura (60, 75 y 90 °C) sobre la disolución de hierro con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y pH=3.



$$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{TOT}} = 500.00 \text{ mM}$$

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{TOT}} = 48.50 \text{ } \mu\text{M}$$

$$[\text{cit}^{3-}]_{\text{TOT}} = 900.00 \text{ mM}$$

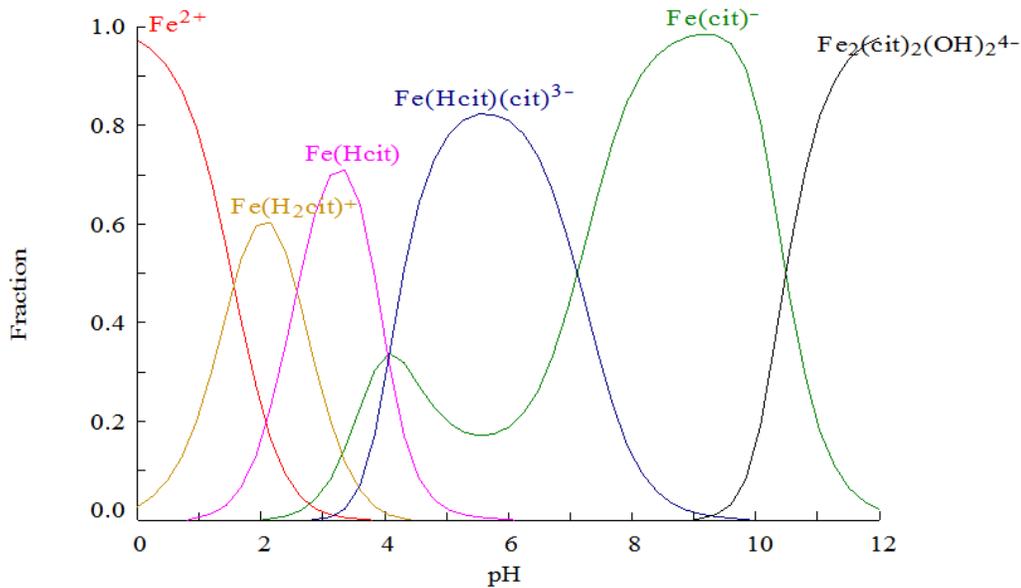


Figura 4. Diagrama de distribución de especies del sistema Fe^{2+} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y cit^{3-} , elaborado en el software libre Medusa®.

La figura 5 muestra las extracciones de hierro a 90°C con respecto al tiempo, variando el pH de la solución. Se observa que la cinética es mayor en un intervalo de 2 a 3 (más del 90% de extracción). La disolución de hierro es más lenta a $\text{pH} = 1$ (60% de extracción) debido a que el ácido cítrico no está disociado en soluciones tan ácidas. Por otro lado, a $\text{pH} = 4$ el tiosulfato difícilmente se dismuta, disminuyendo la velocidad de reducción del ion férrico y la consecuente extracción de hierro (60%). Se observa una disolución máxima de 99% a $\text{pH}=3$.

La figura 6, muestra el efecto de la concentración de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 y 0.5 M) a 90°C y $\text{pH} 3$. Se observa claramente que este parámetro no tiene efecto significativo en la disolución de los óxidos de hierro en el caolín ya que para todas las concentraciones se obtuvieron disoluciones de hierro superiores a 90%. Lo anterior se atribuye a que la reacción de dismutación (reacción 1) no es linealmente dependiente sobre la concentración a este valor de pH, especialmente a bajos niveles de tiosulfato.



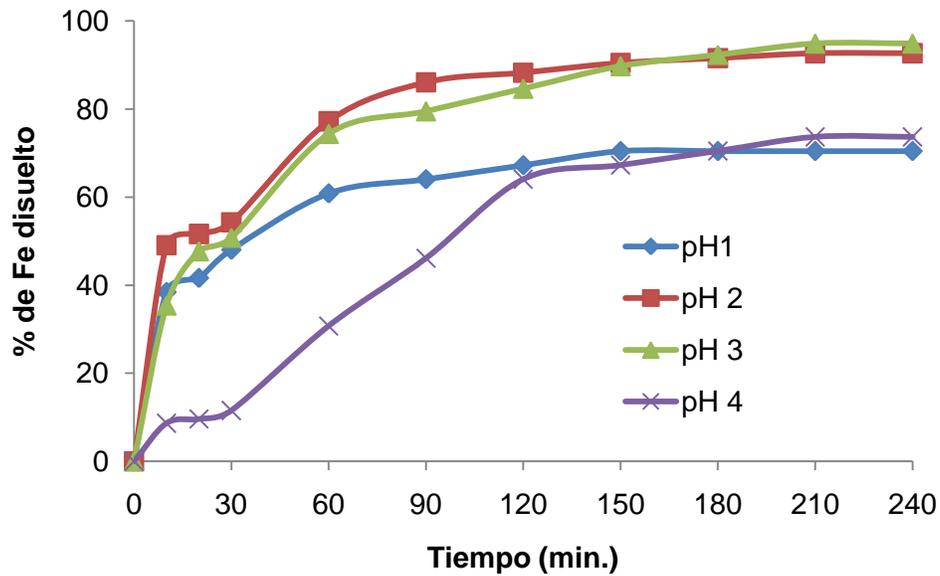


Figura 5. Efecto de la variación de pH (1,2,3 y 4) sobre la disolución de hierro con respecto al tiempo, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 0.9 M de ácido cítrico y 90 °C.

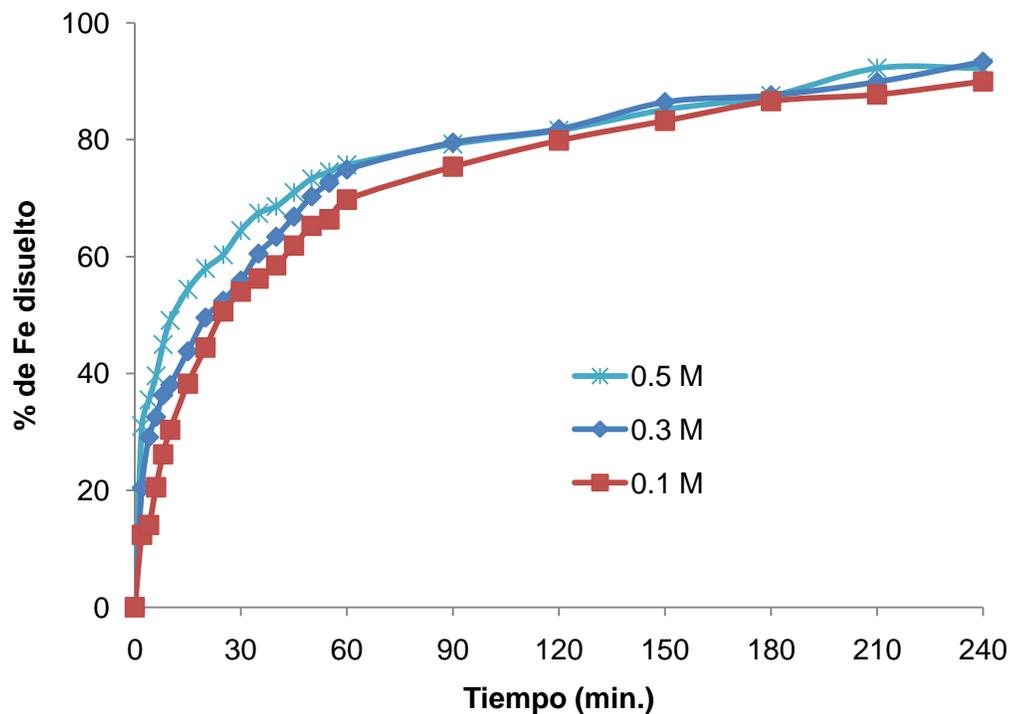


Figura 6. Efecto de la concentración de tiosulfato de sodio (0.1, 0.3 y 0.5 M) sobre la disolución de hierro con respecto al tiempo, 0.9 M de ácido cítrico, pH=3 y 90 °C.



CONCLUSIONES

En el presente trabajo se estudió el efecto de variar la temperatura, el pH y la concentración de tiosulfato sobre la disolución de hierro a partir de caolín, utilizando como agente complejante al ácido cítrico.

Se encontró que la disolución de los óxidos de hierro en el caolín es fuertemente dependiente de la temperatura; conforme esta aumentó mejoró la cinética de disolución, obteniéndose el 92% de hierro disuelto para 90 °C.

El pH también tiene efecto significativo en la disolución de los óxidos de hierro. El pH=3 es el más eficiente, formando la especie $\text{Fe}(\text{HCit})$ y disolviendo casi totalmente los óxidos de hierro.

Por el contrario, la concentración de tiosulfato de sodio no tuvo un efecto significativo, obteniendo disoluciones de hierro superiores a 90% para todas las concentraciones estudiadas (0.1, 0.3 y 0.5 M) debido a que su reacción de dismutación no es linealmente dependiente sobre la concentración a este valor de pH, especialmente a bajos niveles de tiosulfato. Se obtuvo la disolución máxima (92%) a 0.9 M de ácido cítrico, 0.5 M de tiosulfato de sodio, 90 °C y pH=3.

BIBLIOGRAFÍA

- Asmatulu, R. (2002). Removal of the Discoloring Contaminants of an East Georgia Kaolin Clay and its Dewatering. *Eng. Env. Sci.*, 26, 447-453.
- Cameselle, C., Núñez, M. J., Lema, J. M., & Pais, J. (1995). Leaching of iron from kaolins by a spent fermentation liquor: influence of temperature, pH, agitation and citric acid concentration. *Journal of Industrial Microbiology*, 14, 288-292.
- Chiarizia, R., & Horwitz, E. (1991). New formulations for iron oxides dissolution. *Hydrometallurgy*, 27, 339-360.
- Frahn, J. L. (1958). The photochemical decomposition of the citrate-ferric iron complex: A study of the reaction products by paper ionophoresis. *Australian Journal of Chemistry*, 11(4), 399-405.
- González, J., & Ruiz, M. d. (2006). Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium. *Applied Clay Science*, 33, 219-229.
- Lanford, O. E., & Quinan, J. R. (1948). A Spectrophotometric Study of the Reaction of Ferric Iron and Citric Acid. *Journal of the American Chemical Society*, 70(9), 2900-2903.
- Lee, S. O., Tran, T., Park, Y., Kim, S. J., & Kim, M. J. (2006). Study on the kinetics of iron oxide leaching by oxalic acid. *International Journal of Mineral Processing*, 80, 144-152.
- Li, G., Rao, M., Jiang, T., Huang, Q., & Peng, Z. (2011). Leaching of limonitic laterite ore by acidic thiosulfate solution. *Minerals Engineering*, 24, 859-863.





- Panda, A., Mishra, B., Mishra, D., & Singha, R. (2010). Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 363(1-3), 98-104, .
- Panias, D., Taxiarchou, M., Douni, I., & Paspaliaris, I. (1996). Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition. *Hydrometallurgy*, 43, 219-230.
- Saikia, N., Bharali, D., Sengupta, P., Bordolo, D., Goswamee, R., Saikia, P., & Borthakur, P. (2003). Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India. *Applied Clay Science*, 24, 93-103.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, P., & Kontopoulos, A. (1996). Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions. *hydrometallurgy*, 44(3), 287-299.
- Veglio, F., Passariello, B., Toro, L., & Marabini, A. M. (1996). Development of a Bleaching Process for a Kaolin of Industrial Interest by Oxalic, Ascorbic, and Sulfuric Acids: Preliminary Study Using Statistical Methods of Experimental Design. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1680-1687.
- Xu, N., & Gao, Y. (2008). Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH. *Applied Geochemistry*, 23, 783-793.





FORMULACIÓN DE MEZCLAS DE POLÍMEROS NATURALES Y SINTÉTICOS PARA OBTENER PELÍCULAS PLÁSTICAS BIODEGRADABLES

Perla Mayari Trejo Ramírez ^{1*}, Carlos Alberto Gómez Aldapa¹, Javier Castro Rosas¹, José Roberto Villagómez Ibarra¹, Ernesto Hernández Hernández².

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad del conocimiento, Área Académica de Químicas, ICBI-UAEH, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. C.P. 42184. *mayari433@hotmail.com

² Centro de Investigación en Química Aplicada. Boulevard. Enrique Reyna No. 140, Saltillo, Coah. México. C.P. 25253.

RESUMEN

Debido al alto consumo de envases sintéticos, los cuales han ocasionado altos niveles de contaminación ambiental, principalmente por los largos periodos que tardan en degradarse, se ha motivado el establecimiento de nuevas regulaciones con la finalidad de disminuir la contaminación. Una alternativa que está en estudio es la utilización de mezclas de polímeros sintéticos y biopolímeros para obtener materiales con una velocidad de degradación mayor que la que presentan los polímeros sintéticos, ya que los biopolímeros se biodegradan empleando microorganismos.

Se llevó a cabo una modificación del almidón ceroso mediante hidrólisis ácida con HCl al 3.4%/4h, después fue neutralizado, lavado, centrifugado y secado. La finalidad de realizar la modificación química es para facilitar la interacción de los grupos OH del almidón con los grupos fosfato que se adicionaran posteriormente mediante el proceso de extrusión, así como la mezcla con el polietileno para obtener la película plástica.

ABSTRACT

Due to the high consumption of synthetic packaging, which have resulted in high levels of air pollution, especially for long periods it takes to degrade, has led to the establishment of new regulations in order to reduce pollution. An alternative is being studied The use of blends of biopolymer and synthetic polymers to obtain materials with a degradation rate higher than that presented by synthetic polymers as biodegradable biopolymers using microorganisms.

They conducted a waxy starch modification by acid hydrolysis with HCl 3.4% /4 h, then was neutralized, washing, spinning and drying. In order to perform chemical modification is to facilitate the interaction of the OH groups of starch phosphate groups will be added later by the extrusion process, and the mixture with the polyethylene for the plastic film.

INTRODUCCIÓN

La aplicación de los envases plásticos es muy amplia y en los últimos años los polímeros sintéticos se han convertido en las principales materias primas reemplazando a otros envases como el vidrio, papel, acero y aluminio (Guillet, 1995). Estos polímeros sintéticos tienen muchas ventajas, una alta resistencia a la tensión, a la elongación, a la ruptura y se producen fácilmente en una serie de productos finales con las propiedades deseadas. Sin embargo estos polímeros tienen una gran desventaja debido a que son productos derivados del petróleo, los cuales no son biodegradables.





La disposición inadecuada de grandes volúmenes de plásticos sintéticos genera una gran contaminación tanto ambiental como visual. Por esta razón, hay un creciente interés en el desarrollo de materiales biodegradables que permitan el reemplazo de los plásticos convencionales y ayudar a minimizar su impacto ambiental.

Los biopolímeros han sido considerados como los materiales más prometedores para este propósito, ya que existen abundantemente y pueden formar un producto final costeable (Sosnick y Cohn, 2003; Huang y col., 2004). En la familia de los biopolímeros, al almidón ha sido considerado como el mejor candidato para el desarrollo de materiales biodegradables, debido a que es barato y abundante (Lu y col., 2001; Gross y Kalra, 2002; Park y col., 2003; Wilhelm y col., 2003; Ma y Yu, 2004; Park y col., 2004).

El método más utilizado frecuentemente para incorporar el almidón en materiales plásticos consiste primeramente en convertirlo en un material termoplástico (TPS), el cual es obtenido del almidón nativo por disrupción y plastificación con ayuda de agentes plastificantes (glicerol, agua y otros polioles) (Okada, 2002; Lunt, 1998). Investigaciones han tenido como finalidad la conversión de almidón nativo en un material termoplástico por el proceso de extrusión (Larotonda y col., 2004) en donde el almidón cambia su estructura granular semicristalina y adquiere un comportamiento similar al de un termoplástico fundido, a través de la energía mecánica y térmica inducida (Lourdin y col., 1999).

El almidón puede ser procesado termoplásticamente sin modificaciones químicas proporcionando la humedad adecuada, sin embargo, las propiedades mecánicas del almidón son bastante pobres (Rodríguez-González y Ramsay, 2003). Según estudios reportados por Uribe (1996) el almidón mezclado con polietileno u otro poliéster mejora las propiedades mecánicas del almidón y hace que las mezclas sean adecuadas para la biodegradación en condiciones de compost.

Sin embargo el TPS se puede mezclar con otros polímeros tanto biodegradables como no biodegradables. Mezclas biodegradables han sido reportadas como poliésteres biodegradables, como poliésteramida (Avérous y col., 2000; Schwach y Avérous, 2004) y ácido poliláctico (Martín y Avérous, 2001; Schwach y Avérous, 2004; Huneaul y Li, 2007). Para polímeros no biodegradables, se han demostrado que TPS puede incorporarse en el polietileno, manteniendo propiedades altas de elongación a la ruptura aún con contenidos de almidón plastificados arriba de 40% (St-Pierre y col., 1997; Rodríguez -González y col., 2003; Rodríguez- González y col., 2004).

Dichas mezclas se realizan mediante extrusión y puede ser rotomoldeado, existiendo una gran diversificación en la utilidad de estas mezclas y algo muy importante de esto es que disminuye su tasa de biodegradabilidad. Se han llevado a cabo pruebas de medición y biodegradabilidad solo a películas finas y partículas milimétricas de las mezclas de polímeros de baja densidad (LDPE) con almidón, determinando sus propiedades mecánicas y físicas Ohtaki y Nakasaki (2000).

Por lo tanto el objetivo de este trabajo es formular mezclas de polímeros naturales modificados químicamente y sintéticos para elaborar películas plásticas biodegradables empleando el proceso de extrusión termoplástica con la finalidad de obtener propiedades mecánicas y físicas similares a las del polietileno, realizándoles una caracterización fisicoquímica y estudios de biodegradabilidad de estas mismas.



METODOLOGÍA

Hidrólisis de almidón ceroso

Se llevó a cabo la hidrólisis ácida del almidón ceroso mediante la metodología descrita por Zambrano (1998), empleando HCl al 3.4 % V/V a una temperatura de 50 °C, la relación de almidón ceroso y HCl fue 1:5, esta mezcla permaneció en agitación magnética durante 4 h. Posteriormente se neutralizó con NaOH 20%, fue lavado, centrifugado, secado, y almacenado. Se realizó análisis de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) para determinar la morfología del almidón del almidón ceroso (AN) así como el modificado (A_c).

Fosfatación del almidón

La fosfatación se realizó con tripolifosfato de sodio de acuerdo a la metodología descrita por Chang y Lii (1992). Una parte del almidón ceroso modificado (A_c), se les adiciono 4 g del agente fosfatante/100 g en base seca las muestras fueron acondicionadas a 16% de humedad y almacenadas en bolsas a 4 °C durante 12 h para su posterior extrusión.

Termoplastificación del almidón ceroso

Se determinó la humedad del almidón ceroso modificado (A_c), así como el almidón ceroso fosfatado (A_f) para realizar los cálculos correspondientes y adicionar el glicerol, el cual fue usado como plastificante en un 15 y 30% en peso, se adicionó agua y la mezcla se calentó por 15 minutos y se dejó reposar 24 horas.

En el proceso de mezclado los almidones (A_c y A_f) se colocaron en un Equipo Mezclador interno Brabender ATR Plasti-Corder s/n K07/176A con el fin de que se mezclaran de manera homogénea el almidón – glicerol – agua y así obtener el almidón ceroso termoplástico (ATP_c) y el almidón fosfatado termoplástico (ATP_f). Las condiciones óptimas de trabajo fueron una velocidad de tornillo de 40 rpm y una temperatura de 120 °C.

Mezcla de TPS con polietileno

Una vez obtenido el almidón termoplástico de los diferentes almidones se procedió a mezclarlo con el polietileno, se realizaron diversas pruebas para definir las condiciones idóneas de trabajo del mezclador las cuales fueron: velocidad de tornillo 60rpm y una temperatura de 160°C. En la tabla 1 se muestran las diferentes mezclas que se realizaron entre los almidones ATP_c y ATP_f con el polietileno cada uno respectivamente.

Tabla 1. Diferentes mezclas entre polietileno de baja densidad (LDPE) y ATP_c y ATP_f

Prueba	Condiciones
P1	25:75
P2	50:50
P3	75:25
P4	90:10

Al obtenerse las películas se requiere de diversos análisis como SEM, DSC, Espectro de IR, entre otros con el fin de determinar diferentes parámetros que nos indiquen la interacción que existe entre los almidones termoplastificados y el polietileno.





RESULTADOS

Hidrólisis del almidón

Microscopía electrónica de barrido SEM

Los gránulos del almidón de maíz ceroso (AN) y almidón ceroso hidrolizado (A_c) presentaron una morfología poliédrica o esférica con un tamaño de micra aproximado de $10\mu\text{m}$, los cuales corresponden a gránulos pequeños, según la clasificación reportada por Ao y Jane (2007), esto se debe principalmente a la estructura fina que presenta la amilopectina, que es la molécula que tiene mayor influencia sobre la morfología y tamaño del gránulo de almidón, ya que esta molécula presenta diferentes grados de polimerización, lo cual ocasiona diferencias en el tamaño del gránulo (Tang y col., 2001). De manera general la diferencia que se observa entre estos almidones es que en el almidón modificado los gránulos presentan algunas hendiduras, las cuales se asocian a la concentración y tiempo de contacto con el ácido, observándose también solo daño en la zona amorfa del granulo.

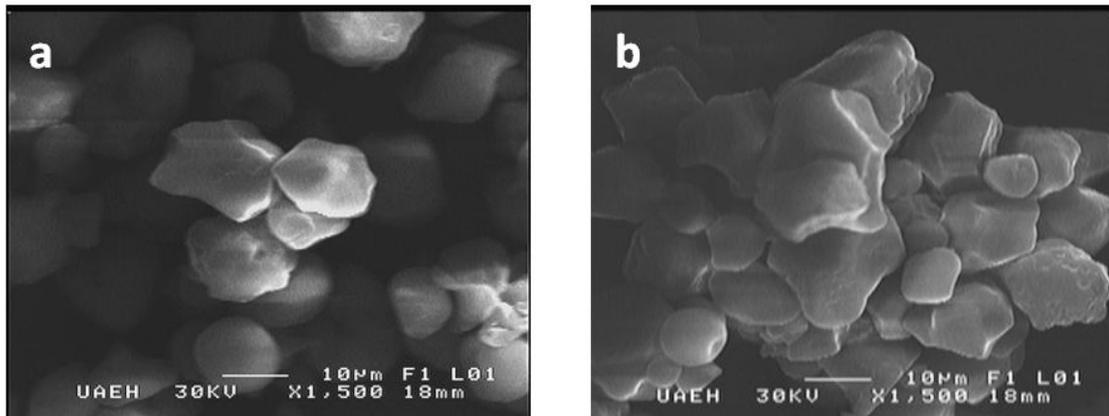


Figura 1. Gránulos de a) almidón ceroso y b) almidón ceroso hidrolizado con HCl 3.4%/4h.

Almidón termoplástico

El almidón termoplástico presenta varios atributos, además de su biodegradabilidad, es un material renovable, flexible y se puede acondicionar muy fácilmente. De manera general ambos almidón termoplásticos obtenidos presentan diferencias entre ellos, por ejemplo el almidón ceroso termoplástico (ATP_c) tiene una textura gomosa, flexible, blanda y transparente, por otro lado el almidón fosfatado termoplástico (ATP_f) presenta una textura quebradiza, seca, opaca y amarilla, tal como se observa en la figura 2.





Figura 2. (a) Almidón ceroso termoplástico (ATP_c) y (b) almidón fosfatado termoplástico (ATP_i).

Se realizaron mezclas a diferentes concentraciones de almidón, agua y glicerol, para la obtención de almidón termoplástico (ATP_c), en donde los parámetros más importantes son el tiempo y la fuerza que se requiere para producir una rotación es decir el torque. A continuación se muestra una curva de torque tiempo la cual corresponde a las condiciones adecuadas de mezclado, y de manera indirecta indica la viscosidad del material en el estado fundido. Observando que el tiempo al cual el almidón termoplástico alcanza a mezclarse homogéneamente teniendo un tiempo de 4.3 min y un torque de 2.81 Kg_m/seg² (figura 3).

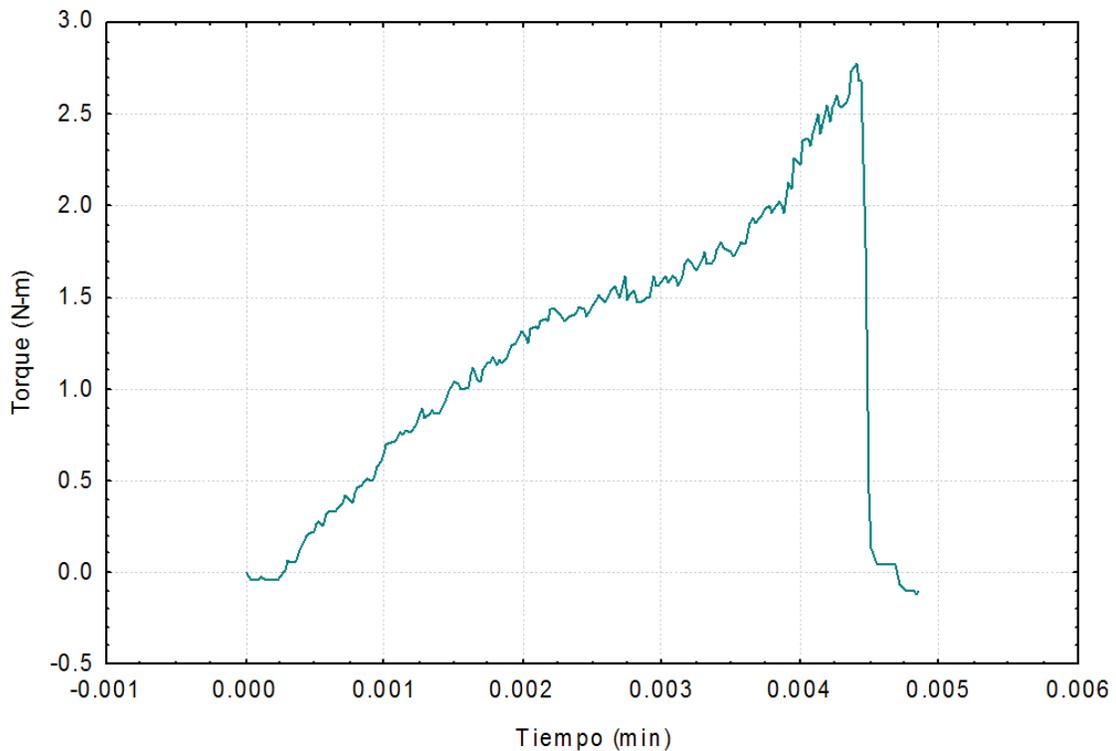


Figura 3. Curva torque-tiempo almidón termoplástico (ATP_c).



En este sentido la viscosidad se interpreta de manera estructural el almidón ceroso presenta en mayor proporción una estructura ramificada la cual se adjudica a la amilopectina, la cual promueve una mayor interacción molecular con otros grupos, de modo que requiere de mayor energía para promover el deslizamiento entre moléculas por los esfuerzos de corte impartidos durante el mezclamiento. En cuanto al almidón fosfatado termoplástico (ATP_f) tuvo un valor de torque bajo, esto podría ser explicado debido a un fenómeno de degradación, donde el tripolifosfato está rompiendo cadenas de amilopectina las cuales disminuyen su peso molecular y como consecuencia se observó un torque bajo.

Por otro lado también se analizó el torque del polietileno y se obtuvo la siguiente gráfica en donde se muestra la fuerza necesaria para que este material se funda y se mezcle adecuadamente, en donde tenemos un torque de 32.19 mg en un tiempo de 49 segundos, estos datos son menores que el obtenido con el ATP. Esto se realizó con el fin de conocer las condiciones de trabajo para que al momento de mezclar los almidones termoplásticos con el polietileno tuviéramos una idea clara de si las condiciones de trabajo resultarían favorables para ambos, teniendo que para el polietileno se requería una mayor velocidad de tornillo que fue de 60rpm (figura 4).

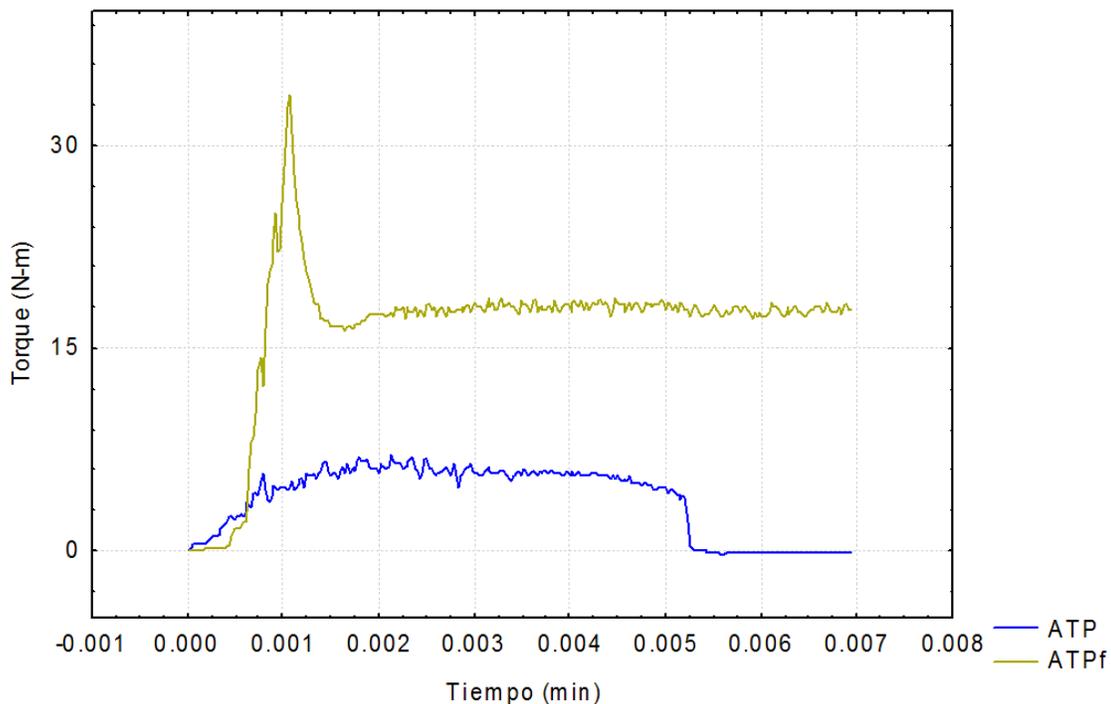


Figura 4. Curvas torque-tiempo almidón de las mezclas entre polietileno y los diferentes almidones ATP_c y ATP_f

Finalmente se mezclaron los almidones termoplastificados con el polietileno, observando grandes diferencias ya que la mezcla del almidón termoplastificado fosfatado (ATP_f) tenía una textura quebradiza y de coloración amarilla, en comparación con al almidón termoplastificado nativo (ATP_c) el cual era blando y transparente. Por lo tanto la diferencia en los torques está asociado de manera indirecta a la viscosidad del material, entre mayor es la viscosidad mayor es el torque que presenta, en este caso el almidón termoplastificado nativo (ATP_c) indica que se tiene una mayor viscosidad que el fosfatado.



A diferencia de las curvas y los valores de torque que se presentan en la mezcla de glicerol con los diferentes almidones, aquí presentan condiciones al revés ya que el torque de ATP_f es de 33.94 mg en un tiempo de 1.0 minuto y es más alto comparado con torque de ATP_c que es 6.3 mg en un tiempo de 1.4 minutos tal como se muestra en la figura 4. Esto es un buen indicio ya que la modificación que se está llevando a cabo por fosfatización en el almidón y su interacción con el polietileno es favorecida.

Espectros de Infrarrojo (IR)

Se tomaron dos espectros de IR de dos películas las cuales corresponden a las mezclas entre polietileno y almidón termoplástico (ATP_c) relación 25:75 y polietileno y almidón termoplástico (ATP_f) misma relación en donde podemos observar en ambos espectros (figura 5 y 6) las bandas que corresponden al grupo OH del almidón entre 1180-950 cm⁻¹ específicamente en 1641 cm⁻¹ y 3700-3000 cm⁻¹, en cuanto a las señales que observamos del polietileno las encontramos entre 2500- 2900 cm⁻¹, 1500 cm⁻¹ y 650 cm⁻¹. Sin embargo en el espectro que corresponde al ATP_f se presentan algunas señales en 1740 cm⁻¹ las cuales se sugiere corresponden a los grupos fosfato, sin embargo se requieren algunas otros análisis para corroborar.

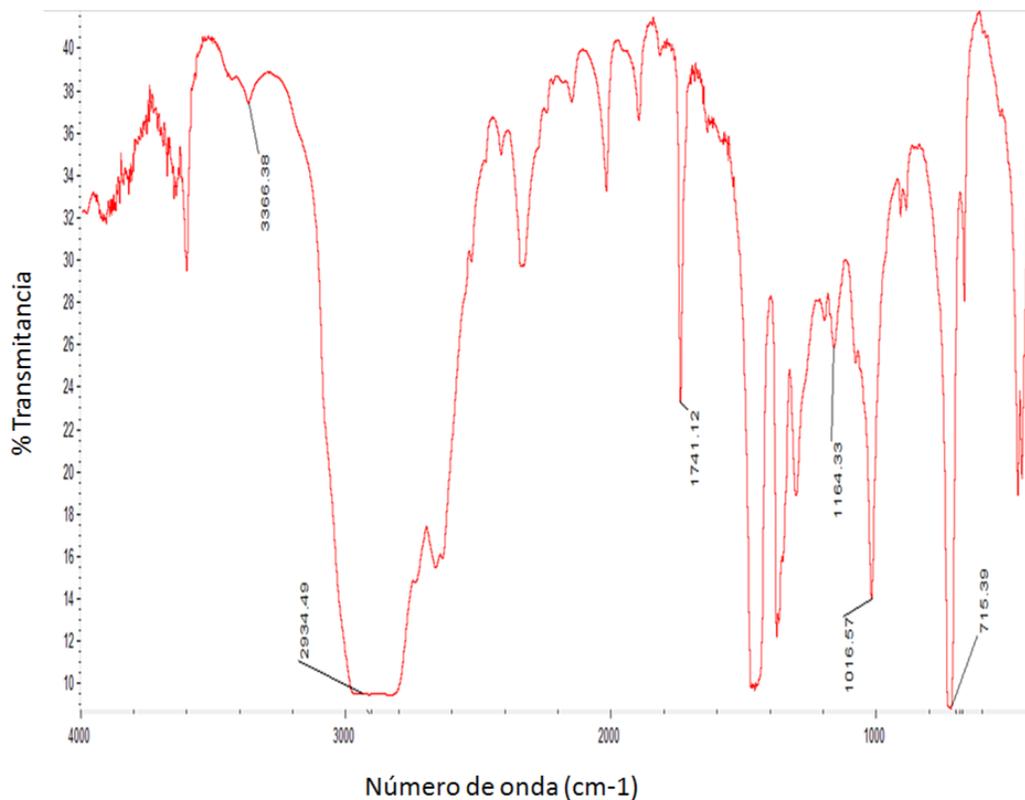


Figura 5. Espectro de IR de polietileno y almidón ceroso termoplástico (ATP_c) (25:75).



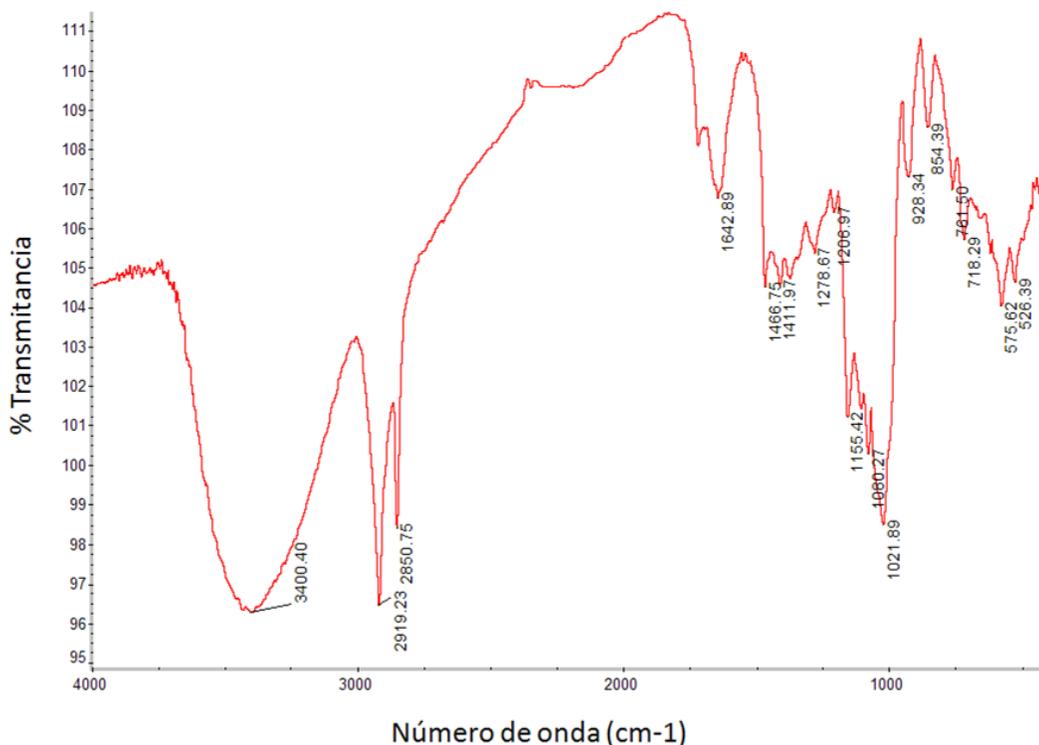


Figura 6. Espectro de IR de polietileno y almidón termoplástico fosfatado (ATP_f) (25:75).

CONCLUSIONES

Se obtuvieron las películas, sin embargo se requiere hacer ciertas modificaciones en algunas condiciones de mezclado, así como en la concentración de tripolifosfato de sodio para la esterificación del almidón.

BIBLIOGRAFÍA

- Ao, Z., and Jane, J. (2007). Characterization and modeling of the A₁ and B-granule starches of wheat, triticale, and barley, *Carbohydrate Polymers*, 67:46-55.
- Avérous, L., Faunonier, N., Moro, L., y Fringant, C. (2000). Blends of thermoplastic starch and polyestiramide: Processing and properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 76, 1117-1128.
- Chang, Y. H. y Lii, Ch Y. (1992). Preparation of starch phosphates by extrusion. *Journal of Food Science*. 57 (1): 203-205.
- Gross, R. A., y Kalra, B. (2002). Biodegradable Polymers for the environment science, 297 (5582), 803-807.
- Guillet, J. (1995). *Degradable Polymers: principles and applications* (1st ed.). (Scott, G. y Gilead, D. edits.) London: Chapman y Hall.
- Huang, M., Yu, J., y Ma, X (2004). Studies on the properties old montmorillonite-reinforce thermoplastic starch composites. *Polymer*, 45 (20), 7017-7023.
- Huneault, M. A., y Li, H. (2007). Morphology and properties of compatilized polyactide/ Instituto naciothermoplastic starch blends. *Polymer*, 48, 270-280.
- Larotonda FDS, Matsui KN, Soldi V y Laurindo JB. (2004). Biodegradable films made from raw and acetylated cassava starch. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 47(3):477-484.



- Lourdin, N. (1999). Polymères biodegradables: mise en oeuvre et propriétés de l' amidon. Caoutchou et plastiques , 780.
- Lunt, J. (1998). Large scale production, properties and commercial applications of polilacticacid polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 59: 145-52.
- Ma, X., & Yu, J. (2004). The plasticizers containing amide groups for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*. 57, 197-203.
- Martin, O., Avérous, L. (2001). Poly (lactid acid): Plasticization and properties of biodegradable multiphase systems. *Polymer*, 42, 6209-6219.
- Ohtaki, A., Sato, N., and Nakasaki, K. (2000). Biodegradation of poly-e-caprolactone under controlled composting conditions. *Polym. Degrad. Stab.* 61 (3), 499 -505.
- Okada, M. (2002). Chemical synthesis of biodegradable polymers. *Polymer Science*, 27:87-133.
- Park, H., Chinan, M., and Shewfelt, R. (1994). Edible coating effects on storage life and quality tomatoes. *Journal of Food Science*, 59: 568-570.
- Park, H., and Chinan, M. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *Journal of Food Engineering*, 25(4):497-507.
- Rodríguez-González, F. J., Ramsay, B. A., y Favis, B. D. (2003). High performance LDPE/thermoplastic starch Blends: a sustainable alternative to pure polyethylene. *Polymer*, 44, 1517-1526
- Rodríguez-González , F. J., Ramsay, B. A., y Favis, B. D. (2004). Rheological and thermal properties of thermoplastic starch with high glicerol content. *Carbohydrate polymers*, 58, 139-147.
- Sosnik, A., y Cohn, D. (2003). Poly (ethilene glycol)- (poly (épsilon-caprolactone) block oligomers as injectable materials. *Polymer*, 44 (23), 7033-7042.
- Schawach, E., y Avérous, L. (2004). Starch- based biodegradable blend: Morphology and interface properties. *Polymer international*, 53, 2115-2124
- St. Pierre, N., Favis, B. D., Ramsay, B. A., Ramsay, J. A., y verhoogt, H. (1997). Processing and characterization of thermoplastic starch/polyethylene blends. *Polymer*, 38 (3), 647-655
- Tang, H., And O. H., Watanaba, K., Takeda, Y., and Mitsunaga, T. (2001). Physicochemical properties and structure of large, medium and small granule starcher in fractions of normal barley endosperm. *Carbohydrates research*, 330:241-248.
- Uribe,V.M. y Mehrenberger, P.Y. (1996). Los polímeros "Síntesis, caracterización, degradación y relogía". Instituto Politecnico Nacional. Primera edición. México. pp:239-263.
- Wilhelm, H.M. (2003). Starch films- mineral, *Carbohydr. Polym:* 52(2), 101–110.



CARACTERIZACIÓN DE ARCILLAS DEL MUNICIPIO DE AGUA BLANCA DE ITURBIDE DEL ESTADO DE HIDALGO (MÉXICO)

Andy Alán Melo López, María Aurora Veloz Rodríguez, Víctor Esteban Reyes Cruz, Juan Carlos Flores Segura y Felipe Legorreta García

Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000

ABSTRACT

This paper presents the results of characterization of 9 types of clays: purple kaolin (CMO), Bentonite kaolin, (CBE), Flores kaolin (CFL), Escondida kaolin (CES), Paraíso kaolin (CPA), La Loma kaolin (CLO), Lindero kaolin (CLI), X kaolin (CX) and a gray clay (AGR) of the company Caolinera Flores, of the municipality of Agua Blanca de Iturbide in the state of Hidalgo (Mexico). These samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The characterization showed that the first 8 samples contain tridymite, dolomite, magnetite and a high content of kaolinite, while the gray clay (AGR) contains quartz in a majority phase, also magnetite. Electrochemical studies of cyclic voltammetry, chronoamperometry, and chronopotentiometry for 2 of these samples (Purple Kaolin and gray clay) showed that under certain energetic conditions is possible to remove impurities such as Fe.

RESUMEN

Este trabajo presenta los resultados de caracterización de 9 tipos de arcillas: caolín morado (CMO), caolín Bentonítico (CBE), caolín flores (CFL), caolín escondida (CES), caolín Paraíso (CPA), caolín La Loma (CLO), caolín Lindero (CLI), caolín X (CX) y una arcilla gris (AGR); de la empresa Caolinera Flores, del municipio de Agua Blanca de Iturbide del estado de Hidalgo (México). Estas muestras fueron caracterizadas por difracción de Rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). La caracterización mostró que las primeras 8 muestras contienen tridimita, dolomita, magnetita y un alto contenido de caolinita, mientras que en la arcilla gris (AGR) contiene cuarzo en una fase mayoritaria, también magnetita. Estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica, cronopotenciometría y cronoamperometría para 2 de estas muestras (Caolín morado y arcilla Gris) mostraron que bajo ciertas condiciones energéticas de potencial es posible la remoción de impurezas como el Fe.

INTRODUCCIÓN

Los caolines son arcillas compuestas principalmente de minerales del grupo del caolín, que es un producto de la descomposición de rocas feldespáticas, un silicato de aluminio hidratado cuyo componente principal es la caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). En la actualidad, esta arcilla es uno de los minerales más utilizados en la industria cerámica, además este mineral por su versatilidad tiene un gran número de aplicaciones y es utilizado en la industria del papel, cementera, pintura, pesticidas, farmacéuticos y cosméticos [1-2].

México es uno de los países que posee una gran cantidad de estos recursos minerales. Tan solo en el estado de Hidalgo se tiene un importante potencial de minerales no metálicos como es el caso de las arcillas caoliníticas cuyos yacimientos se extienden hasta el estado de Veracruz [3]. Las arcillas que se encuentran en estos estados son muy heterogéneas, clasificándose principalmente por su coloración, que va desde blancas, beige e incluso rojas. Éste es uno de los principales problemas a resolver en la industria, de aquí la importancia de





hacer investigación que permita aprovechar al máximo este mineral no metálico con la intención de ponerlo en las especificaciones que demanda la industria y con ello aumentar su valor agregado.

Es por ello, que en este trabajo de investigación, se abordará esta problemática mediante estudios de i) caracterización, en 9 muestras de arcillas y ii) electroquímicos, en 2 diferentes tipos de arcillas, las cuales presentan más contenidos de óxidos de hierro.

Con estos estudios se pretende dar lugar a un análisis de la viabilidad de la remoción de las impurezas como óxidos de hierro, titanio entre otras, a los diferentes tipos de arcillas caoliníticas. Esto permitirá diseñar un proceso óptimo para la purificación de dichas arcillas. Lo cual aumentará la cantidad de arcillas útiles, aplicadas en los distintos sectores industriales.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los 9 tipos de arcillas: (caolín Morado (CMO), caolín Bentonítico (CBE), caolín Flores (CFL), caolín Escondida (CES), caolín Paraíso (CPA), caolín La Loma (CLO), caolín Lindero (CLI), caolín X (CX) y una arcilla gris (AGR)), fueron caracterizadas por las técnicas de: Difracción de rayos X, con un difractómetro de rayos Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K α . y Microscopía Electrónica de Barrido mediante un microscopio electrónico, modelo Jeol JSM 6300. En el estudio electroquímico se utilizaron técnicas voltamperométricas y cronoamperométricas, con un arreglo típico de tres electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y entrada de nitrógeno. Se utilizó como electrodo de trabajo una placa de Ag de alta pureza, como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito, mientras que como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomel Saturado (Hg/Hg₂Cl₂) inmerso en un capilar de Luggin [E=242 vs electrodo estándar de hidrógeno (SHE)].

La celda se acopló a un equipo Potenciostato/galvanostato Modelo PAR263A de la marca Princeton Applied Research, con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56, todos los barridos por voltamperometría se realizaron a una velocidad de 25 mV·seg⁻¹.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

La tabla 1 muestra los resultados del análisis cualitativo por (EDS) de las 9 muestras de arcilla.

En la tabla se observa que las muestras CMO y AGR son las que presentan un mayor contenido de óxidos de hierro lo que hace que esta arcilla tenga muchas limitaciones en aplicaciones industriales debido a su coloración. Las muestras de CFL, CPA y CLI presentan óxidos de hierro en una cantidad menor, pero considerable para algunas aplicaciones industriales. El menor contenido de óxidos de hierro y titanio se encuentra en la muestra CES, lo que hace de ésta una arcilla que cumple con las especificaciones requeridas para los procesos industriales.





Tabla 1. Composición química de las arcillas

Muestra	% en peso	
	Fe ₂ O ₃	TiO ₂
CX	1.45	3.75
CBE	0.78	0.39
CMO	7.27	0.6
CFL	0.33	0.99
CES	0.23	0.37
CLO	1.77	2.14
CLI	0.33	0.59
CPA	0.37	1.06
AGR	2.99	0.95

Los difractogramas de las arcillas analizadas se describen en las figuras 1 y 2

A continuación se reportan los difractogramas de las arcillas analizadas: la muestra de arcilla gris (figura 1) y las 8 muestras de arcilla blanca (figura 2), estas muestras fueron comparadas con la base de datos del software Match [4].

El difractograma de la arcilla (AGR) presenta un alto contenido en cuarzo (JCPDS 00-003-0427) y en menor proporción magnetita (JCPDS 00-076-0956), anatasa (JCPDS 00-002-0387), así como rutilo (JCPDS 00-076-1940), con esto podemos definir que efectivamente existen óxidos de hierro.

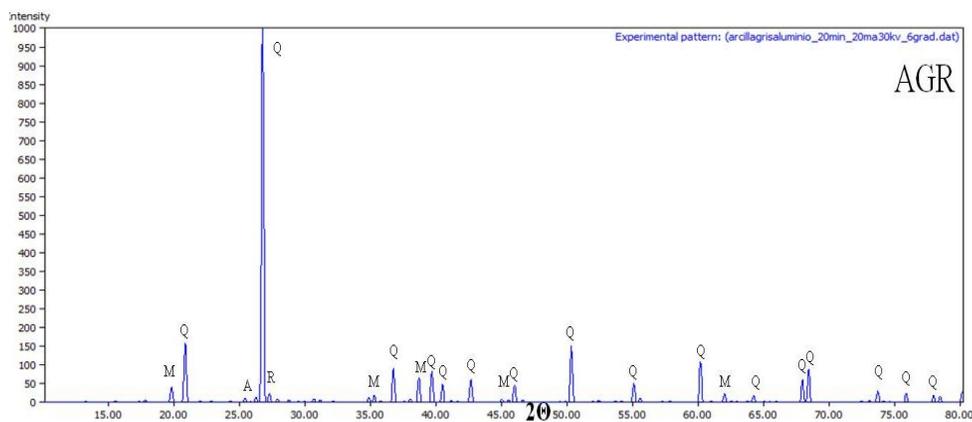


Figura 1. Difractograma de difracción de rayos X de la arcilla gris (AGR). (Q: cuarzo; A: anatasa; R: rutilo; y M: magnetita).

Por otra parte, todas las muestras (figura 2), presentan un alto contenido de caolinita (JCPDS01-078-1996); debido a la intensidad y definición de los picos alrededor de 22° y 27.5°, típico de una arcilla blanca. Además de contener en menor proporción el óxido de silicio en sus diferentes fases como cuarzo (JCPDS 00-003-0427), dolomita (JCPDS 03-065-0466) y tridimita (JCPDS 99-100-4263), también se encontró el óxido de hierro como



hematita (JCPDS 99-100-9723), el cual se puede encontrar en otras fases diferentes como magnetita o maghemita. También se encontró el óxido de titanio que es parte de las impurezas en las arcillas.

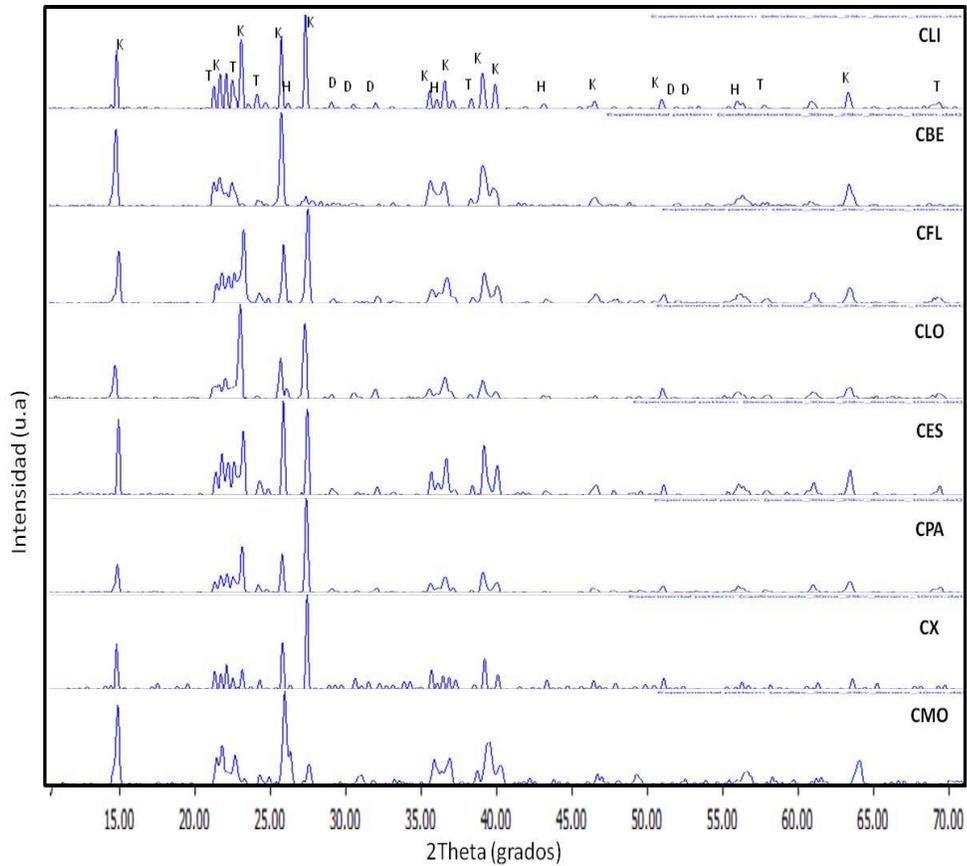


Figura 2. Difractogramas de difracción de rayos X de las arcillas CLI, CFL, CLO, CX, CPA, CES, CBE Y CMO. (K: caolinita; H: hematita; D: dolomita; T: tridimita).

La figura 3 muestra las micrografías de las arcillas obtenidas mediante MEB de baja resolución. En las muestras de arcillas caoliníticas se observan partículas planas en forma de placas, típicas de la caolinita, con un tamaño promedio alrededor de 2 μm . También, es posible apreciar, que las partículas no se ordenan en una sola dirección, haciendo aglomerados del tipo “card house”. No obstante en la micrografía de la muestra de arcilla gris AGR, se puede apreciar que poseen una forma más definida y un tamaño de partícula mayor, debido probablemente a la pureza de la arcilla, ya que no contiene tantos minerales en su composición química como las muestras caoliníticas.



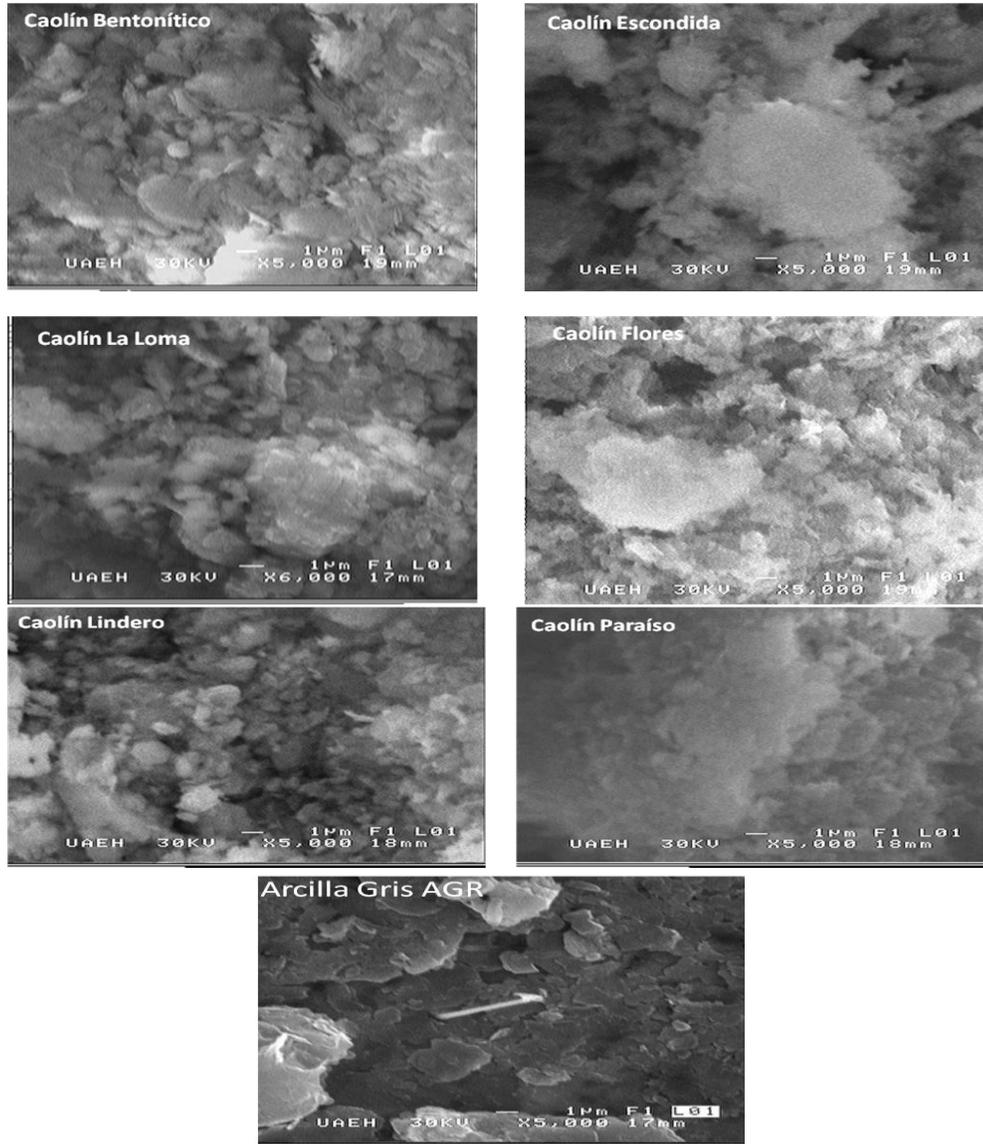


Figura 3. Micrografías de las muestras de arcilla: CLI, CFL, CLO, CX, CPA, CES, CBE Y CMO y la AGR, obtenidas mediante MEB de baja resolución.

Estudios Voltamperométricos

Las curvas voltamperométricas aportan una primera información acerca de los procesos de oxidación y reducción, los cuales tienen lugar en la interface (electrodo-solución), y éstas permiten conocer, tanto la reversibilidad, como las etapas en donde se llevan a cabo dichos procesos.

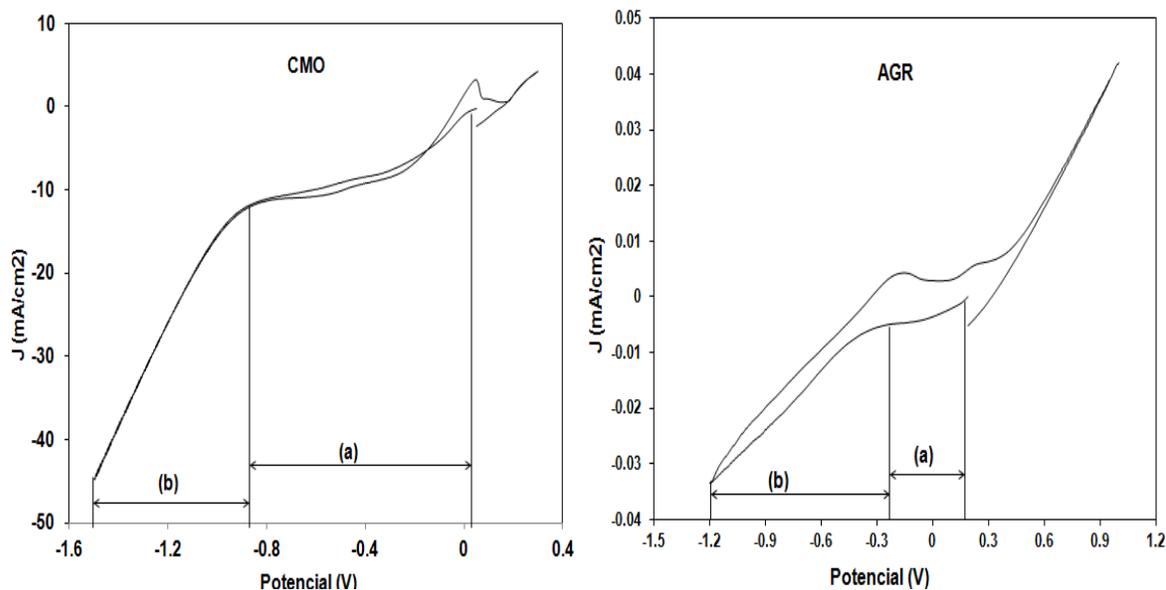
Se realizó un estudio sobre 2 tipos de arcilla que contienen más óxidos de hierro como lo son: la arcilla morada (CMO) y la arcilla gris (AGR). La respuesta voltamperométrica de la solución de arcilla CMO (figura 4) presenta un proceso catódico (a en las figuras 4 y 5) en el intervalo de 0.02 a -0.89 V vs ESC, el cual es atribuido a la reducción del medio. También se aprecia otro proceso de reducción en el intervalo de -0.89 a -1.49 V vs ESC (b en las figuras



4 y 5), el cual es atribuido a la reducción de óxidos de Fe. Al invertir el barrido de potencial se aprecia un proceso de oxidación en el intervalo de -0.022V a 0.07V vs ESC, el cual puede ser atribuido a la oxidación de la especie hierro reducida en el barrido directo.

En la figura 5 correspondiente a la AGR, también es posible observar los dos procesos de reducción uno en el intervalo de 0.19 a -0.225V (a) y otro en el intervalo de -0.225 a -1.2V (b); atribuidos a la reducción del medio y a la reducción de las especies de hierro respectivamente. Al invertir el barrido de potencial se aprecian dos procesos de oxidación uno en el intervalo de -0.26V a -0.044V vs ESC y otro en el intervalo de 0.12V a 0.3025V vs ESC, atribuidos a la oxidación de la especie hierro reducida en el barrido directo y a la evolución de oxígeno.

Por otra parte, se aprecia que en la muestra CMO, el proceso (a) presenta una mayor densidad de corriente catódica respecto de la muestra AGR. Este comportamiento puede ser atribuido a que se tiene una mayor cantidad de reducción de las especies de hierro y que además se está llevando a cabo la evolución de hidrógeno.



Figuras 4 y 5. Voltamperogramas obtenidos en las soluciones de arcilla CMO y arcilla AGR respectivamente, a una velocidad de barrido de 25 mV/s cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

El resultado del estudio voltamperométrico indicó que la reducción de los óxidos de Fe se lleva a cabo en el intervalo de potencial de: -0.89V a -1.49V vs ESC para la muestra de arcilla CMO y de -0.026V a -1.19V para la muestra de arcilla AGR.

Con la finalidad de identificar si el proceso (b) es la reducción de los óxidos de hierro en la muestra con menor cantidad de hierro (AGR) se realiza un estudio cronopotenciométrico, utilizando una densidad de corriente de $-5.11\text{E}-06\text{ A/cm}^2$, que fue determinada a partir de los voltamperogramas.



Estudio Cronopotenciométrico

En la figura 6 se muestra el transitorio cronopotenciométrico de la solución de arcilla AGR, donde se observa una disminución considerable del potencial de celda hasta -0.395V en el intervalo de tiempo de 0 a 20 s. A tiempos mayores de 20 s se presenta un potencial casi constante para el resto el tiempo de electrólisis. Este comportamiento indica que en la arcilla se está reduciendo una sola especie y que ésta no se agota en la solución; que es atribuida a especie de óxido de hierro. Sin embargo para la arcilla CMO, el gran incremento en la densidad de corriente catódica se puede también atribuir a una reacción acoplada de reducción del hierro y del hidrógeno.

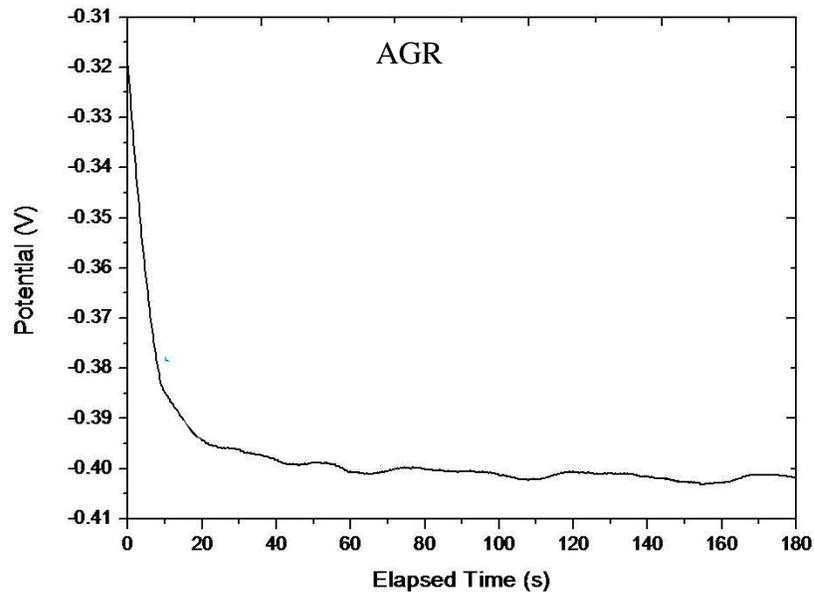


Figura 6. Transitorio cronopotenciométrico de la muestra de arcilla AGR, se llevó a cabo durante 180 segundos utilizando un arreglo de 3 electrodos con una densidad de corriente de $-5.11 \times 10^{-06} \text{ A/cm}^2$, obtenida en los estudios voltamperométricos.

Con el fin de corroborar el proceso acoplado de la reducción de Fe con la evolución de hidrógeno en la muestra CMO con mayor concentración de Fe, se realiza un estudio cronoamperométrico a tiempos largos.

Estudio Cronoamperométrico

En la figura 7, se muestra el transitorio cronoamperométrico de la solución de arcilla blanca CMO cuando se impone un potencial de 1.3V vs ESC sobre el electrodo de Ag durante 7200 seg.

En la figura 7, se observa la carga de la doble capa en el intervalo de tiempo de 0 a 38 s. A tiempos mayores de 38 s se aprecia una disminución en la corriente catódica hasta un tiempo de 1500 s; el cual puede ser atribuido al depósito de Fe sobre la superficie del electrodo de Ag. También, se aprecia que a tiempos mayores de 1500 s se incrementa la corriente catódica. Con este comportamiento se comprueba que se está llevando a cabo, además del depósito de Fe, la evolución de hidrógeno.

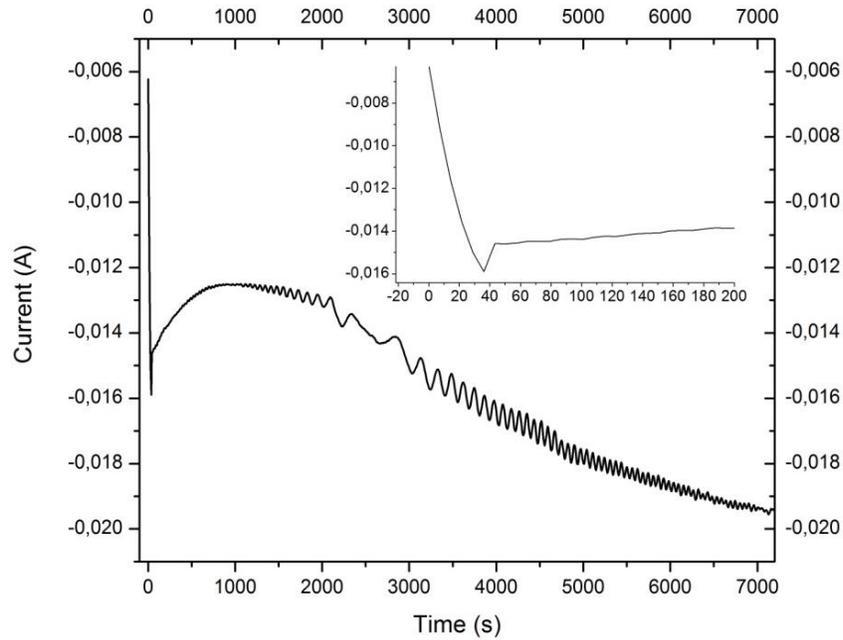


Figura 7. Transitorio cronoamperométrico de la muestra de arcilla CMO, se llevó a cabo durante 7200 segundos utilizando un arreglo de 3 electrodos con un potencial de 0.6V, obtenido en el estudio voltamperométrico.

Con el fin de verificar el depósito que quedó adherido sobre el electrodo utilizado en este trabajo, se realizó un estudio de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) sobre los productos de reducción encontrados en la superficie de Ag de alta pureza.

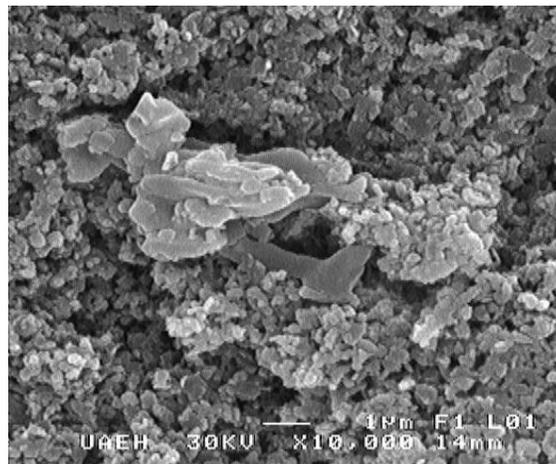


Figura 8. Microfotografía de la muestra de arcilla CMO obtenida mediante MEB de baja resolución.

La figura 8 muestra la microfotografía de la muestra CMO obtenida mediante MEB de baja resolución, en la cual se observa el depósito masivo de los núcleos metálicos de Fe provenientes de la superficie del electrodo de Ag, el cual se pudo corroborar con un estudio de EDS como se muestra en la Tabla 2.



Tabla 2. Análisis semicuantitativo de la muestra de arcilla CMO obtenida mediante MEB de baja resolución utilizando EDS.

PROZA Correction Acc.Volt.= 30 kV Take-off Angle=42.73 deg
Number of Iterations = 6

Element Compound	k-ratio No. of (calc.) Cations	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)	Compound Formula
Na-K	0.0000	4.769	0.00	0.00	+/- 0.00	Na ₂ O
0.00	0.000					
Mg-K	0.0319	2.701	7.69	8.62	+/- 0.83	MgO
14.29	2.969					
K -K	0.0000	1.230	0.00	0.00	+/- 0.00	K ₂ O
0.00	0.000					
Ca-K	0.0051	1.169	0.32	0.59	+/- 0.53	CaO
0.83	0.123					
Ti-K	0.0987	1.212	5.41	11.96	+/- 1.28	TiO ₂
19.95	2.090					
Fe-K	0.0302	1.198	1.40	3.62	+/- 1.22	Fe ₂ O ₃
5.17	0.542					
Al-K	0.0501	2.426	9.77	12.16	+/- 1.26	Al ₂ O ₃
22.97	3.773					
Si-K	0.0765	2.249	13.27	17.20	+/- 1.32	SiO ₂
36.79	5.127					
O -K	---	5.894	62.14	45.86 s	---	---
---	---					
Total			100.00	100.00		
100.00	14.625					

CONCLUSIONES

Los estudios voltamperométricos indicaron que los intervalos de potencial donde se puede llevar a cabo la purificación de las arcillas CMO y AGR son entre: -0.89V a -1.49V vs ESC y de -0.026V a -1.19V, respectivamente. El estudio cronopotenciométrico indica que se tiene la reducción de una sola especie en la muestras AGR cuando se impone una densidad de corriente de -5.11×10^{-6} A/cm², atribuida a los óxidos de Fe. Mientras que el estudio cronoamperométrico indicó que al imponer un potencial de 1.3V se tiene el depósito de Fe proveniente de la arcilla CMO acoplado a la reducción de hidrogeno, lo cual se corrobora con el análisis de EDS.

Con los resultados obtenidos en este trabajo se demostró que las técnicas electroquímicas pueden ayudar en el proceso de purificación de las arcillas contaminadas ayudando a aumentar su blancura y con ello su valor agregado. Es necesario realizar más estudios con el fin de acotar con mayor precisión, tanto los intervalos de potencial o corriente útiles, así como las concentraciones de hierro en las que el proceso se facilite.

REFERENCIAS

- [1] H. H. Murray. *Applied Clay Mineralogy. Occurrences, Processing And Application Of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, And Common Clays*. p. 67-76. Elsevier. Países Bajos (2007).
- [2] Siddiquia, M. A., Ahmeda, Z. A., Saleemi, A., *Evaluation of Swat kaolin deposits of Pakistan for industrial uses*, Applied Clay Science, Vol. 29, pp. 55-72 Arabia Saudita(2005).
- [3] Departamento de Estadística Minera. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2009*. Servicio Geológico Mexicano, pp 208-209, México, 2010.
- [4] PDF-2 Database Copyright International Centre for Diffraction Data (ICDD), Matchversion 1.10! Copyright © 2003-2010 CRYSTAL IMPACT, Bonn, Germany, www.cristalimpact.com





ESTUDIO PRELIMINAR DE LA DISOLUCIÓN ELECTROQUÍMICA DE IRIDIO PROVENIENTE DE DESECHOS INDUSTRIALES

Sixto Sael Serrano López, Víctor Esteban Reyes Cruz y María Aurora Veloz Rodríguez

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184 Pachuca, Hidalgo, México. Tel. y Fax: (01 771)7172-000 ext. 2282, e-mail: quim_sael@yahoo.com.mx

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados preliminares para establecer las condiciones energéticas de la disolución de iridio proveniente del material considerado como boquilla de dosificación de fibra cerámica proveniente de hornos de arco eléctrico, los resultados muestran que se tiene una base de tungsteno la cual se encuentra recubierta por iridio. El análisis energético realizado en el software Hydra-Medusa establece que pueden existir dos procesos de disolución de iridio en una ventana de pH de 0–2 en los intervalos de potencial de 0.83 a 0.84 V vs SHE, para la especie soluble de iridio (III) y de 0.84 a 1.50 V vs SHE para la especie de iridio (IV) en HCl 1 M. Los estudios electroquímicos de voltamperometría cíclica muestran 2 procesos de oxidación en los intervalos de potencial de -0.14 a 0.44 y a 0.84 a 1.24 V vs SHE que pueden ser atribuidos a la disolución del iridio (III) y iridio (IV).

ABSTRACT

This study presents the preliminary results to establish the energetic conditions of iridium dissolution from the dosing nozzles of ceramic fiber obtained from electric arc heated furnaces. The results show a tungsten base which is coated with a layer of iridium. The energetic analysis obtained through the Hydra-Medusa software, establishes that there can be two dissolution processes of iridium in a pH window of 0 to 2 and a potential range of 0.83 to 0.84 V vs SHE for the soluble species of iridium (III), and 0.84 to 1.50 V vs SHE for the iridium species (IV) in HCl 1 M. The laboratory analyses done through cyclic voltammetry, show 2 oxidation processes in the potential intervals from 0.14 to 0.44 and of .84 to 1.24 V vs SHE respectively. The electrochemical studies of cyclic voltammetry, show 2 oxidation processes in the potential intervals from 0.14 to 0.44 and of .84 to 1.24 V vs SHE which can be attributed to the dissolution of iridium (III) and iridium (IV).

INTRODUCCIÓN

El iridio es considerado un material valioso debido a sus propiedades físicas, químicas y electrocatalíticas ^[1]. Se usa principalmente como material de aleación para platino porque de esta forma se puede aumentar la dureza del mismo. Estas aleaciones se usan para hacer instrumentos de precisión, herramientas quirúrgicas, puntas de plumas, patrones de pesos y longitudes. El Iridio en aleaciones con platino u osmio es usado en joyería; además uno de sus isótopos es muy utilizado en radioterapia. Dado que las fuentes naturales para su obtención son limitadas y la demanda de iridio en la industria seguirá creciendo, la técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas son ampliamente utilizadas para recuperarlo a partir de desechos ^[2]. Sin embargo, estas técnicas incluyen el uso de resinas iónicas, extracción con solventes y la recuperación por agentes reductores; lo que implica gran cantidad de solventes y un limitado porcentaje de recuperación. En la literatura se ha mostrado la viabilidad de llevar a cabo la recuperación de metales por técnicas electroquímicas ^[3], como una alternativa ágil que permite un mínimo desperdicio de reactivos y con la posibilidad de obtener metales con la mínima problemática ambiental ^[4]. Es por ello que en el presente





trabajo se plantea el estudio electroquímico sistemático que permita la disolución selectiva de iridio en medio ácido.

METODOLOGÍA

Se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido con sistema EDS acoplado, marca JEOL modelo JSM-6300, a 30 Kv de energía para el análisis elemental de la boquilla. El análisis morfológico fue realizado en el microscopio metalográfico marca Nikon con analizador de imagen.

Posterior al análisis elemental y morfológico se desarrollaron los diagramas de Pourbaix (pH y E) para conocer las condiciones energéticas de potencial donde se lleva a cabo la disolución de Ir en medio ácido.

El estudio electroquímico se llevó a cabo en una celda de vidrio de 100 ml de capacidad con un sistema de 3 electrodos (trabajo, auxiliar y referencia) y entrada de nitrógeno. Se utilizó como electrodo de trabajo una placa de Ir, proveniente de las boquillas dosificadoras de cerámica consideradas como desechos de la industria (placas PI1 y PI2). Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito, mientras que como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomel Saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) inmerso en un capilar de Luggin [$E=242$ vs electrodo estándar de hidrógeno (SHE)]. Todos los valores de potencial de los estudios electroquímicos presentados en este trabajo fueron convertidos y reportados en la escala del SHE.

Para preparar el medio electrolítico se utilizó agua desionizada de alta pureza con $14.8 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ de resistividad y ácido clorhídrico grado analítico con 37% de pureza. Se preparó el electrolito de ácido clorhídrico (Ac) a concentraciones de 1.5 M, 1 M, 0.5 M y 0.25 M.

La celda se instaló en el equipo potenciostato/galvanostato Modelo 263A de la marca Princeton Applied Research, con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56. Todos los barridos de voltamperometría cíclica se realizaron a una velocidad de $25 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$.

RESULTADOS

La figura 1 muestra la forma de la boquilla, posterior al trabajo de dosificación de cerámica fundida de los hornos de calentados por arco eléctrico.



Figura 1. Boquilla de horno de fundición de cerámica





La caracterización de la boquilla por EDS de la placa de desechos industriales indica que contiene iridio y tungsteno en proporciones de 3.88% y 85.78% respectivamente. Mientras que el análisis de metalografía indica que el material de tungsteno fue recubierto con iridio con un espesor de 214.7125 μm .

La figura 2 muestra el diagrama de Pourbaix del sistema HCl 1 M e Ir 0.02 M a condiciones de temperatura y presión estándar y potenciales reportados en la escala de SHE.

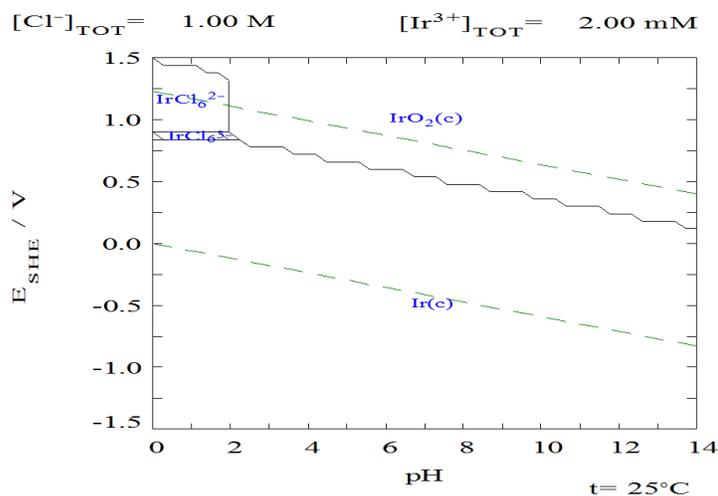


Figura 2. Diagrama de Pourbaix del sistema HCl 1 M y Ir 0.02 M a condiciones estándar

En el diagrama de Pourbaix (figura 2) se aprecia la existencia de dos especies de iridio en solución en una ventana de pH de 0 a 2 y potencial 0.83 a 0.84 V vs SHE, para la especie soluble de Ir (III) y de 0.84 a 1.5 V vs SHE para la especie de iridio (IV). La información obtenida de los diagramas de Pourbaix se toma como base para establecer las condiciones experimentales de concentración de ácido para llevar a cabo la disolución de iridio. Por lo que se realiza el análisis electroquímico por voltamperometría cíclica de dos placas recubiertas por iridio a concentración de ácido en un intervalo de 1.5 a 0.25 M.

La figura 3 muestra los voltamperogramas en dirección anódica realizados sobre una placa de Ir proveniente de las boquillas (PI2) al variar las concentraciones del electrolito soporte en i) 1.5 M ii) 0.5 M y iii) 0.25 M en un intervalo de potencial de -2.306 a 2.744 V vs SHE con velocidad de barrido de 25 $\text{mV}\cdot\text{seg}^{-1}$



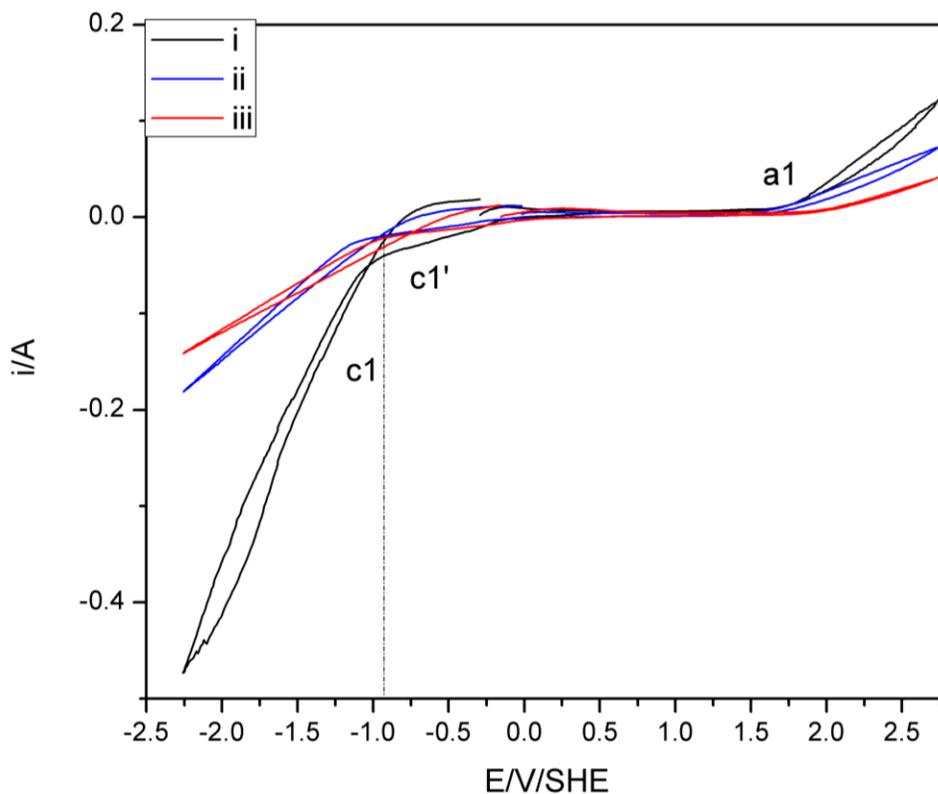


Figura 3. Voltamperogramas de placa 2, (PI2) a -2.306 a 2.744 V vs SHE con velocidad de barrido de $25 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ a concentración de ácido clorhídrico i) 1.5 M, ii) 0.5 M y iii) 0.25 . El barrido de potencial fue iniciado en sentido anódico.

En la figura 3 (curvas i, ii y iii) se observa que la evolución de oxígeno (a1) para las tres concentraciones de ácido clorhídrico inicia en un potencial de 1.74 V vs SHE. Mientras que al invertir el potencial se aprecia un proceso de reducción ($c1'$) antes de la evolución de hidrógeno ($c1$) en el intervalo de -0.056 V a -0.856 V vs SHE. Por otra parte, se aprecia que al disminuir la concentración de ácido clorhídrico las corrientes anódicas y catódicas de la evolución de oxígeno y evolución de hidrógeno disminuyen para un mismo potencial 2.0 y -2.303 V vs SHE respectivamente, debido a que se tiene menor cantidad de H^+ . También se aprecia que el proceso de evolución de hidrógeno se ve desplazado a potenciales menos catódicos (-0.856 V vs SHE) con un incremento importante en la corriente catódica en la concentración más alta (1.5 M de HCl). Este comportamiento se debe a que el iridio cataliza la evolución de oxígeno y evolución de hidrógeno tal como lo reporta la literatura^[1].

Estos resultados indican que la ventana de electroactividad para la disolución de iridio antes de la evolución de oxígeno e hidrógeno es de 1.744 a -0.756 V vs SHE, la cual es independiente de la concentración de ácido clorhídrico.

La figura 4 muestra los voltamperogramas evaluados de -0.766 a 2.2 V vs SHE en HCl 1 M con velocidad de barrido de $25 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ con igual relación de área de la placa 1 (PI1), y placa 2 (PI2) con 0.60 y 0.69 % de iridio en la superficie.

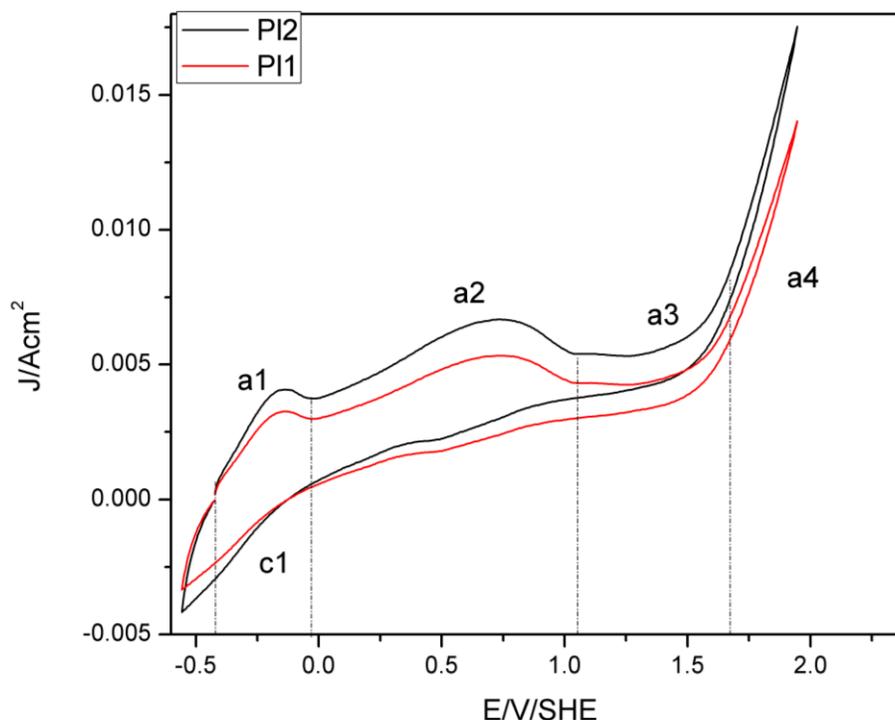


Figura 4. Voltamperogramas de placa 1 (PI1), placa 2 (PI2) de -0.766 a 2.2 V vs SHE en HCl 1M con velocidad de barrido de $25 \text{ mV}\cdot\text{seg}^{-1}$ con igual relación de área.

En los voltamperogramas de las placas PI1 y PI2 (figura 4) se aprecian tres procesos de oxidación (a1, a2 y a3) antes de la evolución de oxígeno (a4); en los intervalos de potencial de -0.456 a -0.056 V vs SHE, de -0.056 a 1.044 V vs SHE y de 1.044 a 1.544 V vs SHE, respectivamente. Los primeros dos procesos (a1 y a2) son atribuidos a la disolución de Iridio de las especies iónicas Ir (III) e Ir (IV) correspondientes a los obtenidos en el estudio energético Hidra-Medusa. Los procesos (a3 y a4) son atribuidos a la oxidación del medio y la evolución de oxígeno. Al invertir el barrido de potencial se tiene un proceso de reducción (c1) en las 2 placas (PI1) y (PI2) el cual es atribuido a la reducción de las especies oxidadas de iridio disueltas en el barrido directo o a la evolución de hidrógeno o la reducción acoplada de las especies disueltas de iridio con la evolución de hidrógeno.

Es importante mencionar que los procesos a1 y a2 de las respuestas voltamperométricas están desplazados a valores de potencial menos anódicos (en los intervalos de potencial de -0.456 a -0.056 V vs SHE y -0.056 a 1.044 V vs SHE) respecto a los obtenidos en Hydra-Medusa (0.83 a 0.84 V vs SHE y 0.84 a 1.5 V vs SHE) para las especies de disolución de iridio III y IV respectivamente. Esto se debe principalmente a que hay algunos factores que afectan las condiciones experimentales entre los que se pueden contar: temperatura, presión, elementos presentes en el medio y sus concentraciones, además de la interacción con los demás componentes. Estos factores afectan la cinética y con ello la predicción adecuada del proceso.



CONCLUSIONES

Los resultados termodinámicos con el software Hydra-Medusa indican la presencia de dos especies de iridio III y IV en disolución en HCl 1M. La disolución de dichas especies se observa experimentalmente en los intervalos de potencial de -0.456 a -0.056 V vs SHE, y -0.056 a 1.044 V vs SHE respectivamente, la cual es independiente de la concentración de ácido clorhídrico utilizado como electrolito soporte. Es necesario realizar estudios cronopotenciométricos y cronoamperométricos que permitan verificar y obtener la disolución máxima de iridio proveniente de los desechos industriales.

BIBLIOGRAFIA

1. Junyuan Xu, Meng Wang, Gaoyang Liu, Jianling Li, Xindong Wang, (2011) "*The physical-chemical properties and electrocatalytical performance of iridium oxide in oxygen evolution*" *Electrochimica Acta*, Vol 56: 10223 – 10230
2. Lei Zhang, Na Li, Ping Fan, Xiaojun Chu, Shuai An, Jing Zhang, Xin Wang, (2012) "*Rapid and selective separation of iridium ions from aqueous solutions using nano- Al_2O_3* " *Hydrometallurgy journal*: 8-15
3. Ramírez, C. F., R. Rendón, Fernández O.A.L. (2010). "*Obtención de Nanopartículas de Ir(0)*." *Encuentro Internacional en Nanociencia y Nanotecnología*
4. Cobos, H. O. F. y Trisancho, R. J. L. (2006). "*Estudio de electroquímico de la reducción del peróxido de hidrógeno sobre aleaciones en la industria joyera*." *Scientia et Technica* 12 (30): 349 - 354





ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE DISTINTOS DISPERSANTES EN LA RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DEL HIERRO PRESENTE EN SOLUCIONES DE CAOLÍN

Juan Carlos Flores Segura, Víctor Esteban Reyes Cruz, María Aurora Veloz Rodríguez y Clara Hilda Ríos Reyes

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Correo electrónico de contacto: carlosflores.segura@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó el estudio de la respuesta electroquímica de las especies de hierro presentes en soluciones preparadas a partir de caolín y distintos dispersantes que se utilizan a nivel industrial, además se ajustó el pH de una de las soluciones a fin de aumentar su la electroactividad de las especies. Para llevar a cabo dicho estudio primeramente se realizó un diagrama tipo Pourbaix a fin de establecer los potenciales termodinámicos de oxidación y reducción y posteriormente estos resultados se compararon con estudios cinéticos realizados mediante voltamperometría cíclica. Estos estudios revelaron que las especies de hierro son más electroactivas en las soluciones preparadas con poliacrilato de sodio y hexametáfosfato de sodio y que al ajustar a un pH ácido la electroactividad aumenta.

ABSTRACT

In the present investigation was performed to study the electrochemical response of iron species present in solutions prepared from kaolin and other dispersants that are used at the industrial level, and the pH was adjusted to one of the solutions to increase the electroactivity of species. To carry out this study first conducted a Pourbaix diagram type to establish the thermodynamic potentials of oxidation and reduction and then these results were compared with kinetic studies performed by cyclic voltammetry. These studies revealed that the iron species are electroactive in solutions prepared with sodium polyacrylate and sodium hexametaphosphate, and adjusting to an acid pH the electroactivity increases.

INTRODUCCIÓN

Las arcillas de caolín son ampliamente estudiadas debido a su gran importancia económica e industrial. La arcilla de caolín pura es de un color blanco mate, con una textura suave y no abrasiva, con alta adherencia, además de poseer otras características que la hacen ideal para distintas aplicaciones (Murray). Sin embargo, la arcilla que existe en mayor cantidad en la naturaleza, no se presenta en estado puro, siendo la principal problemática que las impurezas con las que comúnmente contiene, degradan sus propiedades tales como su coloración, su suavidad, y su adherencia. En países como Estados Unidos, Alemania e Inglaterra, se han desarrollado diversas técnicas para disminuir dichas impurezas, sobre todo los óxidos de hierro que son los principales aportadores de pigmentación. Las principales técnicas que se aplican actualmente son: lixiviación (Martínez-Luévanos et al.; Tang et al.; Tuncuk, Ciftlik and Akcil; Xia et al.), separación magnética de alta intensidad (Bertolino et al.; Sultanovich and Karmazin), flotación y floculación (Li, Huang and Pan; Murray). Sin embargo,





la aplicación de estas técnicas es costosa y en México aún no se aplican sistemáticamente para beneficiar el caolín (Minera).

Por otra parte, un estudio previo (Flores Segura et al.), demostró que es viable la aplicación de técnicas más simples para la purificación del caolín, como es el caso de la electrólisis, la que tiene como requisito que el medio dispersor permita la actividad electroquímica. A nivel industrial se aplican diversas sustancias durante el procesamiento del caolín, dichas sustancias se emplean como dispersantes en medios acuosos para procesar, manipular y preparar la arcilla durante los procesos de fabricación. Es por ello que en el presente trabajo de investigación se analiza la actividad electroquímica del hierro presente en las soluciones de caolín preparadas con los dispersantes comúnmente utilizados en la industria, a fin de evaluar si durante los procesos industriales actuales se puede implementar fácilmente la electrólisis para la purificación del caolín.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La construcción de los diagramas tipo Pourbaix fue realizado con el software Outokumpu HSC Chemistry® for Windows (Mansikka-aho). La arcilla fue puesta en solución utilizando agua desionizada adicionando poliacrilato de sodio, hexametáfosfato de sodio, hidróxido de sodio e hidróxido de calcio como dispersante y HCl como ajustador de pH; se agitaron las soluciones por 30 minutos con un agitador por convección marca Tallboys a 5000 rpm con propela de teflón. Los estudios voltamperométricos se realizaron en un reactor tipo Batch con arreglo típico de tres electrodos a 25 °C, acoplados a un potencióstato-galvanostato PAR263A y el software del mismo equipo.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Para corroborar la presencia de hierro en el caolín utilizado para realizar las soluciones, se realizó análisis químico por fluorescencia de rayos X, cuyos resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Análisis químico de caolín de mina.

Compuesto	Caolín de mina % en Peso
SiO ₂	59.22
Al ₂ O ₃	38.08
TiO ₂	0.86
Fe ₂ O ₃	1.26

Como puede observarse, el caolín que se utiliza como materia prima, contiene impurezas tales como hierro (1.26%) en forma de óxido, además de titanio (0.86%). Así mismo contiene aluminio y silicio, los cuales forman parte de la caolinita, componente principal de este tipo de arcilla. Las soluciones que se estudiaron se prepararon con éste mineral y con distintos dispersantes que son comúnmente utilizados a nivel industrial, y los cuales son: poliacrilato de sodio, hexametáfosfato de sodio, hidróxido de sodio e hidróxido de calcio.



A fin de establecer el intervalo de potencial termodinámico en dónde se lleva a cabo la reducción electroquímica de hierro conforme al pH de las soluciones, se realizó un diagrama de tipo Pourbaix del sistema $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$, el cual se muestra en la figura 1.

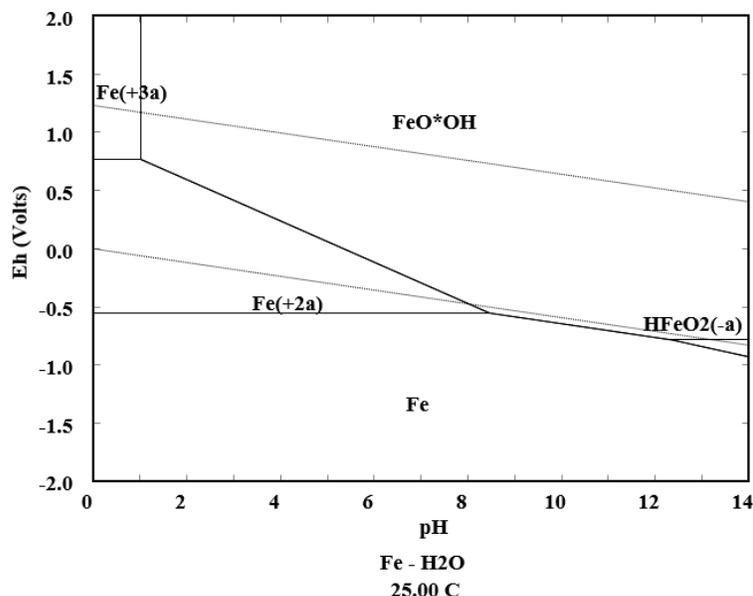


Figura 1. Diagrama tipo Pourbaix de hierro en medio acuoso a 25 °C y Fe 2.35 mM (E vs. SHE)

Como se observa en el diagrama anterior, en un intervalo de pH entre 0 y 1 se presenta la especie soluble Fe^{+3} con un intervalo de potencial de 0.77 V a 2.0 V, a partir de pH 1 y hasta un pH de 8.3 puede existir una especie soluble de Fe^{+2} a un potencial desde 0.77 V hasta -0.53V, como se observa en el diagrama la zona en donde predomina esta especie se va reduciendo conforme aumenta el pH. Así mismo, una de las especies con mayor predominancia en una amplia escala de pH (de 1 a 14) es el FeOOH , una especie de Fe (III), la cual es la más estable en este sistema. También es posible observar que se presenta una reducción de Fe^{2+} a Fe^0 y otra de FeOOH a Fe^0 en potenciales menores a -0.53 V en toda la escala de pH. Sin embargo, a partir de un pH de 8.53 y hasta pH 14, la reducción a Fe^0 se presenta a potenciales más catódicos debido a la inestabilidad del hierro metálico en dichos valores de pH.

Lo anterior indica que en este sistema pueden existir las condiciones termodinámicas para obtener hierro metálico en forma de un recubrimiento y que la electroactividad del Fe aumenta en pH ácidos (Bard and Faulkner). Sin embargo, los dispersantes industriales debido a su naturaleza química, modifican el pH de las soluciones y esto; como se observó en el estudio anterior, afectan la electroactividad de las especies de hierro, es por ello que se realizaron las mediciones del pH de dichas soluciones, cuyos resultados se muestran en la tabla 2.



Tabla 2. pH de las soluciones preparadas con arcilla de caolín a 25 °C.

Dispersante	pH
Hidróxido de sodio	11.58
Hidróxido de calcio	10.76
Poliacrilato de sodio	7.98
Hexametáfosfato de sodio	7.33

Como se esperaba, las soluciones con pH más básicos son las preparadas con hidróxidos, con pH de 11.58 para el hidróxido de sodio y pH de 10.76 para el hidróxido de calcio. Los correspondientes al poliacrilato de sodio y hexametáfosfato de sodio presentan pH más neutro de 7.98 y 7.33 respectivamente. Estos resultados indican que en estos últimos dispersantes se espera una mayor actividad electroquímica de las especies de hierro. A fin de corroborar esta teoría, en las figuras 2 y 3 se presentan los resultados de las voltamperometrías que se realizaron a estas soluciones, agrupadas según su pH.

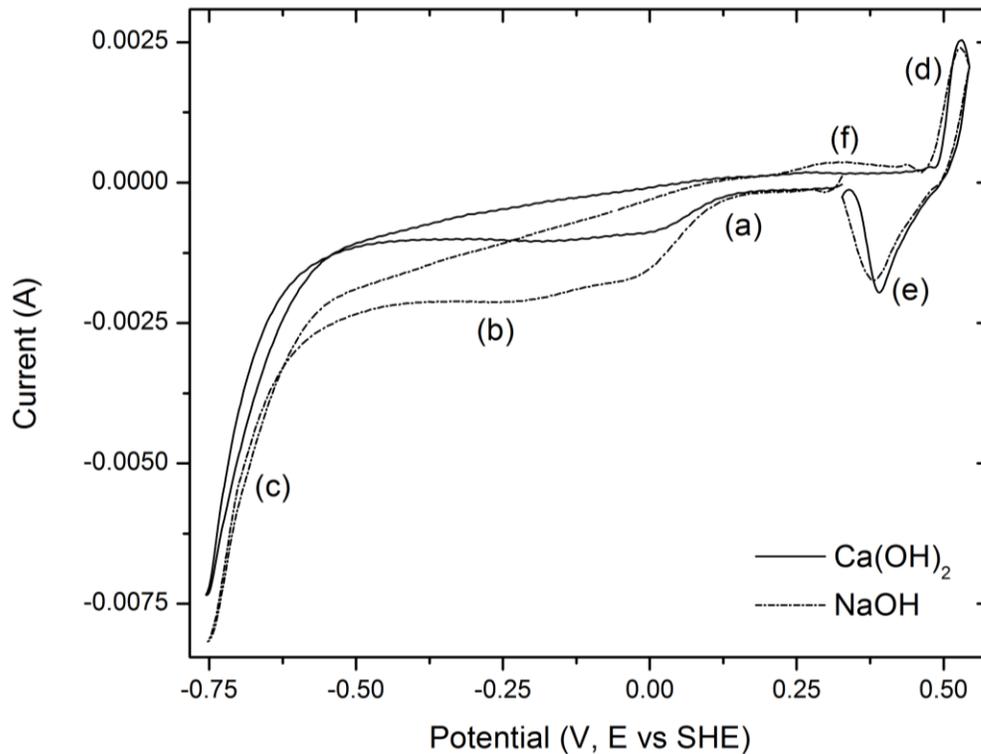


Figura 2. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y NaOH , a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Como puede observarse en la figura 2, en la curva voltamperométrica correspondiente al hidróxido de calcio, se presentan distintos procesos de reducción y algunos de oxidación. En





esta curva se observa un proceso de reducción (a) seguido de otro proceso (b) este comportamiento, se atribuye a la reducción del medio ya que de acuerdo al diagrama de pourbaix en un pH de 11.58, no se lleva a cabo la reducción de ninguna especie correspondiente al hierro en los potenciales de entre 0.3 V y -0.51 V el cual es el intervalo de potencial correspondiente a dichos procesos.

Así mismo puede observarse un aumento de la corriente catódica en el proceso (c) a partir de - 0.51 V, este aumento de corriente se presenta con una pendiente elevada, lo cual indica que se está llevando a cabo la evolución de hidrógeno en el electrodo. Esto último es también confirmado por el diagrama de la figura 1, ya que al pH de esta solución, la evolución de hidrógeno comienza a un potencial cercano a - 0.5 V. Así mismo, se corrobora que la reducción de hierro (III) a hierro metálico se lleva a cabo como un proceso acoplado con la evolución de hidrógeno. Por otro lado al invertir el barrido, se observan un proceso de oxidación (d), el cual es atribuido a la oxidación de la especie Fe^{2+} a Fe^{3+} . Al invertir nuevamente el barrido se presenta el proceso (e) el cual según la literatura corresponde a una reducción de Fe^{3+} a Fe^{2+} (Bard and Faulkner).

En la curva correspondiente a la solución preparada con hidróxido de sodio, se presentan también los procesos de reducción (a) y (b) en el intervalo de potencial de entre 0.3 V y - 0.59 V, los cuales se tribuyen a la reducción del medio. La única diferencia con los procesos correspondientes a los de la solución preparada con hidróxido de calcio, es que se presentan con una corriente más catódica para los mismos potenciales, sobre todo en el proceso (b). Así mismo, el proceso (c) comienza a un potencial de - 0.6 V el cual es ligeramente más catódico que en la curva anterior, esto puede atribuirse a que la naturaleza química de este dispersante desplaza levemente la evolución de hidrógeno hacia este potencial. En el intervalo de potencial del proceso (c) se lleva a cabo la reducción de especies de hierro hasta hierro metálico acoplado a la evolución de hidrógeno. Por otra parte, al invertir el barrido, se presenta un proceso (f), el cual se presume que corresponde a la oxidación de las especies reducidas durante (a, b o c). También en esta curva, se presentan los procesos (d) y (e), los cuales según la literatura corresponden al cambio de Fe^{2+} a Fe^{3+} y viceversa (Bard and Faulkner).

Los resultados de las voltamperometrías correspondientes a las soluciones dispersas con poliacrilato de sodio y con hexametáfosfato de sodio se presentan en la figura 3.

Como se puede observar en la curva correspondiente al poliacrilato de sodio (figura 3) se presenta un proceso de reducción (a) en un intervalo de potencial entre 0.27 V y 0.02 V. Este proceso, se atribuye a la reducción del medio ya que como se corrobora con el diagrama de la figura 1, en dicho intervalo de potencial, a un pH de 7.98, no existe la reducción de especies de hierro. Así mismo, presenta un proceso reductivo (b) en un intervalo de potencial entre 0.02 V y - 0.57 V, en el cual se puede estar llevando a cabo la reducción de la especie $FeOOH$ a una especie soluble de Fe^{2+} . Al seguir la dirección del barrido, se observa que se presenta un aumento de corriente catódica a partir de un potencial de - 0.57 V hasta - 0.75 V denominado proceso (c), dicho proceso corresponde a la reducción de Fe^{2+} a hierro metálico e evolución de hidrógeno, que corresponde a los resultados del diagrama de la figura 1. Por otra parte, al invertir el barrido se presenta el proceso (d) el cual se atribuye a la oxidación de las especies reducidas en los procesos (a, b o c). También en esta curva, se presentan los procesos (e) y (f), los cuales según la literatura corresponden al cambio de Fe^{2+} a Fe^{3+} y viceversa (Bard and Faulkner).

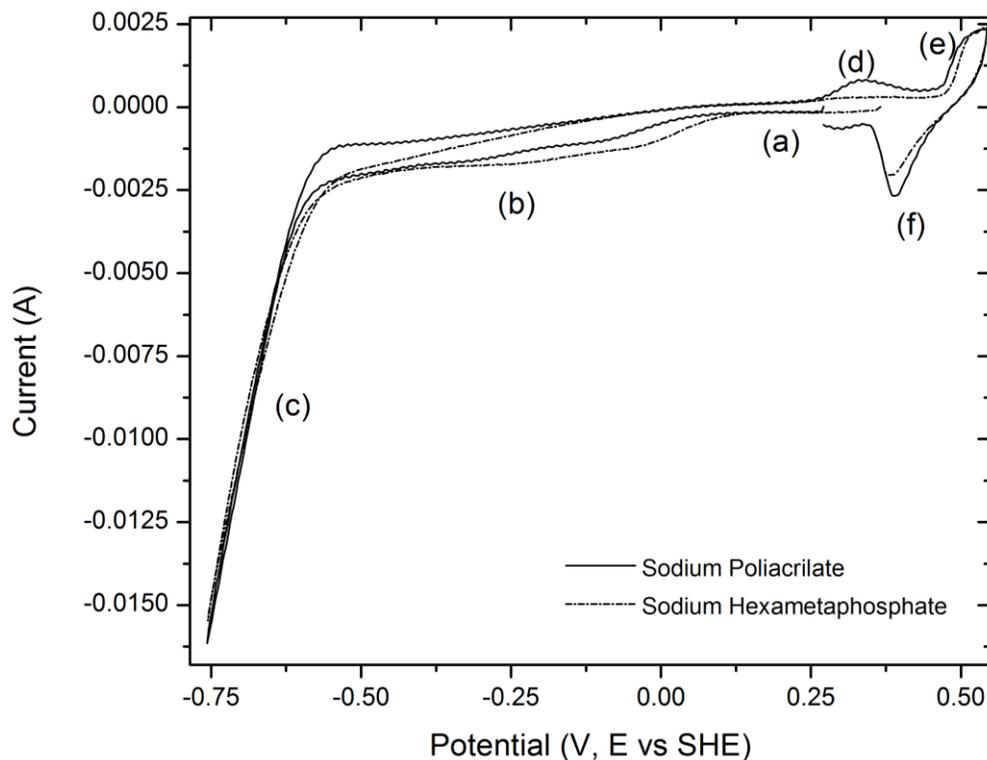


Figura 3. Voltamperometrías obtenidas a partir de las soluciones de caolín preparadas con Poliácridato de sodio y hexametáfosfato de sodio, a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Por otro lado, en la curva de la solución preparada con hexametáfosfato de sodio (figura 3), se presentan también los procesos de reducción (a, b y c) de una forma muy similar a la curva anterior y casi en los mismos potenciales. Los cuales son atribuidos a la reducción del medio para el caso de (a) y (b) y a la reducción de FeOOH a Fe^0 acoplado con la evolución de hidrógeno para el caso del proceso (c). También se observa que esta curva presenta un pico de oxidación (e) al invertir el barrido y el correspondiente proceso (f) al realizar de nuevo la inversión.

El comportamiento muy similar de estos dos dispersantes puede atribuirse a que el pH en ambas soluciones es muy cercano, además que ambos dispersantes poseen sodio en su composición química.

Al realizar la comparación de las cuatro soluciones se aprecia que se presentan procesos de óxido-reducción similares. Sin embargo, la principal diferencia radica en que la corriente cambia para un mismo potencial, así por ejemplo, para un potencial de -0.7 V que según el diagrama de Pourbaix es dónde se lleva a cabo la transformación de especies a hierro metálico acoplado con la evolución de hidrógeno, las soluciones con pH básico presentan una corriente de reducción de -0.0052 A mientras que las de pH neutro presentan una corriente de -0.0107 A . El aumento de corriente de reducción puede corresponder a una mayor electroactividad en la transformación de las especies de hierro.

A fin de corroborar que las especies de hierro son más reactivas en medios ácidos, se realizó otro estudio ajustando el pH de la solución preparada con poliácridato de sodio a 1.2 y cuyos resultados de la voltamperometría se muestran en la figura 4.

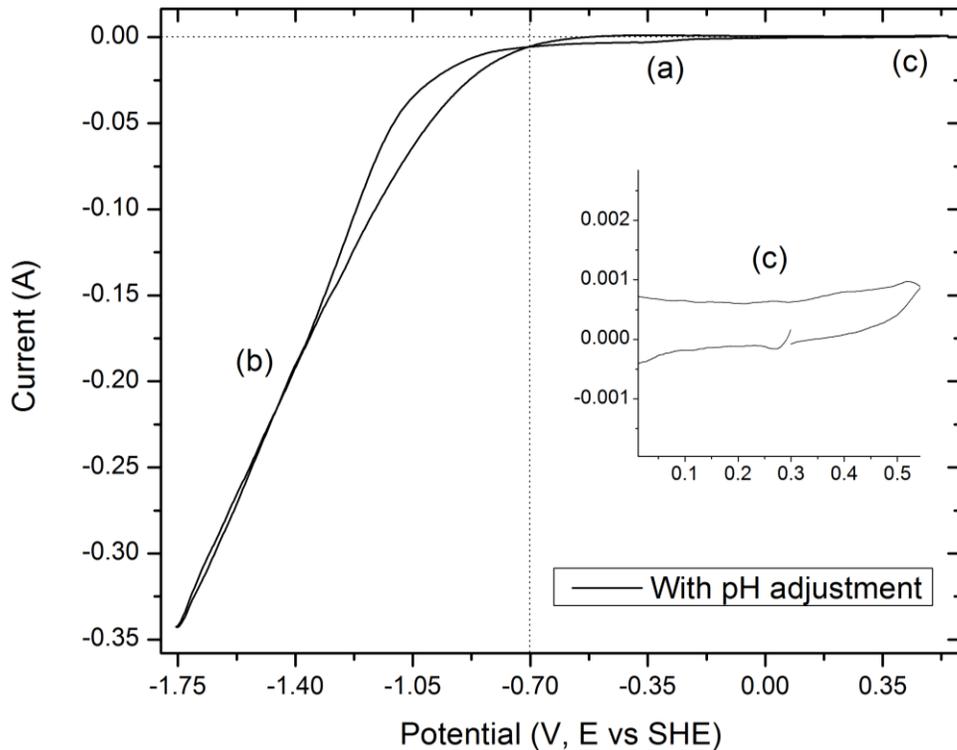


Figura 4. Voltamperometrías obtenidas a partir de la solución de caolín preparada con poliacrilato de sodio y con ajuste de pH, a una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

Como se puede observar en la figura 4, el voltamperograma con pH ácido se diferencia a los anteriores ya que en éste se presenta un proceso (a) en un amplio intervalo de potencial entre 0.3 V y -0.71 V . En este caso, este proceso se atribuye a la reducción del medio y además la reducción de especies de Fe^{2+} a hierro metálico y corresponde a lo observado en el diagrama de la figura 1 en el pH correspondiente. Así mismo, se observa un proceso de reducción (b) con un aumento de corriente catódica a partir de un potencial de -0.71 , este al poseer una pendiente pronunciada se atribuye a la evolución de hidrógeno en el electrodo acoplado con la reducción de las especies de Fe^{2+} . Al invertir el barrido no se tiene ningún pico de oxidación. Sin embargo, es importante resaltar que en un potencial de -0.7 V se aprecia un cruce en la curva con una corriente cercana a 0 A , el cual corresponde a un proceso de electrocristalización, este proceso podría corresponder al par redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0$.

No obstante, en el diagrama de la figura 1, a un pH de 1.2 este par redox se presenta a un potencial de -0.53 V , y como se observa en la figura 4 este se presentó desplazado a potenciales más negativos; esto puede deberse a que las condiciones interfaciales son distintas ya están presentes especies solidas en la solución.

Un estudio de macroelectrólisis corroboraría estos resultados ya que al imponer ese potencial de reducción se esperaría observar un pico de oxidación correspondiente.



CONCLUSIONES

Mediante el análisis por fluorescencia de rayos X se corroboró la presencia de impurezas en el caolín utilizado como materia prima para preparar las soluciones. Así mismo, mediante el diagrama de Pourbaix Fe + H₂O se corroboró que existen las condiciones termodinámicas para llevar a cabo la reducción electroquímica de las especies de hierro presentes en las soluciones. Por otro lado, los estudios electroquímicos revelaron que, en las soluciones preparadas con los dispersantes comúnmente utilizados en la industria, las especies de hierro presentan electroactividad y es posible reducirlas hasta hierro metálico. Las condiciones de pH de estas soluciones provocan que las especies reducidas sean inestables y que los procesos se presenten con baja eficiencia. Por otra parte, se recomienda ajustar el pH para llevar un proceso de reducción más eficiente y lograr depósitos metálicos a fin de separar definitivamente el hierro del seno de la solución.

BIBLIOGRAFIA

- Bard, A.J., and L.R. Faulkner. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2000. Print.
- Bertolino, Luiz Carlos, et al. "Influence of Iron on Kaolin Whiteness: An Electron Paramagnetic Resonance Study." *Applied Clay Science* 49.3 (2010): 170-75. Print.
- Flores Segura, Juan Carlos., et al. "Purification of Kaolin Clays by Means of Electrochemical Techniques." *Recent developments in metallurgy, materials and environment* Eds. Pech-Canul., Martin I., et al. Vol. 1. Editorial Cinvestav IPN, 2012. 145-54. Web.
- Li, Xuanhai, Zuqiang Huang, and Liuping Pan. "Applications of Flocculant in Bleaching and Washing of Kaolin." *Journal of Central South University of Technology* 6.2 (1999): 120-23. Print.
- Mansikka-aho, Jarkko. *Outokumpu Hsc Chemistry® for Windows*. Vers. 5.1. Computer software 2002.
- Martínez-Luévanos, A., et al. "Leaching Kinetics of Iron from Low Grade Kaolin by Oxalic Acid Solutions." *Applied Clay Science* 51.4 (2011): 473-77. Print.
- Minera, Promoción. *Perfil Del Mercado De Caolín*. 2007. Web.
- Murray, H.H. *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskitesepiolite, and Common Clays*. Elsevier Science, 2006. Print.
- Sultanovich, E. A., and V. I. Karmazin. "Kaolin Beneficiation in a High-Gradient Magnetic Separator with a Ball Matrix." *Magnetic and Electrical Separation* 5.1 (1993): 1-15. Print.
- Tang, Aidong, et al. "Effect of Mechanical Activation on Acid-Leaching of Kaolin Residue." *Applied Clay Science* 48.3 (2010): 296-99. Print.
- Tuncuk, A., S. Ciftlik, and A. Akcil. "Factorial Experiments for Iron Removal from Kaolin by Using Single and Two-Step Leaching with Sulfuric Acid." *Hydrometallurgy* 134-135.0 (2013): 80-86. Print.
- Xia, Guang-hua, et al. "Iron Removal from Kaolin Using Thiourea Assisted by Ultrasonic Wave." *Ultrasonics Sonochemistry* 19.1 (2012): 38-42. Print.





CARACTERIZACIÓN DE ESTRUVITA SINTETIZADA A PARTIR DE LOS LODOS RESULTANTES DEL TRATAMIENTO DE UN LACTOSUERO ÁCIDO MEDIANTE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN.

Judith Callejas Hernández¹, Francisco Prieto García¹, Víctor E. Reyes Cruz², Yolanda Marmolejo Santillán¹.

¹Área Académica de Química. ²Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Ciudad Universitaria. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Pachuca, Hidalgo, México

RESUMEN

El lactosuero es un residuo que se obtiene en la industria láctea a partir de la elaboración del queso. Es un residual rico en fósforo y con alta carga orgánica. La Electrocoagulación es un proceso electroquímico en el cual el ánodo se disuelve para formar complejos, los cuales atrapan la materia orgánica coloidal (remueven la DQO) presente en el líquido residual. Posteriormente este se separa por métodos convencionales. El contenido de fósforo se remueve junto con los lodos al aplicar la electrocoagulación utilizando un ánodo de aluminio y un cátodo de hierro aplicando un voltaje de 4.67 ± 0.02 volts bajo condiciones optimizadas previamente. El fósforo fue recuperado como fertilizante (precipitación como estruvita, $MgNH_4PO_4$). Se removió 63% de DQO y se recuperó 90% del fósforo presente en el lactosuero y a partir del sedimento se logró una recuperación de 87.4% en forma de estruvita, la cual fue identificada y caracterizada por diferentes técnicas instrumentales.

ABSTRACT

The whey produced in the cheese making in the dairy industry, is a residual high organic and rich in phosphorus. Electrocoagulation is an electrochemical process in which from compounds from the dissolution of an anode, is grouped and deposited the dissolved and colloidal organic matter (removal of COD) existing in a residual liquid, allowing its separation from water using conventional techniques. In the present work has been to retrieve the contents of phosphorus in whey from sludge and sediment that are obtained from an electrocoagulation using aluminum anode, hierro cathode and applied voltage 4.67 ± 0.02 Volts under conditions optimized previously. Phosphorus was recovered as fertilizer (precipitation in form of struvite, $MgNH_4PO_4$). Was removal the 63% of COD, a recovery of 90% of the phosphorus present in whey and sediment and 87.4% was recovered from it in the form of struvite, which was identified and characterized by different instrumental analytical techniques.

INTRODUCCIÓN

La electrocoagulación (EC) es un proceso muy similar a la coagulación química pero usando energía eléctrica. Ambos procesos tienen la finalidad de desestabilizar los coloides presentes en las aguas residuales, sin embargo difieren en el modo de adición de los reactivos. En la coagulación convencional el reactivo es adicionado en forma de sales y en la EC es añadido por disolución del ánodo (Khemis, 2006). Las aguas residuales de la industria láctea se caracterizan por tener una alta carga orgánica resultando en una elevada demanda química de oxígeno y grasas. El lactosuero genera un alto impacto en el ambiente, especialmente en el recurso hídrico. La electrocoagulación es un proceso desarrollado en los últimos años y se presenta como una alternativa para el tratamiento de aguas residuales de





esta industria, ofreciendo múltiples ventajas frente a las tecnologías convencionales (A. Arango, 2008).

El lactosuero ácido es rico en fósforo, unas 10-12 veces más alto que el promedio presente en aguas residuales de la industria láctea (Abaigar., 2009), lo cual resulta interesante para su recuperación y dar un valor agregado al residual. Debido a la escasez de este recurso (fósforo), su reciclado a partir de las aguas residuales en general y en los lodos resultantes del proceso de tratamiento se convierte en una necesidad actualmente.

De acuerdo a Parsons (2001), cerca del 83% de fósforo es retenido en los lodos o sedimentos durante el tratamiento de aguas. El reciclado de fósforo como estruvita ofrece una disminución de costos en la adquisición de un terreno para la disposición de lodos y al mismo se favorece el desarrollo de productos con alto valor para utilizarse como fertilizantes agrícola (Römer., 2001) (L. Shu, 2006) (N. Marti, 2010). En nuestros días la recuperación de fósforo a partir de aguas residuales debe ser un proceso básico para alcanzar el desarrollo sustentable. El objetivo del trabajo consiste en la remoción del contenido de fósforo hacia los lodos al aplicar el tratamiento de electrocoagulación utilizando un ánodo de aluminio y un cátodo de hierro aplicando un voltaje de 4.67 ± 0.02 volts bajo condiciones optimizadas previamente. El fósforo fue recuperado como fertilizante (precipitación como estruvita, $MgNH_4PO_4$). Se removió 63% de DQO y se recuperó 90% del fósforo presente en el lactosuero y a partir del sedimento se logró una recuperación de 87.4% en forma de estruvita, la cual fue identificada y caracterizada por diferentes técnicas instrumentales.

METODOLOGÍA

El P se recuperó en forma reutilizable como fertilizante (estruvita, fosfato doble de magnesio y amonio-hexahidratado), a partir del que ha quedado removido por el tratamiento. Esto se realizó mediante la redisolución de los lodos obtenidos durante el tratamiento; para ello, dichos sedimentos, fueron calcinados, y utilizando la menor cantidad de Ácido Nítrico concentrado fueron disueltos y digestados en parrilla. De esta forma los iones fosfatos (PO_4^{3-}), pasan a estar en forma de ácido fosfórico (H_3PO_4). El cual fue neutralizado con NH_4OH concentrado, hasta alcanzar un pH alcalino ($pH = 9.0 \pm 0.2$). Esta solución se filtró y se dejó caer sobre una disolución saturada de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, los cristales resultantes fueron lavados, filtrados y secados a $45^\circ C$ durante 48 horas para evitar pérdidas de amonio y/o agua de cristalización por su inestabilidad ante la temperatura superior a $50^\circ C$. Posteriormente fueron caracterizados para su análisis, mediante Espectrofotometría de infrarrojo (IR), Difracción de rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (MEB).

RESULTADOS

A partir de la digestión de sedimentos (lodos), las eficiencias obtenidas llegaron hasta el 90% y el 85% para la eficiencia de precipitación y de recuperación de fósforo respectivamente. Estos resultados se corresponden de manera casi exacta con los reportados por Bouropoulos y Koutsoukos (2000), Battistoni y colaboradores (2001), Strarful y colaboradores (2001) y Pastor (2008).

El pH resultó tener una gran influencia en el proceso, por lo que se probó evaluar los rendimientos de estruvita a diferentes pH que fueron variados entre 8.0 y 9.5 con adición de NH_4OH concentrado. Estos resultados corresponden con lo señalado por Booker y colaboradores (Booker *et al.*, 1999) quienes consideran que el pH óptimo para esta precipitación, oscila entre 8.8 y 9.4. Se comprueba que la solubilidad de la estruvita decrece





con el aumento del pH y que a pH menores de 8.0 prácticamente no se alcanza el KPS del producto o que la estruvita se disuelve rápidamente a pH inferior a 5.5 (Pastor, 2008).

Caracterización de la estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Difracción de rayos X (DRX)

Al ser la estruvita un compuesto cristalino es factible su caracterización e identificación por DRX. La morfología de los cristales de estruvita es ortorrómbica, sin embargo, también se puede encontrar en forma esférica o dendrítica (Pastor, 2008).

En la figura 1 se muestra el espectro de DRX de la estruvita obtenida de los lodos digestados, el cual se compara con el espectro patrón de una estruvita pura sintetizada según recomendación de algunos autores (Li *et* Zhao, 2011) a partir de disoluciones grado reactivo [$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y NH_4OH] (figura 2) y que muestra los mismos patrones y señales. Puede observarse que no hay diferencias en ambas posiciones, pero si en la intensidad de picos.

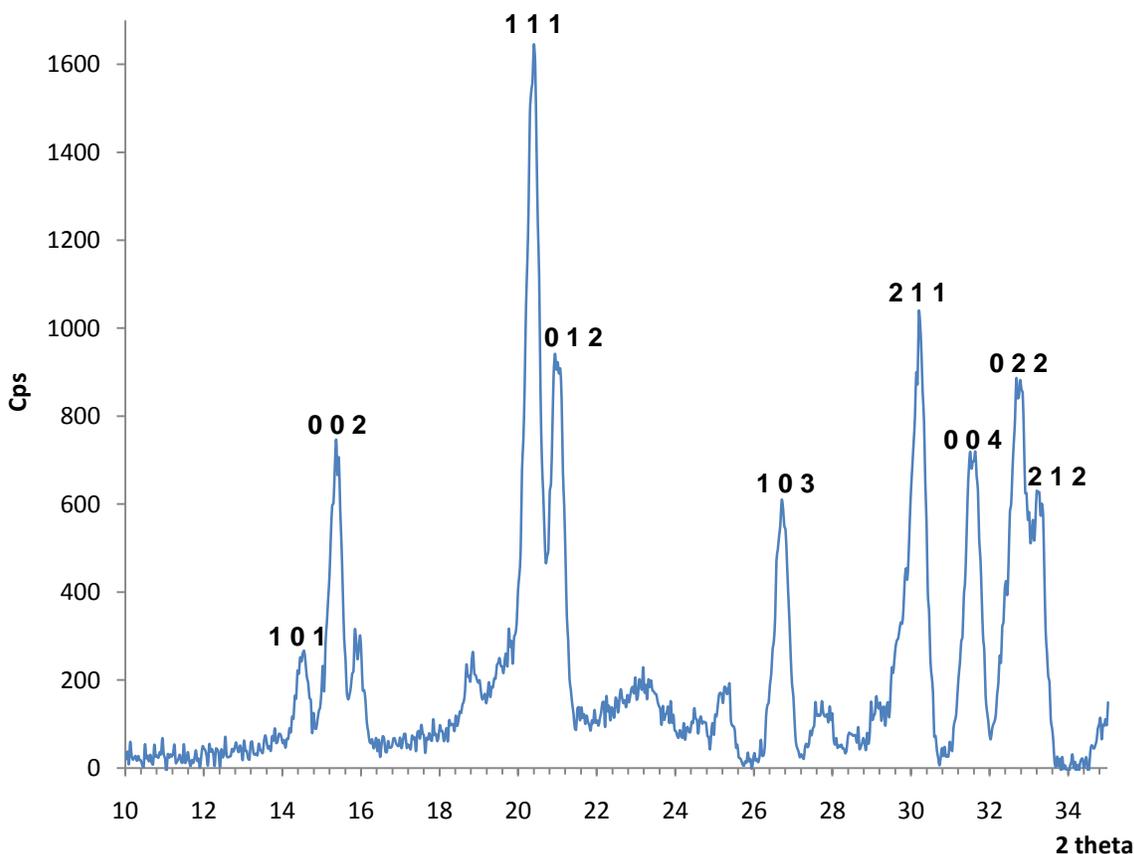


Figura 1. Difractograma de la estruvita obtenida por redisolución de lodos.





A 20.87° aparece la señal más intensa (que es tomada como 100%) en ambas difractogramas (figuras 1 y 2), seguidamente aparece la señal de 15.80° con un 56.8% de intensidad. El resto de las señales importantes aparecen entre 38.7-25.9% de intensidades (Ferraris *et al.*, 1986; Down *et al.*, 2003). Estos resultados permiten corroborar la formación de la estruvita por precipitación del fosfato digerido de los lodos derivado de la EC del lactosuero. Basado en estas observaciones, la estruvita obtenida es muy semejante al patrón estándar.

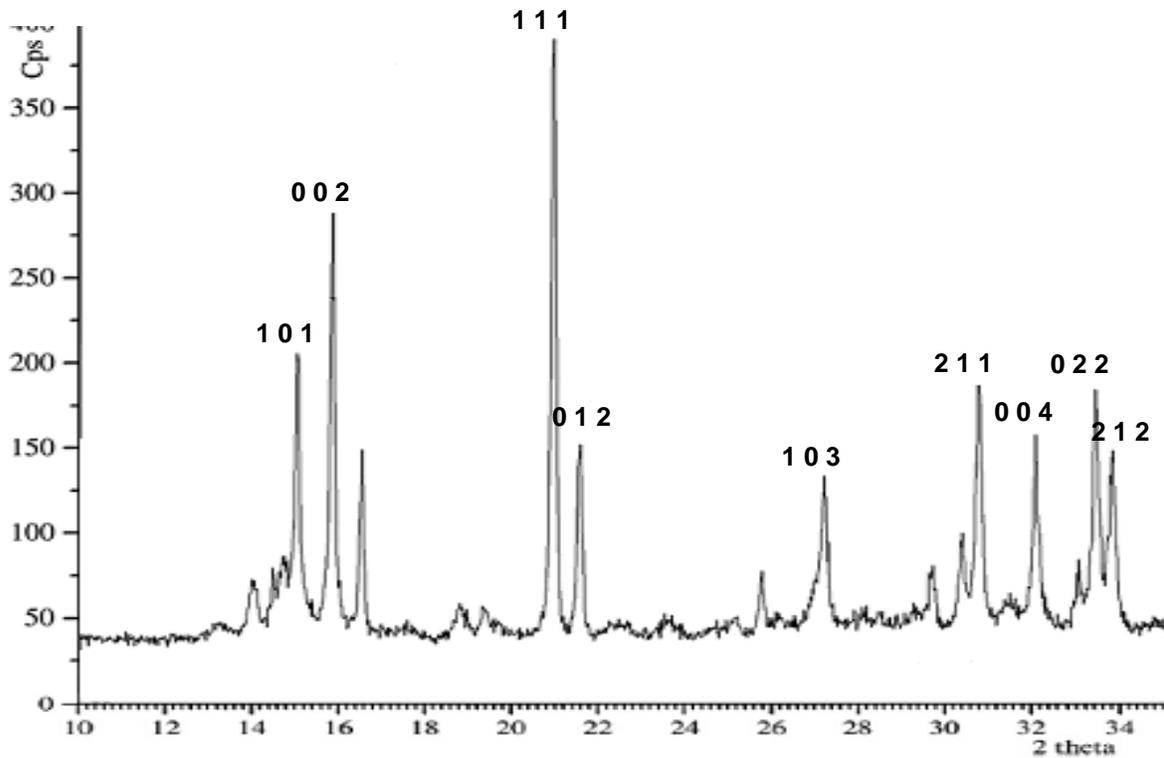


Figura 2. Difractograma de la estruvita pura sintetizada (Tomada de Li *et Zhao*, 2011).

Análisis de los tamaños de partículas de estruvita

En un trabajo reciente (Pastor *et al.*, 2008) estudiando la precipitación y recuperación del fósforo en aguas residuales en forma de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), se reporta que se obtienen partículas de tamaño que oscila entre 10 y 100 μm , en promedio (60 μm) y que al haber leído el 10% de la muestra se tenían partículas de 24 μm de tamaño, al 50% de muestra leída, un tamaño de partículas de 42 μm y que al 90% de lecturas un tamaño de 79 μm .

En el presente estudio y leyendo en un equipo similar al reportado, se obtuvo el tamaño y distribución de partículas de estruvita que se muestra en la figura 3.



Se aprecia que el tamaño promedio fue de 55.13 μm , similar al reportado por Pastor y colaboradores (Pastor *et al.*, 2008) aunque ligeramente más bajo; esto puede estar dado por los mismos valores percentiles a iguales niveles, que fueron de 22.41 μm (para 10% de lectura), 47.41 μm (para el 50% leído) y 79.20 μm (cuando se alcanzó el 90% de muestra leída); es decir 0.8-0.9 veces más bajos. Es importante destacar que los tamaños de los cristales fueron muy homogéneos. El tamaño se puede corroborar con las imágenes tomadas del MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) (figura 4). En ella también se puede observar la forma típica tubular de los cristales de estruvita. Otros autores reportan tamaños de partícula muy grandes y variables desde 110 μm (Münch *et Barr*, 2001) hasta 500-1000 μm .

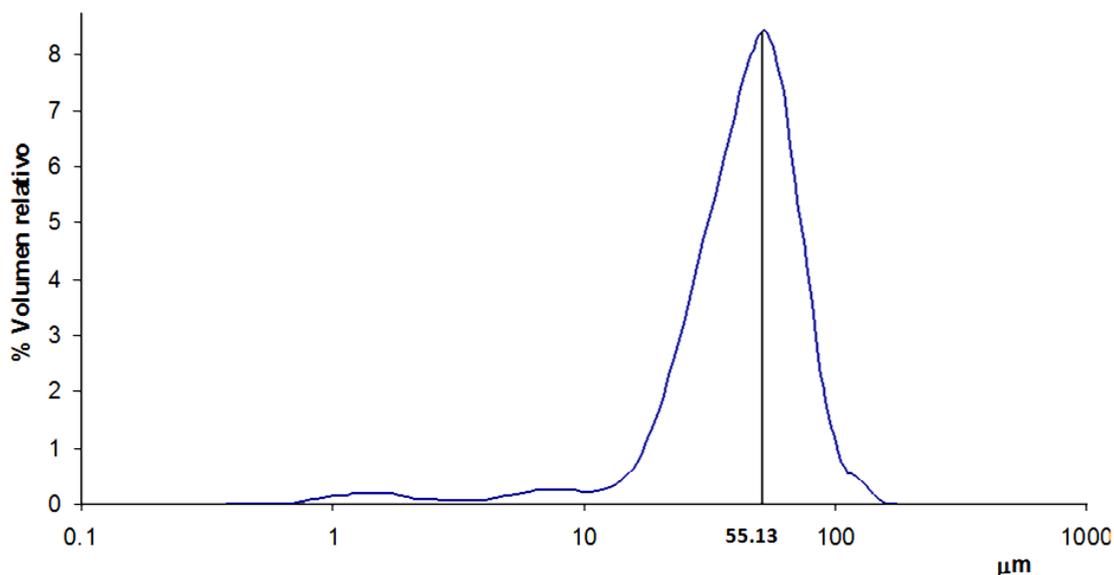


Figura 3. Distribución y tamaños de partícula para la estruvita, 55.13 μm en promedio.

Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR) de la estruvita

La espectroscopía de IR de los cristales de estruvita obtenidos se presenta en la tabla 1, donde se muestran las señales más significativas, la cual permite caracterizar igualmente el producto. En la tabla 1 se identifican las señales que aparecen a 3521, 3483, 3385 y 3278 cm^{-1} las cuales están asociadas a las bandas de vibración por estiramiento de los enlaces O-H y N-H de las moléculas de agua y del grupo amida respectivamente (Kanchana *et al.*, 2009), Frost y colaboradores (Frost *et al.*, 2004) atribuyen las dos últimas señales a la vibración de estiramiento simétrico y antisimétrico del NH_4^+ . En el espectro obtenido aparecen las mismas bandas ligeramente desplazadas hacia menor número de onda (3523, 3485, 3385 y 3273). Para el grupo NH_4^+ específicamente en el rango 3300-3030 cm^{-1} dentro de este rango. En el espectro correspondiente a la redisolución de lodos aparece una señal en 3696, Frost y colaboradores refieren que corresponde al agua adsorbida. A su vez el espectro permite identificar la presencia de agua de cristalización. La banda que aparece en 1630 cm^{-1} corresponde a la vibración del agua molecular, recordemos que la estruvita es una molécula hexahidratada ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) en el espectro se muestran las señales en 1638



cm^{-1} y en el espectro patrón la señal esta en 1652. Frost y colaboradores (2004) señalan que se trata de la deformación del agua.

Particularmente, la banda que aparece a 2922 cm^{-1} en el patrón es atribuible al ión NH_3^+ , en la estruvita sintética (2923 cm^{-1}) y a partir de los lodos (2919 cm^{-1}), hacia 2848 hay otra banda que también está relacionada con el NH_3^+ (Herrero, 2008).

Por otra parte, las señales de las bandas que se encuentran en 1013 cm^{-1} pueden ser atribuidas a la presencia de los iones PO_4^{3-} según han reportado Chauhan y colaboradores (2008), Kanchana y colaboradores (2009), mientras que Wang y colaboradores (2010) lo atribuyen a la vibración de estiramiento anti simétrico del fosfato (1007 cm^{-1}). Para ambos espectros (sintético y lodos) la banda esta desplazada hacia números de onda mayores (1023 cm^{-1}). En el rango de 1217 a 1100 cm^{-1} aparecen pequeños hombros sobre la señal de 1023 cm^{-1} en el espectro de la estruvita sintética, los cuales están relacionados igualmente con el fosfato.

También se justifican las que aparecen a 809 cm^{-1} y a 690 cm^{-1} debidas a las rotaciones de los enlaces N-H (NH_4); ambas señales están ausentes en la estruvita obtenida a partir de los lodos, mientras que en la estruvita sintética la primera está desplazada hacia números de onda menores, a 757 cm^{-1} y la segunda coincide exactamente (691 cm^{-1}). Frost y colaboradores reportan que las bandas se sitúan en 748 y 678 cm^{-1} , acercándose más a los valores encontrados en el estudio. La banda en 568 cm^{-1} está presente en todos los espectros, se asocia a vibraciones asimétricas de estiramientos P-O-P. Wang y colaboradores (2010) la asocian a la flexión P-O. La banda en 510 cm^{-1} puede ser atribuida a las vibraciones metal-oxígeno, es decir, Mg-O (Kontrec *et al.*, 2005; Kurtulus *et al.*, 2011), sin embargo en los espectros obtenidos la señal aparece hasta 439 cm^{-1} en la sintética y en 443 cm^{-1} para lodos. Wang y colaboradores asocian esta señal (460 cm^{-1}) con la vibración del fosfato. En la tabla 1 se comparan las señales de los espectros con los valores reportados (Banks *et al.*, 1975) de la estruvita pura, para otros minerales (Chauman *et al.*, 2008) y para la estruvita de potasio (estruvita-K), así como el obtenido en este trabajo, coincidiendo con ellos. De esta manera se puede corroborar que en las síntesis realizadas se obtuvo estruvita.





Tabla 1. Asignación de bandas de absorción en la FTIR, espectro de estruvita.

	Asignación	Frecuencias de IR para otros minerales número de onda (cm^{-1})	Frecuencias observadas de IR número de onda (cm^{-1})		
			Estruvita-K	Estruvita sintética	Estruvita lodos
Picos de absorción debido al agua de cristalización	H–O–H vibración de alargamiento del agua de cristalización	3280 a 3550	3276.7, 3389.9, 3521.6	3273, 3385, 3485, 3523	3523
	H–O–H vibración de alargamiento en agrupaciones de moléculas de agua de cristalización	2060 a 2460	2375, 2480.5	2345	2344
	H–O–H vibración de torsión	1590 a 1650	1655.7, 1704.5	1638	1638
	Modo de vibración de la coordinación del H ₂ O	808	894	900	
Picos de absorción debido a los iones PO ₄ ³⁻	v ₁ vibración simétrica de alargamiento de iones PO ₄ ³⁻	930 a 995	1023.5	1023	1022
	v ₂ vibración simétrica de torsión de iones PO ₄ ³⁻	404 a 470	421.8	439	443
	v ₃ vibración asimétrica de alargamiento de iones PO ₄ ³⁻	1017 a 1163	1066.8, 1168.6, 1239.4	1101, 1161, 1217	1090
	v ₄ modo de torsión asimétrica	509 a 554 570 Banks et al., 1975	507.8	569	569
NH ₄ ⁺	U ₄ flexión asimétrica	1430 Banks et al., 1975	ND	1439	1438
Enlace Metal-Oxígeno	Enlace Metal-Oxígeno	400 a 650	687.6	691	
	Deformación de OH ligados a Mg ²⁺	847	894	900	

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Las microfotografías que se muestran en la figura 7 permiten observar la morfología de los cristales de estruvita. La estruvita pertenece en efecto al sistema cristalino ortorrómbico, clase piramidal y los parámetros de celda unitaria son: a=6.94Å, b=11.2Å, c=6.13Å (Swanson





et al., 1964; Ferraris *et al.*, 1986; JCPDS 15-0762, 1996; Graeser *et al.*, 2008); con una densidad de 1.706 g/cm^3 a 25°C . Se puede observar que el tamaño es muy homogéneo, así como las agrupaciones formadas. Chauhan y colaboradores asignan el nombre de estrella a la agrupación de policristales de estruvita (Chauhan *et al.*, 2008).

Los tamaños de partículas se pueden estimar y a su vez comprobar que existen partículas tan pequeñas como mayores de $10 \mu\text{m}$ de acuerdo a la figura 4, hasta tamaños tan grandes como cerca de $100 \mu\text{m}$ como lo señalaron Pastor y colaboradores (Pastor *et al.*, 2008). Esta morfología se corresponde también con lo reportado por Huanwen y colaboradores (Huanwen *et al.*, 2012).

Se realizó el análisis EDS con carácter semi-cuantitativo a la estruvita sintetizada. En la tabla 2 se muestra la composición de la estruvita. También se incluyeron otros cationes como el calcio (Ca), sodio (Na) y potasio (K) con la finalidad de corroborar su composición, además de que el lactosuero ácido presenta alto contenido en minerales (P, K, Mg, Ca, Na, Zn, Fe).

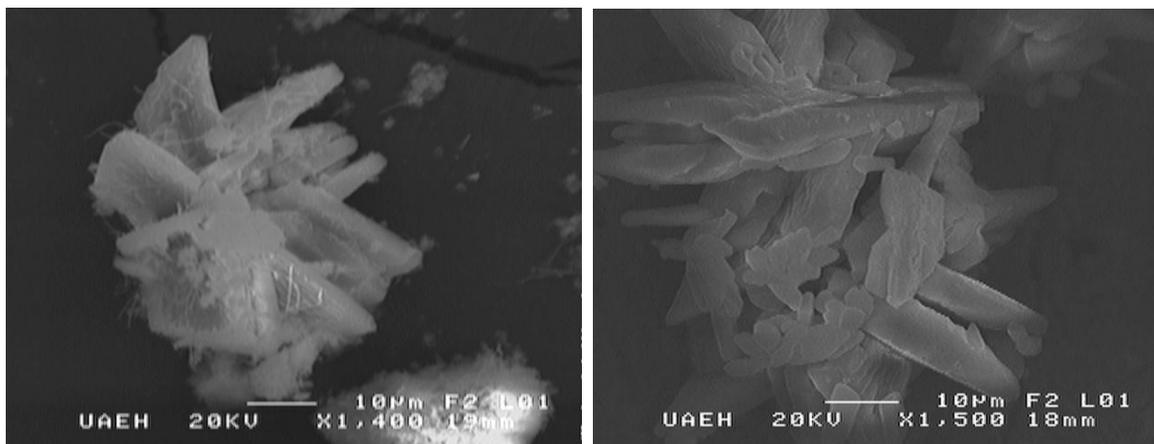


Figura 4. Microfotografías de estruvita, en la primera se observan racimos de cristales, agrupaciones tipo estrella, en la segunda se observan cristales aislados. El tamaño promedio es de $50 - 55 \mu\text{m}$, de acuerdo a la escala. La formación de cristales fue muy uniforme.

Asimismo permitió evaluar de manera cualitativa la remoción de ellos hacia los lodos. Los resultados indicaron primero que no hay presencia de aluminio, evitando con ello problemas de contaminación secundarios, factor que apoya el empleo de estruvita como fertilizante de liberación lenta. Segundo, el tratamiento aplicado al lactosuero resultó ser eficiente en la remoción de algunos minerales como el fósforo (P) ya discutido anteriormente y con excelentes eficiencias de remoción (90%). Otros como el K, Mg, Ca y Na. En el caso del potasio (K) resultó sorprendente su presencia, ya que lo ideal en materia de fertilizantes es que sea del tipo NPK. En la sección de antecedentes se mencionó que sería necesario complementar la estruvita con K^+ para alcanzar los requisitos de NPK (nitrógeno, fósforo, potasio) de ciertos cultivos específicos, lo que inevitablemente añadiría costes en su procesado y producción (Doyle *et Parsons*, 2002). En este caso al utilizar un lactosuero ácido como materia prima evitaría de manera significativa incrementar los costes de producción ya que el K^+ va incluido, en el fertilizante.





Tabla 2. Microanálisis de la estruvita obtenida a partir de la redisolución de lodos, conseguida con MEB.

Element k-ratio	(calc.)	Atom %	Element Wt %	Err. (1-Sigma)	No. of Cations
Al-K	0	0	0	0	0
C -K	0.0141	13.93	8.86	0.37	6.057
N -K	0.0047	3.92	2.91	0.94	1.703
O -K	0.1188	55.21	46.77	0.55	---
P -K	0.1186	9.89	16.22	0.16	4.299
Ca-K	0.0001	0.01	0.01	0.04	0.003
Na-K	0.0004	0.08	0.1	0.05	0.034
Mg-K	0.0925	12.74	16.4	0.12	5.539
K -K	0.0721	4.22	8.74	0.12	1.836
Total		100	100		19.471

La estruvita pura contiene 9.9% de Mg, 5.7% de N, y 12.6% de P, lo cual la hace un fertilizante del tipo NPK de fórmula 5.7-29-0 expresada en forma $N-P_2O_5-K_2O$ con adición mejorada de Mg (9.9). En este caso se puede observar en la tabla 5.41 la relación en peso 16.4% de Mg, 2.91% de N y 16.22% de P y 4.22% de K, cumpliendo con los requerimientos de los fertilizantes del tipo N-P-K, aunque no en la misma proporción. Es importante mencionar que existe mayor porcentaje en peso respecto a la sintética.

Caracterización por Análisis térmico (TGA)

La pérdida de masa teórica para la estruvita equivale a 51.42% como pérdida de masa en agua (44.02%) y amonio (7.34%) (Wang *et al.*, 2010). En la figura 5 se muestra el termograma de la estruvita obtenida; se aprecia que en efecto entre 75-120°C puede ocurrir la descomposición de la estruvita por medio de calentamiento y de hecho hay una pérdida de masa de 1.672 mg de la muestra inicial (3.4 mg), lo que representa el 49.18% de la masa inicial de la muestra. Dentro de ese 49.18% se incluye perfectamente la pérdida de seis moléculas de agua quedando en forma deshidratada, lo que equivale a 1.496 mg y 44.02% de la masa inicial. Wang y colaboradores (2010) reportan que también hay una pérdida de amonio, la cual equivale a 7.34% teóricamente, de acuerdo a la pérdida de masa no se alcanza a cubrir el porcentaje ya que por diferencia sólo se presentó una pérdida de 5.14%, por lo tanto los resultados mostrados difieren con los reportados por otros autores (Frost *et al.*, 2004; Wang *et al.*, 2010). Frost y colaboradores reportaron que por cada cinco moléculas de agua (36.68%) se pierde una de amonio, y que el amonio se pierde como NH_3 (6.93%), pero a pesar de ello no se justifica la pérdida de masa de este trabajo (49.18%), ya que de acuerdo a Frost y colaboradores se tiene una pérdida total de 43.63%. Al igual que Wang y colaboradores (2010), la descomposición térmica total ocurrió a 114°C.



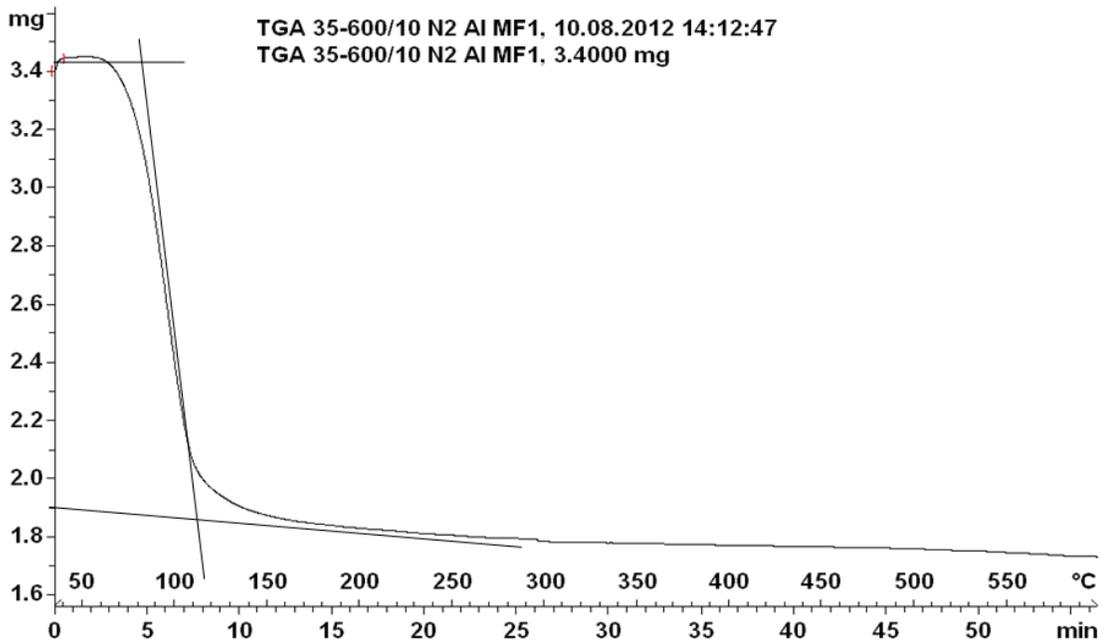


Figura 5. Análisis termogravimétrico de la estruvita obtenida

CONCLUSIÓN

El proceso de EC es efectivo para remover la DQO en un 63%. A partir de los lodos y sedimentos formados como resultado de la EC se alcanzó a recuperar un 90% del fósforo presente en el lactosuero. Por redisolución de lodos y sedimentos en ácido nítrico y subsecuente precipitación del fosfato se alcanzó una recuperación de 87.4% en forma de estruvita ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). El rango de pH para una efectiva precipitación se encuentra en 9.00 ± 0.20 . la estruvita formada fue caracterizada por DRX, FTIR, MEB, TGA.

BIBLIOGRAFÍA

- Abaigar. ITG Ganadero. ISSN- 948-5656. 2009, 13.
- Arango, L. F. Garcés, S. Molina and J. S. Piedrahita. Producción + Limpia., 2008, 3(2), 9.
- Downs, R.T.; Michelle, M.; Wallace, H. (2003). American Mineralogist, January 88(1):247-250.
- Ferraris, G.; Fuess, H. and Joswig, W. (1986). Acta Cryst. 42:253–258.
- Frost, R.L.; Weier, M.L. and Erickson, K.L. (2004). Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 76(3):1025-1033.
- G. Kanchana, P. Sundaramoorthi and J. P. Jeyanthi. Journal of Minerals and Materials



Characterization and Engineering, 2009, 8(2), 161.

Graeser, S.; Postl, W.; Bojar, H.; Berlepsch, P.; Armbruster, T.; Raber, T.; Ettinger, K. and Walter, F. (2008). *European Journal of Mineralogy* 20:629-633.

Huanwen, L.; Zhiping, Y.; Ying, L. and Fengying, W. (2012). *Water Science & Technology*. 65(12):2091–2097.

J. D. Doyle and S. A. Parsons. *Water Res.*, 2002, 36(16), 3925.

Kontrec, J.; Babi, V.I. and Ljerka, B. (2005). *Coll. Antropol.* 29(1): 289–294.

Kurtulus, G.; Tas, A.C. (2011). *Materials Letters* 65: 2883–2886.

L. Pastor. Tesis Doctoral. 2008. Departamento de Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente. Universidad Politécnica de Valencia, España.

L. Shu, P. Schneider, V. Y. Jegatheesan and J. Johnson. *Bioresource Technology*, 2006, 97(17), 2211.

M. Khemis; G. Tanguy; J. P. Leclerc; G. Valentin and F. Lapique. *Chem. Eng. Sci.*, 2006, 61, 3602.

Münch, E.V.; Barr, K. (2001). *Water Research*, 35:151-159.

N. A. Booker, A. J. Priestley, A. J. Fraser. *Environmental Technology*, 1999, 20(7), 777.
X. Z. Li and Q. L. Zhao. *Environ. Intl.*, 2011, 45, 961.

N. Bouropoulos and P. G. Koutsoukos. *Crystal Growth*, 2000, 213, 381.

N. Marti, L. Pastor, A. Bouzas, J. Y. Ferrer and A. Seco. *Water Research*, 2010, 44(7), 2371.

P. Battistoni, P. Pavan, M. Prisciandaro and F. Cecchi. *Water Res.* 2001, 35:3033.

S. A. Parsons, F. Wall, J. Doyle, K. Oldring and J. Churchley. *Environmental Technology*, 2001, 22, 1279.

S. Chauhan, R.S. Khandewal, K.V. Prahbu, S.K. Sinha and R. Khanna-Chopra. *J. Agron. Crop Sci.*, 2005, 191, 88.

Starful, M. D. Scrimshaw and J. N. Lester. *Water Res.* 2001, 35:4191.

Wang, C.C.; Hao, X.D.; Guo, G.S.; van Loosdrecht, M.C.M. (2010). *Chemical Engineering Journal* 159:280–283

W. Römer. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 2001, 169, 832.



CINÉTICA DE INTERCAMBIO IÓNICO DE Cd^{2+} Y Pb^{2+} EN UNA TOBA IGNIMBRÍTICA ALTERADA A CLINOPTILOLITA Y HEULANDITA

Misael Cruz Sánchez¹, Perla Edith Morales Velasco¹ y Patricia Girón García²

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. E-mail: izaskm@yahoo.es

²Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, Universidad Nacional Autónoma de México.

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se ha determinado que el intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} por una toba ignimbrítica alterada a clinoptilolita y heulandita a 20 °C y 45 °C presenta una excelente correlación con la cinética de pseudo-segundo orden. En los experimentos de intercambio se ha observado una elevada afinidad de las zeolitas por Pb^{2+} , la cual se manifiesta tanto a 20 °C como a 45 °C desde los primeros minutos. Se considera que el intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} en clinoptilolita-heulandita es un proceso térmicamente activado derivado de las características estructurales de las zeolitas.

ABSTRACT

In this research it has been established that ionic-exchange of Cd^{2+} and Pb^{2+} by a clinoptilolite-heulandite bearing tuff ignimbrite at 20 °C y 45 °C follows the pseudo-second-order-kinetic model showing an excellent agreement between experimental and calculated data. Clinoptilolite-heulandite had high affinity for Pb^{2+} since the first minutes of ionic-exchange at 20 °C and 45 °C. It is considered that ionic-exchange of Cd^{2+} and Pb^{2+} by clinoptilolite-heulandite is a thermally-activated-process because of the structure of the zeolites.

INTRODUCCIÓN

Una reacción de intercambio iónico es aquella donde se realiza el intercambio entre cationes o entre aniones, con igual o diferente carga. Si la reacción se realiza en un medio homogéneo se pueden formar nuevos compuestos que pueden precipitar o cristalizar dependiendo de su solubilidad. Si la reacción se lleva a cabo en un medio heterogéneo, un ión en solución intercambia a otro localizado en un sólido, desplazándolo hacia la solución.

Las reacciones de intercambio iónico en sistemas homogéneos son relativamente rápidas, sin embargo, en sistemas heterogéneos, las velocidades de reacción de intercambio iónico tienden a ser más lentas debido a diversos factores, entre ellos: estéricos, de coordinación, de difusión, heterogeneidades superficiales o imperfecciones cristalinas, entre otros.

La velocidad de una reacción química representa la variación de la concentración de los reactivos o productos que participan en la reacción respecto del tiempo. La velocidad de una reacción depende de la concentración y naturaleza de los reactivos; de la temperatura, del pH, de la fuerza iónica y de la presión. La cinética de una reacción química es una ecuación que relaciona la velocidad de reacción con las variables de las cuales depende, principalmente con la concentración de las especies que participan en ella (Guerasimov *et al.* 1977).





Actualmente se conocen alrededor de 60 variedades de zeolitas naturales y más de 200 materiales sintéticos análogos a las zeolitas. Entre las variedades de zeolitas naturales más abundantes se encuentran clinoptilolita, heulandita, mordenita, erionita, chabazita, y filipsita. Su principal ocurrencia se presenta en sedimentos marinos, lacustres y en tobas donde los procesos diagenéticos o hidrotermalismo han permitido su cristalización (Tsitsishvili *et al.*, 1992).

Las zeolitas constituyen un grupo de minerales cuya estructura está definida principalmente por tetraedros de SiO_4 , donde los átomos de Si^{4+} generalmente son reemplazados por Al^{3+} y ocasionalmente por Fe^{3+} , promoviendo un desequilibrio eléctrico en la estructura que se manifiesta a través de su comportamiento aniónico. Para mantener la electroneutralidad de la red aniónica rígida de una zeolita, se necesita de cationes que se puedan soportar electrostáticamente en los diferentes sitios disponibles para ello. En condiciones naturales son los iones Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} e incluso Al^{3+} quienes generalmente balancean las cargas negativas de la superficie aniónica (Breck, 1984).

Debido a su estructura aniónica rígida, a las características de sus microporos y a su composición química, las zeolitas se han empleado en diferentes procesos industriales como adsorbentes; catalizadores, membranas impermeables, tamices moleculares, intercambiadores iónicos, soportes de fármacos, fertilizantes, complementos nutrimentales para animales, agregados ligeros, rocas dimensionales y como materia prima para la producción de cementos y concretos (Mumpton, 1999). La propiedad de intercambio iónico ha permitido emplear a las zeolitas como clinoptilolita en la purificación de aguas residuales municipales debido a su elevada selectividad por NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} y Cu^{2+} principalmente (Desborough, 1994; Reston, 1995).

El objetivo del presente trabajo de investigación fue determinar los parámetros cinéticos de intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} en una toba ignimbrítica alterada a clinoptilolita y heulandita mediante el análisis de la reacción química a temperaturas de 20 °C y 45 °C respecto del tiempo, para identificar el modelo que define la cinética de intercambio iónico en este sistema.

METODOLOGÍA

Material

La toba empleada en este trabajo corresponde a una toba ignimbrítica parcialmente zeolitizada a clinoptilolita y heulandita, proveniente de El Cajón, Municipio de Rayón, Sonora. Se caracteriza por presentar una abundancia relativa de clinoptilolita y heulandita del orden de 60 %, asociada a vidrio volcánico (15 %), cuarzo (10 %), plagioclasa (10 %), biotita, clorita y granos pirogénicos (5 %).

Acondicionamiento de la toba para los experimentos de intercambio iónico

La toba ignimbrítica conteniendo zeolitas se fragmentó, pulverizó y tamizó hasta alcanzar dimensiones de partícula promedio de 0.1 mm de diámetro. Posteriormente se realizó un lavado con agua desionizada a 80 °C durante 30 min con la finalidad de remover sales solubles y algunas impurezas contenidas en la toba. Finalmente se recuperó el sólido mediante filtración y posteriormente se secó a 110 °C durante 12 h.



Determinación de la capacidad total de intercambio catiónico (CTI)

En una serie de frascos de polietileno se depositó 1 g de la toba, se agregó a cada frasco 25 ml de una solución 1 N de $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \text{NH}_4$ con pH 7 y se agitaron en una mesa orbital (Orbitech), durante 4 h a temperatura ambiente. Al término de este tiempo se extrae la solución sobrenadante con la ayuda de una centrífuga (Labtech) a 4000 rpm, posteriormente se analizan Na, K, Mg y Ca intercambiados por NH_4 empleando la técnica de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AE-ICP).

Cinética de intercambio de Cd^{2+} y Pb^{2+} en soluciones acuosas a 20 °C y 45 °C

En los experimentos de intercambio iónico a temperaturas de 20 °C y 45 °C, se emplearon una serie de tubos de ensaye conteniendo 0.5 g de la toba, adicionando a cada frasco 25 ml de una solución 0.5 N con pH 3 de CdCl_2 o $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ respectivamente, permitiendo que la reacción de intercambio se efectuara en reposo en una cuba hidroneumática, adaptada con un controlador de temperatura (Tempette Jr -T8J, Techne).

A partir del momento en que se mezcla la solución con la toba, se contabilizó el tiempo de reacción, extrayendo la solución sobrenadante con diferencia de 5 min entre un tubo y otro, siguiendo la evolución del intercambio durante 2 h. En la solución extraída de cada frasco se analizaron Na, K, Mg y Ca así como Cd y Pb, empleando la técnica de AE-ICP. La cantidad de Cd o Pb intercambiada por la toba, se evaluó por diferencia de concentración entre la solución inicial y la solución residual correspondiente a cada intervalo de tiempo.

A partir de las curvas de intercambio iónico respecto del tiempo a temperaturas de 20 °C y 45 °C, se determinaron los parámetros cinéticos correspondientes a los siguientes modelos:

a) Cinética de pseudo-primer orden

La cinética de pseudo-primer orden o de Lagergren se expresa mediante la ecuación (Zou *et al.*, 2006):

$$dq / dt = K_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

donde q_e y q_t son la cantidad del metal intercambiado por unidad de masa del sólido (meq/g) en condiciones de equilibrio y en cualquier instante de tiempo t , respectivamente. Donde K_1 representa la constante de velocidad de intercambio iónico de pseudo-primer orden (min^{-1}). Después de la integración y la aplicación de las condiciones de frontera para $t=0$ y $q_t=0$ la ecuación 1 se puede representar como:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (2)$$

La representación de los datos empleando la ecuación 2 permite obtener un valor estimado de q_e y la constante de velocidad K_1 a partir de la ordenada al origen y la pendiente corregidas mediante regresión lineal.

b) Cinética de pseudo-segundo orden

La ecuación cinética de pseudo-segundo orden está basada en la capacidad de equilibrio de intercambio iónico y puede ser expresada como:

$$dq / dt = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$



donde K_2 es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden ($\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$). La integración de esta ecuación para condiciones de $t=0$ y $q=0$ permite obtener la siguiente expresión lineal:

$$t/q = (1/K_2 q_e^2) + (1/q_e) t \quad (4)$$

La representación gráfica de t/q contra t y la corrección de los datos mediante regresión lineal permite evaluar simultáneamente q_e y la constante de velocidad K_2 (Olakitan *et al.*, 2009).

c) Cinética de difusión intrapartícula

El modelo de difusión intrapartícula está definido mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = C + K_t t^{1/2} \quad (5)$$

siendo K la constante de velocidad de difusión ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) y C una constante de proporcionalidad. La representación gráfica de los datos de intercambio iónico respecto del tiempo permite obtener mediante regresión lineal, la pendiente y la ordenada al origen, de donde es posible calcular los parámetros K_t y C (Vieira *et al.*, 2009).

d) Cinética de Elovich

La cinética de Elovich se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$q_t = [\ln(\alpha\beta) / \beta] + (\ln t / \beta) \quad (6)$$

donde q_t es la capacidad de intercambio iónico de un elemento por unidad de masa del sólido en el tiempo t , α es la velocidad inicial de intercambio iónico ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1}$). El parámetro β está relacionado con la extensión de la cobertura de la superficie y la energía de activación de quimisorción (meq g^{-1}). Las constantes α y β se pueden obtener de la pendiente y la ordenada al origen de la gráfica de q_t contra t corregidas mediante regresión lineal (Sen y Bhattacharyya, 2008).

(e) Energía de Activación y factor pre-exponencial

La constante de velocidad se relaciona con la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius:

$$K = A e^{-(E_a/RT)} \quad (7)$$

donde K es la constante de velocidad; E_a la energía de activación, A el factor pre-exponencial, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Si se conocen los valores de K a dos temperaturas en un intervalo no mayor a 50 K, se puede calcular la energía de activación mediante la siguiente expresión:

$$\ln(K_2 / K_1) = (E_a / R) (1/T_1 - 1/T_2) \quad (8)$$

donde K_1 y K_2 son las constantes de velocidad determinadas a T_1 y T_2 .

Una vez calculada la energía de activación, el factor pre-exponencial se calcula mediante la ecuación de Arrhenius.





RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capacidad total de intercambio catiónico para la toba es de 1.81 meq/g, con Na^+ (0.4893 meq/g), K^+ (0.4475 meq/g), Mg^{2+} (0.0205 meq/g) y Ca^{2+} (0.8527 meq/g) como cationes intercambiables. En la toba ignimbrítica zeolitizada son heulandita y clinoptilolita los minerales responsables del intercambio iónico, el cual es insignificante en anortita, biotita, cuarzo y el vidrio volcánico. Por esta razón, en las discusiones futuras se hará énfasis en estas zeolitas para describir el comportamiento del intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} en la toba.

Durante los experimentos de intercambio iónico respecto del tiempo, se ha observado que la cantidad máxima de Cd^{2+} intercambiado en clinoptilolita-heulandita se presenta hacia los 30 min con 0.19 meq/g a 20 °C, reemplazando parcialmente a Ca^{2+} , K^+ y Na^+ . A 45 °C, la cantidad de Cd^{2+} intercambiado aumenta a 1.29 meq/g hacia los 60 min (figura 1), reemplazando totalmente a Na^+ y parcialmente a K^+ y Ca^{2+} , en este experimento, no se observó el intercambio iónico entre Cd^{2+} y Mg^{2+} .

Para el intercambio de Pb^{2+} en clinoptilolita-heulandita a 20 °C (figura 1), se observa una cantidad máxima intercambiada de 0.84 meq/g hacia los 60 min, donde Pb^{2+} reemplaza parcialmente a K^+ y Ca^{2+} y totalmente a Na^+ . A 45 °C, se observa un intercambio máximo de 1.39 meq/g de Pb^{2+} hacia un tiempo de 60 min; aumentando la cantidad de K^+ y Ca^{2+} desplazados, siendo parcial el intercambio de estos iones, en este caso, el ión Na^+ es reemplazado totalmente. Del mismo modo que en los experimentos con Cd^{2+} , no se observa el intercambio iónico de Pb^{2+} por Mg^{2+} en ambas condiciones.

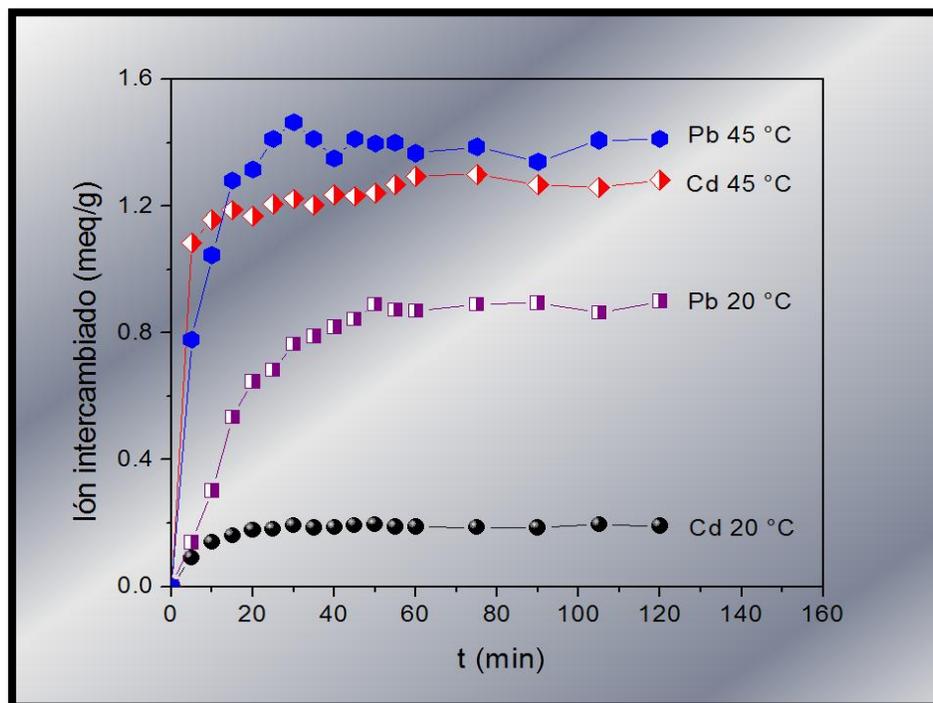


Figura 1. Intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} en clinoptilolita-heulandita respecto del tiempo a 20 °C y 45 °C.





En los experimentos se ha observado que el intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} por los iones Na^+ , K^+ y Ca^{2+} en clinoptilolita-heulandita no se realiza de manera estequiométrica. El intercambio de Cd^{2+} a 20 °C es bastante limitado y con una cantidad máxima de este ión inferior a la capacidad total de intercambio, aumentando notablemente hacia los 45 °C. Para el intercambio con Pb^{2+} tanto a 20 °C como 45 °C, la cantidad máxima de este ión capturado por las zeolitas es mayor a la cantidad intercambiada de Cd^{2+} , sin embargo, aún se observa un intercambio iónico limitado inferior a la capacidad total de intercambio de clinoptilolita-heulandita. El aumento de temperatura en los experimentos de intercambio iónico permite incrementar notablemente las cantidades de Cd^{2+} y Pb^{2+} intercambiados por las zeolitas.

Desde el punto de vista de la estructura cristalina de las zeolitas se considera que el intercambio iónico es un proceso localizado, donde los iones de Cd^{2+} y Pb^{2+} ocupan sitios específicos en la red de clinoptilolita y heulandita, las cuales son isoestructurales (figura 2), bajo este criterio y considerando los experimentos realizados se puede establecer que los iones de Cd^{2+} y Pb^{2+} en el intercambio iónico se posicionan en la estructura de clinoptilolita-heulandita en los sitios cristalográficos S1 (sustituyendo a Na^+), S2 (sustituyendo a K^+) y S3 (sustituyendo a Ca^{2+}), sin embargo, ninguno de estos iones ocupa las posiciones S4 y con ello no se observa el intercambio con Mg^{2+} .

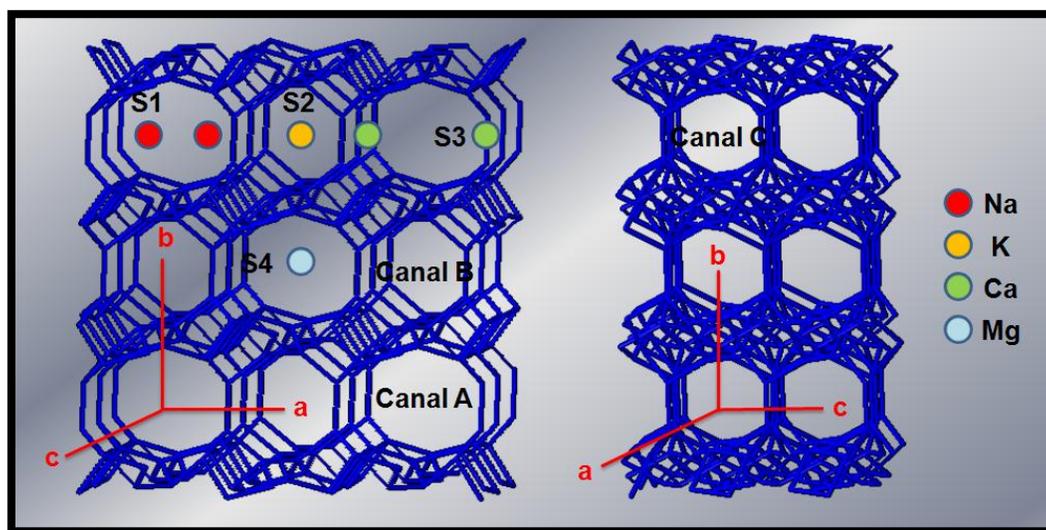


Figura 2. Estructura de clinoptilolita indicando los sitios cationicos S1, S2, S3 y S4 y principal ocupación iónica (Armbruster y Gunter, 1991).

La evaluación de los diferentes modelos cinéticos aplicados al intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} en clinoptilolita-heulandita a temperaturas de 20 °C y 45 °C permitió observar que los datos experimentales presentan una excelente correlación con la cinética de pseudo-segundo orden. En tanto que los modelos cinéticos de pseudo-primero orden; difusión intracristalina y de Elovich no representan adecuadamente los datos experimentales, mostrando validez únicamente en pequeños intervalos de tiempo (figura 3).

De acuerdo con los parámetros calculados para los diferentes modelos cinéticos, la cinética de pseudo-segundo orden no solo permite correlacionar a esta ecuación la totalidad de los



datos, sino que la estimación de la cantidad máxima de Cd^{2+} y Pb^{2+} intercambiados por las zeolitas (q_e) es congruente con los valores determinados experimentalmente (tabla 1).

La constante de velocidad (K) determinada mediante la cinética de pseudo-segundo orden para el intercambio de Cd^{2+} a 20°C presenta un comportamiento anómalo, lo cual se debe a las características de los datos experimentales, sin embargo, para Pb^{2+} el valor de K aumenta al incrementar la temperatura, lo cual es una tendencia que se presenta en los diferentes modelos cinéticos.

Los valores de la energía de activación (E_a) y el factor pre-exponencial (A) calculados mediante los diferentes modelos cinéticos para el intercambio de Cd^{2+} y Pb^{2+} no son consistentes, sin embargo la E_a para Pb^{2+} tiende a ser menor respecto de la E_a de Cd^{2+} , lo cual es consecuencia de la elevada afinidad de Pb^{2+} por los sitios de intercambio en la estructura de clinoptilolita-heulandita (tabla 2).

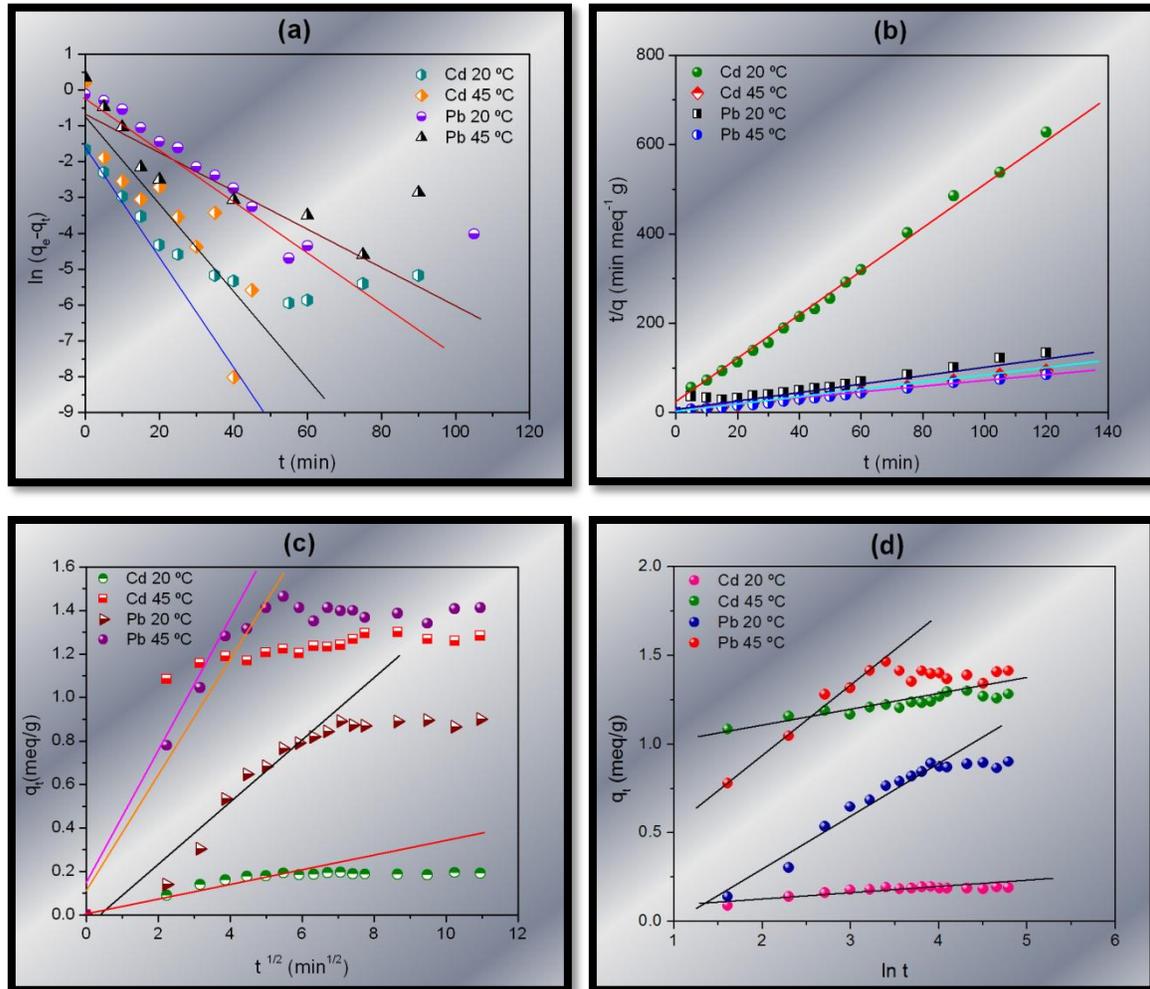


Figura 3. Datos experimentales ajustados a los diferentes modelos cinéticos: (a) cinética de pseudo-primer orden; (b) cinética de pseudo-segundo orden, (c) cinética intrapartícula y (d) cinética de Elovich.



Tabla 1. Parámetros para la sorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} en clinoptilolita-heulandita respecto de los diferentes modelos cinéticos evaluados.

Pseudo-primero orden		K_1 (min^{-1})	q_e (meq g^{-1}) experimental	q_e (meq g^{-1}) calculada	r
Cd	(20°C)	0.0933	0.1910	0.1378	-0.9758
	(45°C)	0.1262	1.2355	0.5220	-0.8684
Pb	(20°C)	0.0769	0.8824	1.1334	-0.9886
	(45°C)	0.0561	1.3971	0.5776	-0.9332
Pseudo-segundo orden		K_2 ($\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (meq g^{-1}) calculada		r
Cd	(20°C)	1.8641	0.1969		0.9988
	(45°C)	0.4854	1.2950		0.9996
Pb	(20°C)	0.0762	1.0211		0.9808
	(45°C)	0.5109	1.4170		0.9989
Difusión Intrapartícula		K_t ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	C (meq g^{-1})	r	
Cd	(20°C)	0.0359	0.0105	0.9848	
	(45°C)	0.3216	0.1120	0.9448	
Pb	(20°C)	0.1424	-0.0623	0.9764	
	(45°C)	0.2702	0.1079	0.9822	
Ecuación de Elovich		α ($\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β (meq g^{-1})	r	
Cd	(20°C)	0.0916	22.3763	0.9588	
	(45°C)	51 776.1306	13.8542	0.9585	
Pb	(20°C)	0.1015	3.0725	0.9891	
	(45°C)	0.7091	2.8319	0.9767	

Tabla 2. Energía de activación (E_a) y factor pre-exponencial (A) para el intercambio iónico de Cd^{2+} y Pb^{2+} en clinoptilolita-heulandita respecto de los diferentes modelos cinéticos evaluados.

Cinética	Ion intercambiado	E_a (KJ mol^{-1})	A
Pseudo-primero orden	Cd^{2+}	9.3704	4.3618 min^{-1}
	Pb^{2+}	-9.7838	4.2580 min^{-1}
Pseudo-segundo orden	Cd^{2+}	-41.7353	6.8245x10 ⁻⁸ $\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$
	Pb^{2+}	59.0223	2.5034x10 ⁹ $\text{g meq}^{-1} \text{min}^{-1}$
Difusión Intrapartícula	Cd^{2+}	68.0102	4.7112x10 ¹⁰ $\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$
	Pb^{2+}	19.8673	493.7021 $\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$
Ecuación de Elovich	Cd^{2+}	410.8396	1.4627x10 ⁷² $\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$
	Pb^{2+}	60.2968	5.6251x10 ⁹ $\text{meq g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$





La naturaleza microporosa de la estructura de clinoptilolita-heulandita, con un diámetro aproximado de 6 Å en sus canales estructurales, constituye una limitación para la difusión de Pb^{2+} y Cd^{2+} hacia los sitios de intercambio. Por ello, el ión con menores dimensiones en estado hidratado (Pb^{2+}) se puede difundir con mayor facilidad en la estructura zeolítica permitiendo su intercambio (si se cumplen sus requisitos de coordinación). Como las dimensiones de Pb^{2+} y Cd^{2+} son muy próximas a las de los canales estructurales de clinoptilolita-heulandita el incremento de temperatura permite que los iones adquieran la energía necesaria para desplazarse en los microporos facilitando su intercambio por Na^+ , K^+ o Ca^{2+} mejorando su captura por las zeolitas.

CONCLUSIONES

La evaluación del intercambio iónico de Pb^{2+} y Cd^{2+} a temperaturas de 20 °C y 45 °C en una toba ignimbrítica alterada a clinoptilolita y heulandita ha permitido observar una elevada afinidad por Pb^{2+} , la cual se encuentra relacionada a un efecto concertado: características del ión Pb^{2+} - características de la estructura de microporos y sitios catiónicos en la red zeolítica.

De acuerdo con los diferentes modelos cinéticos aplicados al intercambio de Pb^{2+} y Cd^{2+} , en clinoptilolita-heulandita los datos experimentales presentaron una excelente correlación con el modelo cinético de pseudo-segundo orden.

Aún cuando los resultados derivados de la evaluación cinética no son consistentes, se observa que con el aumento de la temperatura la constante de velocidad tiende a incrementarse y la energía de activación para el intercambio iónico tiende a disminuir.

Los resultados derivados de la evaluación cinética del intercambio iónico de Pb^{2+} y Cd^{2+} indican que este proceso es térmicamente activado derivado de las restricciones impuestas por la estructura de microporos de clinoptilolita-heulandita.

BIBLIOGRAFÍA

- Armbruster, T. and Gunter, M. E. (1991). Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K. *Am. Mineral.*, Vol. 76, pp. 1872-1883.
- Breck, D. W. (1984). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company, Chap. 3 (pp. 187-208, 213).
- Desborough, G.A. (1994). Capture of copper, lead and zinc by the zeolite clinoptilolite in metal polluted drainages of Colorado, *U.S. Geological Survey*, p. 27.
- Guerasimov, YA., Dreving, V., Eriomin, E., Kiseliyov, A., Lebedev, V., Panchenkov, G., Shliguin, A. (1977). *Curso de Química Física*. Tomo 2. Moscú: Editorial Mir, Cap. 1 (10-35).
- Mumpton, F. A. (1999). La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, Vol. 96, pp. 3463-3470.



- Olakitan, I. Ch., Baek, M.H. y Kim, D. S. (2009). Montmortillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, Vol. 166, pp. 538-546.
- Reston, V.A. (1995). Extraction of metals from raw clinoptilolite-rich rocks exposed to water in heavy-metal polluted drainages, *U.S. Geological Survey*, p. 30.
- Sen, G. S. and Bhattacharyya, K.G. (2008). Immobilization of Pb (II), Cd (II) and Ni (II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manag.* , Vol. 87, pp. 46-58.
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. (1992). *Natural Zeolites*. New York: Ellis-Horwood, (pp. 2-3, 74-85).
- Vieira, M.G.A., Almeida, A.F.N., Gimenes, M.L. and da Silva, M.G. (2009). Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, *J. Hazard. Mater.*, doi: 10.106/j.jhazmat.2009.12.040.
- Zou, W., Han, R., Chena Z., Jinghua, Z. and Shi, J. (2006). Kinetic study of adsorption of Cu (II) and Pb (II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. Vol. 279. pp. 238–246.





RECUPERACIÓN DE Cu, Ni Y Au CONTENIDOS EN DESECHOS ELECTRÓNICOS VÍA LIXIVIACIÓN EN EL SISTEMA $H_2SO_4-O_2$: EFECTO DE LA TEMPERATURA

Pablo Cesar Reyes Amador, Justo Fabián Montiel Hernández, María Isabel Reyes Valderrama, Isaura Rivera Landero, Francisco Patiño Cardona

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184. Mineral de la Reforma, Hidalgo, México. E-mail: pcratk_94@hotmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la lixiviación de los metales cobre y níquel que se encuentran presentes en los circuitos impresos, en un medio ácido (sistema $H_2SO_4-O_2$) a diferentes temperaturas tales como: 280 K, 303 K, 308 K y 318 K. Observándose que el incremento de la temperatura, favorece la velocidad de la lixiviación del cobre y níquel; la energía de activación para cada metal es de: Cu = 127.52 kJ mol⁻¹ y Ni = 73.21 kJ mol⁻¹. En todos los casos al final de la lixiviación se obtuvo un polvo sólido dorado el cual se separó por filtración y que al ser caracterizado por SEM-EDS se determinó que se trata de oro metálico con una pureza del 99.6%.

ABSTRACT

In this work we report the leaching of copper and nickel metals that are present in the circuit board in an acid medium ($H_2SO_4-O_2$ system) at different temperatures such as 280 K, 303 K, 308 K and 318 K. Observed that the increase of temperature helped the speed of the leaching of copper and nickel, the activation energy for each metal is: Cu = 127.52 kJ mol⁻¹ y Ni = 73.21 kJ mol⁻¹. In all cases, in the finally of leaching was obtained a golden solid powder which was filtered off and being characterized by SEM-EDS, the powder was determined that it is metallic gold with a purity of 99.6%.

INTRODUCCIÓN

Nos encontramos en una época en que el reciclado de materiales ha tomado gran importancia, pero en muchas ocasiones un efectivo sistema de reciclaje no puede implantarse espontáneamente porque es un tema que concierne a la tecnología, planificación, economía y regulación ambiental¹⁻⁷, tal es el caso de la industria electrónica en la que se inventan continuamente nuevos aparatos, más veloces, eficientes y económicos, lo que lleva a relegar aquellos que se vuelven obsoletos, convirtiéndolos así en objetos poco útiles y en el peor de los casos en simples desechos que pasan a ser “chatarra electrónica”, la cual consiste básicamente de componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, circuitos impresos, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, etc⁸. Específicamente la chatarra electrónica de oro la constituyen las placas o circuitos impresos de las computadoras las cuales tienen un diseño de una capa de oro depositada sobre una substrato de un metal menos noble como níquel, zinc y/o cobre, insertados a su vez a una base polimérica^{2, 6, 7}. Solo en nuestro país se desechan al año 2 millones de computadoras, que, además de agravar el problema de contaminación, generan cuantiosas pérdidas de materiales perfectamente útiles que son componentes de esta chatarra. El oro, plata, cobre, níquel y zinc son ejemplos de materiales contenidos en estos artefactos, que pueden ser reciclados²⁻⁵.





Es evidente la enorme fuente potencial de oro y de los metales no nobles que se pueden recuperar de la chatarra electrónica es alta^{1, 2, 6, 7}, en algunos casos superior a la que se tendría de la extracción en forma de minerales, es decir las fuentes secundarias de metales son cada vez más atractivas. Aquí radica la importancia de buscar procesos sustentables, tanto económicos, como ambientales, pues son pocos y la mayoría incluyen operaciones mecánicas y pirometalúrgicas las cuales generan importantes cantidades de gases contaminantes, además de ser demasiado caros y tener bajo índice de recuperación⁹. Es sumamente importante la necesidad de nuestro país por abordar investigaciones referentes a la recuperación de metales preciosos contenidos en la chatarra electrónica, específicamente en la recuperación de oro contenido en los circuitos impresos, por lo que un mecanismo óptimo para la recuperación de los productos metálicos es someterlos a lixiviación dinámica ácida utilizando oxígeno y ácido sulfúrico para disolver al cobre y níquel, de la que también resulte una posterior recuperación del oro^{6, 7}.

METODOLOGÍA

La lixiviación se realizó en un reactor de vidrio de 500 mL, montado sobre una parrilla de calentamiento y agitación magnética, el pH se mantuvo constante con adiciones de H₂SO₄ al 80% y se inyectó oxígeno para obtener una presión de 1 atm. El inicio de la reacción se tomó como aquel instante en que producto metálico entra en contacto con la solución lixivante. Finalmente se tomaron muestras a diferentes tiempos t para seguir el avance de la reacción por espectroscopia de absorción atómica (EAA) para cada metal^{6, 7}.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Efecto de la Temperatura

El parámetro cinético para determinar el tipo de control de una reacción química es la energía de activación (E_a), la cual está relacionada a la ecuación de Arrhenius de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\ln k = \ln A \left[\frac{-E_a}{RT} \right]$$

Sin embargo, previo a este cálculo es necesario encontrar los valores de las constantes experimentales de velocidad [K_{exp}], la cuales se obtuvieron a partir de las pendientes resultantes de graficar la concentración del Cu y Ni respectivamente frente al tiempo y para cada una de las temperaturas de lixiviación (288 K, 303 K, 308 K y 318 K); lo cual representa la velocidad a la que se lleva a cabo la reacción. En la tabla 1, se muestran los valores de la [K_{exp}] para cada metal a las diferentes temperaturas estudiadas y se puede observar que dichas constantes aumentan su valor al incrementar la temperatura.

Tabla 1. Valores de la K_{exp} (min⁻¹) para cada metal a las diferentes temperaturas estudiadas.

Temperatura (K)	K experimental Cu	K experimental Ni
288	-3.897	-4.275
303	-3.267	-2.579
328	-0.606	-2.002
318	0.329	-1.5320



En las figuras 1 y 2 se muestran las gráficas del logaritmo natural de las constantes experimentales ($\ln K_{exp}$) frente a la variación de la temperatura ($1/T$), para el Cu y Ni, donde se obtiene una pendiente negativa, cuyo valor es $-E_a/R$, la cual nos permite calcular la energía de activación para la lixiviación de dichos elementos conociendo previamente los valores de las constantes de velocidad. Los resultados de la energía de activación para cada elemento son los siguientes: Cu = $127.528 \text{ kJ mol}^{-1}$, Ni = $73.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ para tiempos de ataque en un intervalo de 0 a 240 minutos. Estos valores confirman el marcado efecto de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación, lo cual se traduce en un elevado valor de la energía de activación de la reacción.

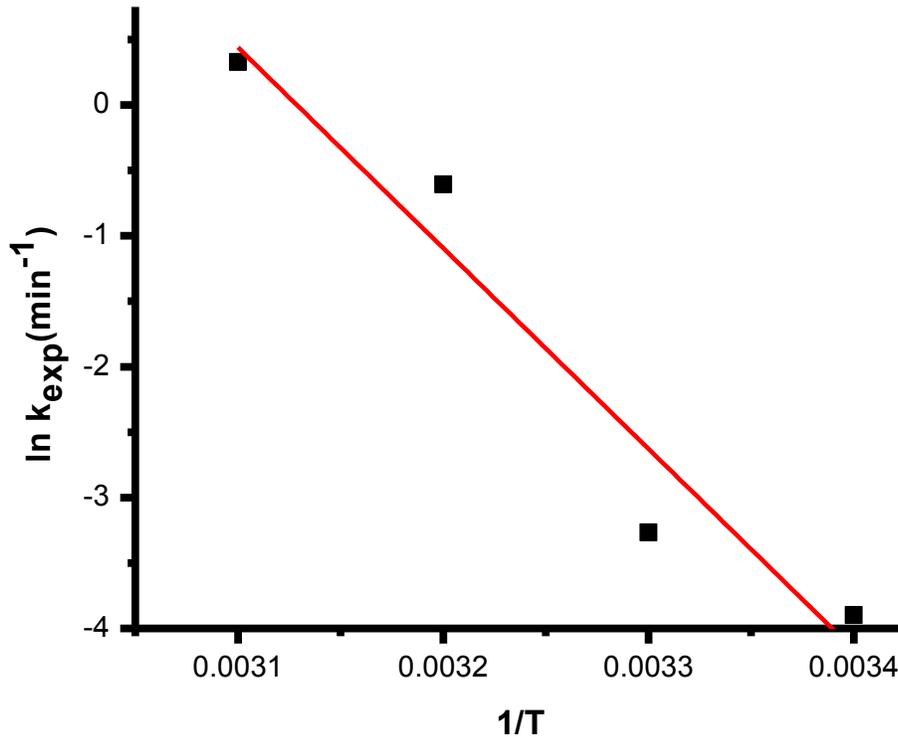


Figura 1. Dependencia de la K_{exp} en función de la temperatura, para el Cu.

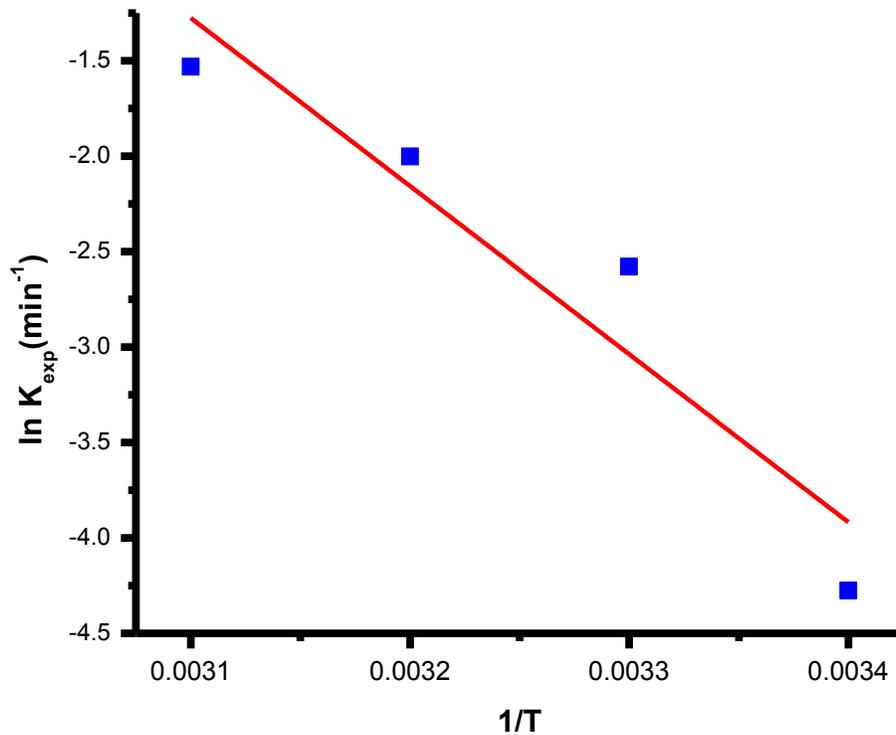


Figura 2. Dependencia de la K_{exp} en función de la temperatura, para el Ni.

En todos los casos al final al final de la lixiviación se obtuvo un polvo sólido dorado que al ser caracterizado por SEM-EDS se determinó que se trata de oro metálico con una pureza del 99.6% (figuras 3a y 3b).

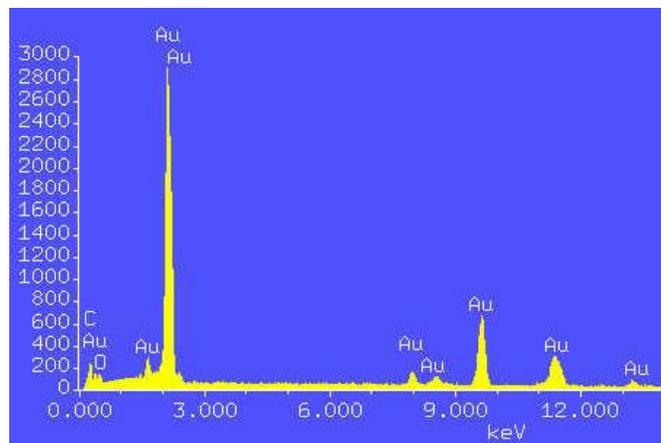


Figura 3. Oro metálico: a) polvo filtrado, b) espectro EDS.



CONCLUSIONES

El incremento de la temperatura influye drásticamente en el grado de disolución de estos metales, calculando una energía de activación del sistema de $\text{Cu} = 127.52 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $\text{Ni} = 73.21 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicativo que en todos los casos el proceso está controlado por la reacción química. Una vez lixiviados los metales no nobles, las soluciones resultantes fueron filtradas, obteniéndose un producto sólido dorado, el cual se caracterizó por MEB-EDS, resultando que se trataba de oro metálico con una pureza superior al 99.9%.

REFERENCIAS

1. Kimbrough, D. E.; Wong, W. P.; Kim, J. (1996). *A critical review of photographic and radiographic silver recycling*. Journal of Solid Waste Technology and Management, 23: 197-207.
2. Rivera I. (2003). *Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-S}_2\text{O}_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales*. Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona, España.
3. Rivera, I.; Patiño, F.; Cruells, C., M.; Roca, A.; Viñals J. (2004). *Precipitación de plata de efluentes electrolíticos*. Revista de Metalurgia Madrid, 40: 369-373.
4. Rivera, I.; Patiño, F.; Salinas, E.; Cardoso, E.; Hernández, L. (2005). *Estequiometría, termodinámica y naturaleza de la reacción de precipitación de plata contenida en efluentes base tiosulfato*. XL Congreso Mexicano de Química. Revista de la Sociedad Química de México, 49 (4): 106.
5. Morera, E. (2005). *Lixiviación de metales con ozono acuoso. Cinética de la plata y oro. Aplicaciones*. Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona, España.
6. M.I. Reyes, I. Rivera Landero, F. Patiño, M.U. Flores and M. Reyes: J. Mex. Chem. Soc., 56 (2): 138.
7. Montiel, J.F.; Reyes, M.I.; Rivera, I.; Patiño, F.; Hernández, J. (2012). Bol. Soc. Quím. Méx., 47: 21.
8. Gerhartz, W.; Executive Editor. (1993). Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 24: 114-136.
9. J. Cui, L. Zhang. (2008). Journal of Hazardous Materials 158 (2008) 228–256.





PREPARACIÓN DE NUEVAS MEMBRANAS COMPOSITE ACTIVADAS (MCAS): EXTRACCION DE PLATA DE SOLUCIONES ACUOSAS

Yucundo Mendoza Tolentino, José Antonio Rodríguez Ávila, Carlos Andrés Galán Vidal y
Ma. Elena Páez Hernández.

Laboratorio de Química Analítica. Área Académica de Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Mineral de la Reforma, Hidalgo. C.P. 42076. Tel: 771 717 20 00 Ext. 2217, Fax: 771 717 20 00 Ext. 6502.*E-mail: paezh@uaeh.edu.mx.

RESUMEN

Las membranas composite activadas (MCAs) han demostrado alta selectividad en el transporte facilitado de iones metálicos, alta estabilidad y tiempo de vida. Sin embargo, en la mayoría de las investigaciones han sido realizadas con el mismo tipo de membrana composite (MC). Por lo tanto, el principal objetivo del presente trabajo es investigar la influencia de las capas poliméricas en el desarrollo de nuevas membranas composite (MCAs). Las MCAs fueron preparadas con diferentes capas porosas (Fase de inversión) y diferentes capas densas (Polimerización interfacial), ácido di(2-etil-hexil)-ditioposfórico (DTPA) fue utilizado como agente extractante. Las nuevas MCAs preparadas fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS) y utilizaron en la extracción de iones Ag(I) de soluciones acuosas, los resultados mostraron que la eficiencia de extracción de las nuevas MCAs fue reproducible y podría ser usado eficientemente en el proceso de separación.

ABSTRACT

Activated composite membranes (ACMs) have shown high selectivity in the facilitated transport of metal ions, high stability and lifetime. However, most of the research has been conducted with the same type of composite membrane (CM). Therefore, the main objective of this study is to investigate the influence of the polymer layers in the development of new activated composite membranes (ACMs). The ACMs were prepared with different porous layers (phase inversion) and dense layers (interfacial polymerization), acid di-(2-ethylhexyl)-dithiophosphoric acid (DTPA) was used as extracting agent. New ACMs prepared were characterized by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive microanalysis X-ray (EDS), and used in the extraction of ions Ag (I) aqueous solutions, the results showed that the efficiency of extraction new MCAs were reproducible and could be efficiently used in the separation process.

INTRODUCCIÓN

La plata, a la par que el oro y cobre, fue uno de los primeros metales conocidos por el hombre, debido a que los tres se pueden encontrar en forma nativa. La plata ha sido siempre un metal importante en el comercio. Es apreciada por su resistencia a la corrosión y por su uso en aleaciones, joyería y fotografía (Greenwood *et al.*, 1984).

Los métodos tradicionales de recuperación de la plata dependen del entorno geoquímico. Así, los minerales que la contienen pueden ser cianurados y la plata precipitada de la disolución de cianuro con Zn ó Al; otra posibilidad es la fusión con plomo. Por razones económicas, se ha hecho necesario el desarrollo de métodos sensibles para la determinación y separación de los metales preciosos en menas de baja concentración, en catalizadores agotados, desechos electrónicos y materiales fotográficos (Marczenko, 1986).





En este sentido, la tecnología de membranas se ha utilizado con el fin de separar y recuperar metales a partir de soluciones diluidas (Djane *et al.*, 1997).

Las MCAs han sido diseñadas y desarrolladas para obtener dispositivos de separación simples, prácticos, rápidos y efectivos; estas membranas se basan en los principios de operación de membranas líquidas soportadas (MLS) y membranas composite (MC). En comparación a las MLS, la principal ventaja de las MCAs es su estabilidad en procesos de separación largo plazo (Arslan *et al.*, 2009). Debido a las ventajas de las MCAs, éstas han sido utilizadas para la separación de algunas moléculas orgánicas particularmente aminoácidos, sales y iones metálicos (Calzado *et al.*, 2001; Gumi *et al.*, 2003; Benavente *et al.*, 1999; Melita *et al.*, 2003; Macanás *et al.*, 2005; Oleinikova *et al.*, 1999; Páez *et al.*, 2005; Macanás *et al.*, 2006).

Sin embargo, en la mayoría de las investigaciones han sido preparadas con el mismo tipo de membrana composite. Por lo tanto, el principal objetivo del trabajo es investigar la influencia de las capas poliméricas en el desarrollo de nuevas membranas composite activadas (MCAs). Estas MCAs fueron caracterizadas por MEB, EDS y en la extracción de iones Ag (I) de soluciones acuosas. Finalmente, la extracción de iones Ag (I) fue comparado con el porcentaje de fósforo contenido en las MCAs.

METODOLOGÍA

La investigación se dividió en las siguientes etapas: elaboración de nuevas MCAs, análisis de las capas porosas y MCAs mediante MEB y EDS, respectivamente; así como experimentos de extracción.

a) Elaboración de las Membranas Composite Activadas

En un pliego de papel soporte se depositó una capa de la disolución de polímero 15 % P/V (polisulfona PSU, fluoruro de polivinilideno PVDF, acetato de celulosa CA o acetobutirato de celulosa CAB) preparada en N,N'-dimetilformamida (Aldrich, ACS) para posteriormente sumergir en un baño de agua en la cual dichos polímeros no son solubles. La difusión de ambos disolventes creó la película polimérica porosa. Posteriormente una capa densa de poliamida fue preparada por polimerización interfacial debido a la interacción sobre la capa porosa de dos diferentes fases: una de ellas, una solución acuosa de amina, y la otra, una solución orgánica que contiene el cloruro ácido + DTPA [ácido bis-2-(etilhexil)ditiofosfórico, 0.5M]; éste último es el acarreador y se utilizó en todas las configuraciones de las MCAs (Tabla 1). Posteriormente, las MCAs preparadas se lavaron con agua desionizada y se llevaron a la estufa para su secado por un periodo de 30 min a 50 °C.

Tabla 1. Sistemas para capas densas

Capa densa	Diamina	Cloruro de ácido
I	<i>m</i> -fenilendiamina	Cloruro de trimesoílo
II	Piperazina	Cloruro de tereftaloílo
III	Piperazina	Cloruro de trimesoílo





Una membrana composite blanco (MCB) fue preparada similarmente a una MCA pero sin incluir al agente extractante DTPA.

b) Caracterización de superficie

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La superficie de las capas porosas y las MCAs fueron analizadas mediante MEB (JEOL JSM-6300). Las microfotografías de MEB fueron obtenidas después de que las membranas fueron cubiertas con una fina capa de oro para incrementar su conductividad.

Microanálisis por Rayos-X

El agente extractante (DTPA) contenido en las membranas fueron evaluados mediante microanálisis de rayos-X llevado a cabo en un microscopio electrónico de barrido JSM-6300 acoplado con un espectrofotómetro de energía dispersiva de rayos-X. Las superficies de las MCAs fueron recubiertas con carbono antes de la determinación de la composición elemental del material de membrana. Los análisis fueron realizados por triplicado.

c) Procedimiento experimental de la extracción de plata de soluciones acuosas

Una muestra de MCA con un tamaño definido fue inmersa en 25 mL de una solución ácida de fase de alimentación conteniendo 50 ppm de AgNO_3 . La solución fue agitada con una barra de teflón, y el inicio del proceso se marcó por el encendido del plato magnético de agitación. Durante el curso de los experimentos, fueron extraídos alícuotas de la solución de los dispositivos a diferentes tiempos para monitorear los cambios de concentración de plata. Adicionalmente se llevaron a cabo experimentos con MCB para verificar que la extracción de plata fuera consecuencia directa de la presencia del agente extractante en la membrana. La cuantificación del metal fue llevado a cabo usando un espectrofotómetro de absorción atómica Varian SpectrAA880. Los experimentos de extracción fueron realizados por triplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a) Preparación de membranas composite activadas

Debido a que hasta el momento no existe un estudio completo sobre el efecto de las capas de las MCAs, fue relevante evaluar el efecto de la variación de los componentes de membrana. Se sabe que la oxidación de la capa densa implica una disminución de rendimiento de la membrana, por lo que algunos intento de evitar la degradación de esta membrana se han reportado (Resina *et al.*, 2008).

La primera amina usada para preparar las MCAs ha sido la *m*-fenilendiamina, un precursor muy conocido para preparar poliamidas aromáticas en la elaboración de membranas composite. Sin embargo, dependiendo del metal a transportar, la *m*-fenilendiamina pudiera no ser un precursor adecuado para la capa de densa, por ejemplo en los casos en que el metal fuera oxidante e indujera la pérdida de las propiedades de transporte de la membrana. Una alternativa fue la utilización de piperazina, ya que esta amina heterocíclica tiene la ventaja de ser más estable frente la oxidación (Resina *et al.*, 2009). En este trabajo se analizaron los monómeros *m*-fenilendiamina y piperazina; y los iniciadores cloruro de tereftaloilo y cloruro de trimesoilo con la finalidad de conocer su efecto en la formación de la capa densa de la MCAs, y así, tener nuevas opciones en la elaboración de MCAs.





Por otro lado, fue importante examinar la modificación de la capa polimérica porosa debido a que proporciona estabilidad e incrementa la vida útil de la membrana; el primer polímero usado en el desarrollo de las MCAs fue la polisulfona, por lo que ahora nuevos polímeros se han incluido como CA, CAB y PVDF para el desarrollo de este estudio. Las nuevas MCAs obtenidas se muestran en la tabla 2; estas MCAs se analizaron mediante MEB, EDS y se realizaron extracciones Bacht de iones de Ag (I).

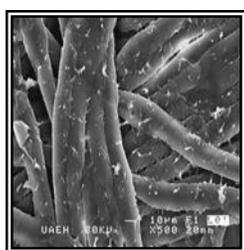
Tabla 2. Nuevas membranas composite activadas (MCAs)

Capas porosas	Capa densa		
	I	II	III
PSU	MCA-1	MCA-5	MCA-8
PVDF	MCA-2		MCA-9
CA	MCA-3	MCA-6	MCA-10
CAB	MCA-4	MCA-7	

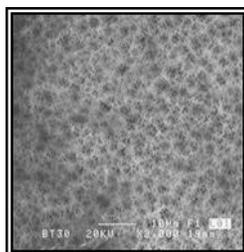
b) Caracterización de las capas porosas y la MCAs

Análisis por MEB

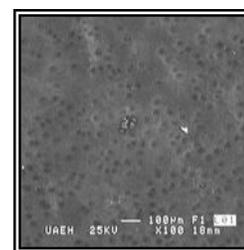
Las microfotografías del MEB son presentadas en la figura 1 para el soporte y algunas de las capas porosas estudiadas. Como se puede ver en la figura 1(b) y 1(c) la diferencia entre la morfología de la superficie mostró la formación de capas porosas por inversión de fase.



(a)



(b)



(c)

Figura 1. Microfotografía del soporte (Hollytux 3329) (a), Microfotografía de la capa polimérica porosa de PVDF/DMF 15 % (P/V) (2000x) (b); y CA/DMF 15 % (P/V) (100x) (c).

La figura 1(b) muestra la textura de la superficie de la capa polimérica porosa de PVDF 15% (P/V) donde la formación del poro puede ser apreciado y la distribución homogénea sobre la superficie a 2000x; mientras que en la capa polimeriza porosa CA 15% (P/V) sólo son necesarios 100x para observar la formación de poros. Sin embargo, no es posible observar la presencia de poros en la superficie de la capa polimérica porosa de PSU y CAB.

Las texturas de las superficies de las capas densas de las MCAs también fueron examinadas por MEB. La figura 2 muestra un vista típica de la superficie de las MCAs y como se puede observar no se encontraron defectos significativos en la superficie de la membrana, por lo que puede indicarse una distribución homogénea de las moléculas del agente extractante (DTPA) en las MCAs incluyendo los poros de la capa polimérica porosa (Benavente *et al.*, 1998).



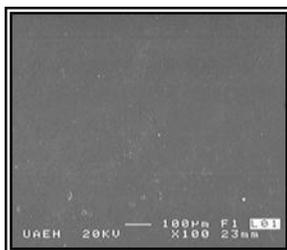


Figura. 2. Microfotografía de la superficie de la MCA elaborada a partir de la capa polimérica porosa de PVDF/DMF 15% (P/V), 100x.

Microanálisis por Rayos-X

Se realizó el análisis químico de las membranas preparadas mediante microscopía electrónica de barrido midiendo la distribución de energía de las señales de rayos X generadas mediante un haz electrónico, con la finalidad de investigar el porcentaje de fósforo proveniente del agente extractante (DTPA) encapsulado en las capas densas de las diferentes membranas. La Fig.3 muestra el espectro de la MCA en el cual se pueden observar las señales típicas de P y S provenientes de agente extractante encapsulado en las membranas.

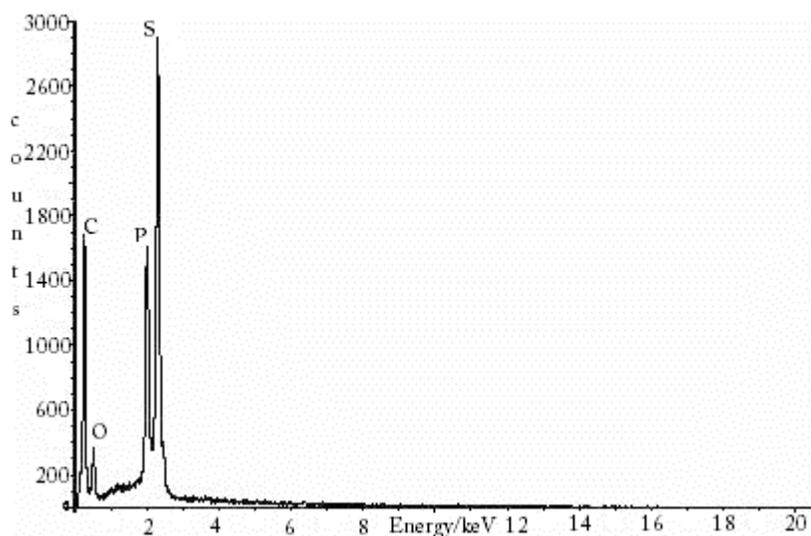


Figura. 3. Espectro de EDS de la MCA elaborada a partir de la capa polimeriza porosa de Polisulfona/DMF 15% (P/V) y capa densa m-fenilendiamina/Cloruro de trimesoilo/DTPA. 100x.

c) Evaluación del efecto de la composición polimérica de las diferentes MCAs en las extracciones Batch de iones Ag(I).

Con el fin de correlacionar los resultados obtenidos en la extracción de iones Ag(I) éstos se compararon con los porcentajes de fósforo determinados de los análisis de EDS de las diferentes MCAs. Los resultados de los análisis y de la extracción de plata mediante las MCAs se muestran en las siguientes figuras.



En la figura 4 se observa que con las MCAs elaboradas a partir de las capas porosas de PSU (MCA-1), PVDF (MCA-2) y CAB (MCA-4) los porcentajes de extracción obtenidos de iones Ag (I) son mayores a 90%; esto es, porque con estas membranas se tiene una mayor cantidad de P presente en ellas (6.15 % a 7.38 %); mientras que con las MCAs preparada a partir de la capa porosa de CA (MCA-3) que contiene menor porcentaje de P se tiene un porcentaje de extracción de iones Ag (I) de 79 %.

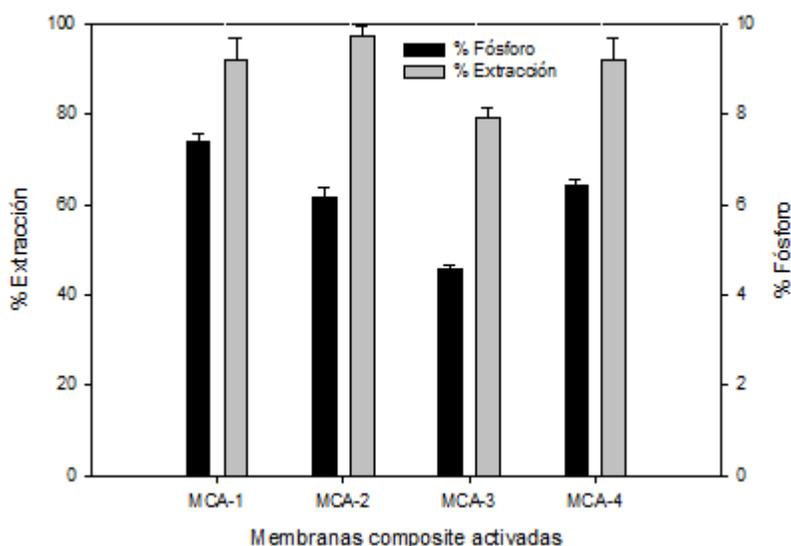


Figura. 4. Porcentaje de extracción de plata y % de fósforo en las MCAs. (Capa densa I: *m*-fenilendiamina/ Cloruro de trimesoilo/DTPA). Desviación estándar relativa 1.87-5.48%

Con lo que respecta a la capa densa I (*m*-fenilendiamina y cloruro de trimesoilo) se corrobora su buen funcionamiento en las MCAs. La MCA-1 preparada a partir de la capa porosa de polisulfona es la configuración de MCA comúnmente utilizada para el transporte y eliminación de iones metálicos la cual ha mostrado buena estabilidad y velocidad de transporte (Arslan *et al.*, 2009; Calzado *et al.*, 2001; Benavente *et al.*, 1999; Melita y Popescu, 2008; Gumí, *et al.*, 2003; Macanás *et al.*, 2005; Oleinikova *et al.*, 1999; Páez *et al.*, 2005; Melita *et al.*, 2003; Macanás *et al.*, 2006; Oleinikova *et al.*, 1999; Páez *et al.*, 2004).

En las figuras 4-6, se muestran los resultados obtenidos con las MCAs preparadas a partir de la capa porosa de PSU (MCA-1, MCA-5, MCA-8) que permite una buena adhesión con las diferentes capas densas; por lo tanto, se obtiene un adecuado encapsulamiento del agente extractante. Además la resistencia que proporciona la PSU al ataque de los productos de reacción originados por la formación de la capa densa la convierte en un mejor soporte para dichas MCAs.

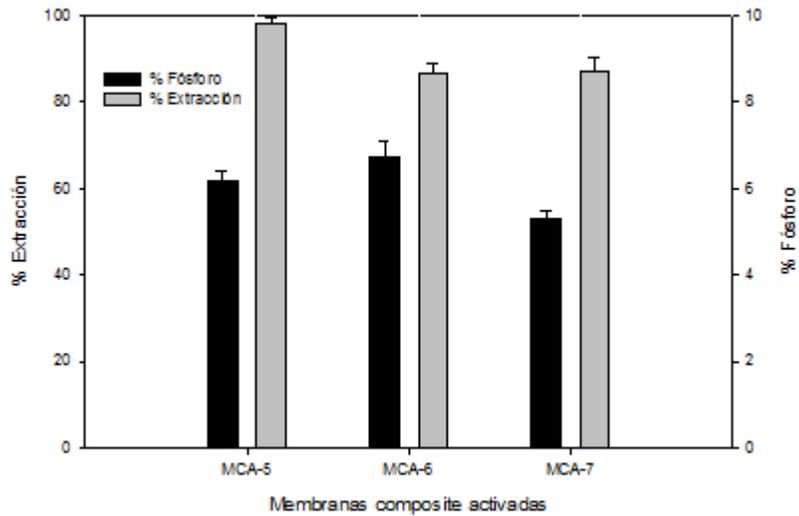


Figura 5. Porcentaje de extracción de plata y % de fósforo en las MCAs. (Capa densa II: Piperazina/Cloruro de tereftaloilo/DTPA). Desviación estándar relativa 1.39-5.1%

Respecto a la capa densa II, la piperazina y el cloruro de tereftaloilo forman una poliamida de estructura lineal (Shang *et al.*, 2007); sin embargo, al llevarse a cabo la polimerización interfacial dentro del soporte poroso (Oleinikova *et al.*, 2003), la capa densa formada permite un adecuado encapsulamiento del agente extractante que se ve reflejado en el porcentaje de P (5.3 % a 6.2 %) que se determinó con los análisis de EDS de las membranas (MCA-5, MCA-6 y MCA-7). Por lo tanto, con estas membranas se tienen altos porcentajes de extracción de iones plata en el intervalo de 85 a 98 %.

Del mismo modo, aceptables porcentajes de extracción son obtenidos con las MCAs elaboradas a partir de la capa porosa de PVDF (MCA-2, MCA-9); ésta proporciona un adecuado soporte a la capa densa debido a sus excelentes propiedades como resistencia a solventes, resistencia a la degradación termo-oxidativa y una excepcional estabilidad hidrolítica. Además tiene una alta resistencia química a varios ácidos y álcalis (Wu *et al.*, 2006).

En cuestión a las MCAs recubiertas con la capa densa III (piperazina y cloruro de trimesoilo) esta no tiene una buena afinidad hacia PVDF y CA, lo cual impide un alto contenido del agente extractante (DTPA) y se ve reflejado en los bajos porcentajes de P (2.3% a 4.6 %) obtenidos de las membranas (MCA-9, MCA-10) mediante análisis de EDS.

Finalmente, con respecto a las capas porosas de celulosa sus propiedades hidrofílicas (CA y CAB) probablemente pueden permitir una mejor impregnación en la primera parte de la preparación de la capa densa (deposición de la solución de amina) que la PSU y PVDF. Sin embargo, las MCAs elaboradas con soportes de celulosa presentan la gran desventaja de ser inestables físicamente limitando su tiempo de vida y haciéndolas ineficientes para su aplicación a tiempos mayores de 4 Hrs.

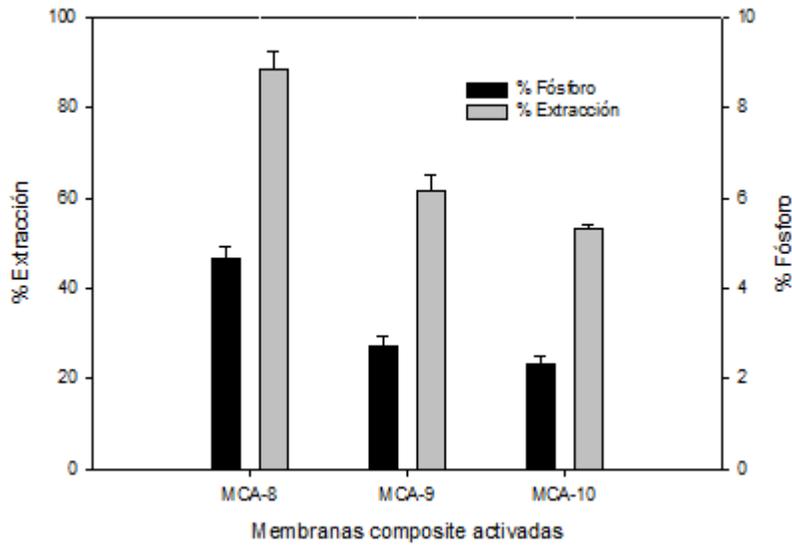


Figura 6. Porcentaje de extracción de plata y % de fósforo en las MCAs. (Capa densa III: Piperazina/ / Cloruro de trimesoilo/DTPA). Desviación estándar relativa 1.73-8.81%

CONCLUSIONES

Se concluye que la capa porosa influye en el funcionamiento de las MCAs debido a que al utilizar soportes hidrofílicos como acetato de celulosa y butirato de acetato de celulosa se produce una pobre adhesión a la capa densa provocando la inestabilidad de las membranas; sin embargo, con soportes de características hidrofóbicas (polisulfona y fluoruro de polivinilideno) se tiene una mayor adhesión entre las capas que conforman las MCAs lo que provoca una mejor estabilidad generando así una mejor opción para la elaboración de las MCAs.

Dados los resultados anteriores se puede decir que las capas porosas tienen influencia directa en la preparación de las MCAs, debido a que son las encargadas de dar estabilidad a la capa densa permitiendo que ésta pueda encapsular una mayor cantidad de agente extractante. Y lo anterior se pudo comprobar con los resultados obtenidos mediante EDS los cuales muestran que mientras mayor cantidad de fósforo esté presente en las MCAs preparadas a partir de diferentes capas porosas el porcentaje de extracción de iones Ag (I) se ve favorecido.

Por otro lado, con respecto a las capas densas elaboradas éstas presentan en general buenos resultados, aunque las capas densas I y III muestran una oxidación después de un corto periodo de tiempo; mientras que la capa densa II tiene la ventaja de presentar una mayor estabilidad hacia la oxidación (se observó físicamente), lo cual la convierte en una mejor opción para la elaboración de las MCAs y su posible aplicación en procesos a gran escala.



AGRADECIMIENTOS

Y.M.T. agradece el financiamiento del CONACyT para el desarrollo del proyecto de investigación "Preparación, evaluación y optimización de nuevas membranas tipo composite activadas para la separación de especies químicas de interés industrial y ambiental" (ref. 62581).

BIBLIOGRAFÍA

Arslan, G., Tor, A., Cengeloglu, Y., & Ersoz, M. (2009). Facilitated transport of Cr(III) through activated composite membrane containing di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent. *Journal Hazardous Materials*, 165, 729–735.

Benavente, J., & Cañas, A. (1999). Transport of NaNO_3 solutions across an activated composite membrane: electrochemical and chemical surface char, L., &

Benavente, J., Oleinikova, M., Muñoz, M., & Valiente, M. (1998). Characterization of novel activated composite membranes by impedance spectroscopy. *Journal Electroanalytical Chemistry*, 451, 173–180.

Calzado, A., Palet, C., & Valiente, M. (2001). Facilitated transport and separation of aromatic amino acids through activated composite membranes. *Analytical Chemical. Acta*, 431, 59–67.

Djane, N.K., Ndung'u, K., Malcus, F., Johansson, & G., Mathiasson, L. (1997). Supported liquid membrane enrichment using organophosphorus extractant for analytical trace metal determination in river waters. *Fresenius Journal Analytical Chemical*, 358, 822–827.

Greenwood, N.N., & Earnshaw A. (1984). *Chemistry of the elements*. Oxford, England: Pergamon Press.

Gumi, T., Valiente, M., Khulbe, K.C., Palet, C., & Matsuura, T. (2003). Characterization of activated composite membranes by solute transport, contact angle measurement, AFM and ESR. *Journal of Membrane Science*, 212, 123–134.

Macanás, J., & Muñoz, M. (2005). Mass transfer determining parameter in facilitated transport through di-(2-ethylhexyl) dithiophosphoric acid activated composite membranes. *Analytical Chimica Acta*, 534, 101–108.

Macanás, J., Palacio, L., Prádanos, P., Hernández, A., & Muñoz, M. (2006). Atomic force microscopy as a suitable technique for surface characterization of activated composite membranes for metal ion facilitated transport. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 84, 277–284.

Marczenko, Z. (1986). *Separation and spectrophotometric determination of elements* (Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry). Pensilvania, USA: John Wiley & Sons.





Melita, L. M., Meghea, A., & Tapia, M. M. (2003). Activated composite membranes applied in heavy metal separation. *Czechoslovak Journal of Physics*, 53, 563-569.

Melita, L., & Popescu, M. (2008). Removal of Cr (VI) from industrial water effluents and surface acterizations. *Journal of Membrane Science*, 312 157–162.

Oleinikova, M., Garcia, R., & Muñoz. M. 2003. ESP Patent 2 180 368 A1.

Oleinikova, M., González, C., Valiente, M., & Muñoz, M. (1999). Selective transport of zinc through activated composite membranes containing di(2-ethylhexyl)dithiophosphoric acid as a carrier. *Polyhedron*, 18, 3353–3359.

Páez-Hernández, M. E., Aguilar-Arteaga, K., Galán-Vidal, C. A., Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., & Ramírez-Silva, M. T. (2005). Mercury ions removal from aqueous solution using an activated composite membrane composite, *Environmental Science Technology*, 39, 7667-7670.

Páez-Hernández, M.E., Aguilar-Arteaga, K., Valiente, M., Ramírez-Silva, M.T., Romero-Romo, M., & Palomar-Pardavé, M. (2004). Facilitated transport of Hg (II) through novel activated composite membranes, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 380, 690–697.

Resina, M., Fontás, C., Palet, C., & Muñoz, M. (2008). Comparative study of hybrid and activated composite membranes containing Aliquat 336 for the transport of Pt(IV). *Journal of Membrane Science*, 311, 235–242.

Resina, M., Macanas, J., Fontàs, C., Palet, C., & Muñoz, M. (2009). A comparative study of the selective transport of Zn/Cd and Pt/Pd couples with activated composite membranes and hybrid membranes. *Desalination*, 240, 316-325.

Shang, Y., & Peng, Y. (2007). Research of a PVA composite ultrafiltration membrane used in oil-in-water. *Desalination*, 204(1–3), 322–327.

Wu, L., Sun, J., & Wang, Q. (2006). Poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology. *Journal of Membrane Science*, 285, 290–298.





ANÁLISIS CRISTALOGRÁFICO Y MAGNÉTICO DE POLVOS DE $Fe_{100-x}Co_x$ OBTENIDOS POR ALEADO MECÁNICO

Félix Sánchez-De Jesús¹, Claudia A Cortés-Escobedo², Gabriel Torres-Villaseñor³, Ana María Bolarín-Miró¹

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México, Tel. +527717172000 ext. 2280, *e-mail: fsanchez@uaeh.edu.mx

²Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, D.F., 02250, México

³IIM de la Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sistemático sobre las características estructurales y magnéticas de aleaciones $Fe_{100-x}Co_x$ ($10 < x < 90$, $\Delta x = 10$) obtenidas por aleado mecánico. Diversas mezclas de polvos elementales se sometieron a molienda de alta energía durante 3 h. Los resultados mostraron que, para casi todas las composiciones ($10 < x < 70$), se obtienen soluciones sólidas cúbicas (bcc). Para aleaciones ricas en Co, se reveló la formación de un intermetálico (FeCo-wairauite) junto con Co-fcc y Co-hcp. La magnetización de saturación incrementa con el contenido de Co, alcanzando un máximo de 225 emu/g para $Fe_{70}Co_{30}$, posteriormente disminuye hasta 154 emu/g para $Fe_{30}Co_{70}$. Para todas las aleaciones estudiadas, estas presentan baja coercitividad, en el rango de 0 a 65 Oe, inferior a lo reportado por otros autores. En el rango $0 < x \leq 60$ la coercitividad aumenta con el contenido de Co, alcanzando un máximo de 64.1 Oe para $Fe_{40}Co_{60}$. Para las aleaciones ricas en Co, $60 < x < 100$, la coercitividad disminuye hasta 24.5 Oe.

ABSTRACT

In this paper, a systematic study on the crystal structure and magnetic properties of $Fe_{100-x}Co_x$ ($10 < x < 90$, $\Delta x = 10$) alloys obtained by mechanical alloying is presented. Mixtures of elemental powders were milled for 3 h in a shaker mixer mill. The results show that after milling, for almost all the composition (from $x = 10$ up to $x = 70$), solid solutions based on the bcc structures were obtained. For Co-rich alloys, it was revealed the formation of a metastable intermetallic phase (FeCo-wairauite) together with fcc-Co and hcp-Co phases. The saturation magnetization increases by increasing Co content, reaching a maximum value of 225 emu/g for $Fe_{70}Co_{30}$ alloy and then a diminution up to 154 emu/g for $Fe_{30}Co_{70}$. All the studied alloys ($Fe_{100-x}Co_x$) present a low coercivity, in the range from 0 to 65 Oe, lower than the reported. Inside the range $0 < x \leq 60$, the coercivity increases with the increment in Co, reaching a maximum in 64.1 Oe for the $Fe_{40}Co_{60}$ alloy. For Co-rich alloys, $60 < x < 100$, the coercivity falls up to 24.5 Oe.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de composiciones binarias Fe-Co son candidatos interesantes para muchas aplicaciones tecnológicas por sus propiedades magnéticas, alta magnetización de saturación, baja coercitividad, alta permeabilidad magnética y alta temperatura de Curie (Laala-Bouali, Bentayeb, Loudi, Guo, & S. Tria, 2013). Se han empleado diversas técnicas para la síntesis de estas aleaciones, obteniéndose en algunos casos partículas nanométricas, tal es el caso de la reducción química (Popova, Zaharov, & Pugachev, 2012), condensación (Peng, Chen, She, Katoh, & Sumiyama, 2009) y polyol (Abbas, y otros, 2013). Entre la gran diversidad de métodos de síntesis, destaca el aleado mecánico (AM) debido a que ha demostrado promover la creación de muchos defectos estructurales en los materiales, debido a la gran cantidad de energía que se provee al sistema (Loudi, y otros, 2012). Lo anterior promueve cambios estructurales de diversa índole a temperatura ambiente (Chermahini, Sharafi, Shokrollahi, & Zandrahimi, 2009), que normalmente se producen a alta





temperatura ocasionando modificaciones interesantes en todas sus propiedades. Una de las propiedades que se ven más afectadas son las magnéticas, mejorándolas en la mayoría de casos (Bolarín-Miró, Jesús, Torres-Villaseñor, Cortés-Escobedo, & Betancourt-Cantera, 2011).

Se han publicado diversos estudios sobre la síntesis de aleaciones Fe-Co por aleado mecánico, entre otros destaca el trabajo de (Moumeni, Alleg, & Greneche, 2005) quienes reportaron la formación de soluciones Fe-bcc para $Fe_{50}Co_{50}$ después de 24 h de molienda. Otros autores (Laala-Bouali, Bentayeb, Loudi, Guo, & S. Tria, 2013) estudiaron la relación entre la microestructura y microdureza de la aleación $Fe_{70}Co_{30}$ obtenida por molienda durante 3 h, encontrando resultados interesantes respecto a la formación de la solución sólida Fe-bcc. Paralelamente (Bergheu, Otmane, & Azzaz, 2012) enfocaron su trabajo en la aleación $Fe_{60}Co_{40}$, demostrando que dicha aleación obtenida por aleado mecánico era prometedora para aplicaciones en la absorción por microondas.

A pesar de existir un gran número de estudios centrados en el tema, en todos ellos el tiempo de molienda es muy elevado y no hay un estudio sistemático de todo el rango de composiciones, por lo tanto, el objetivo de este trabajo es estudiar el efecto del aleado mecánico sobre la estructura cristalina y propiedades magnéticas de aleaciones $Fe_{100-x}Co_x$ con $10 \leq x \leq 90$ and $\Delta x = 10$.

METODOLOGÍA

Se utilizaron polvos elementales de hierro (>99.9%) y cobalto (>99.9%) como materiales de partida. Los materiales fueron mezclados en relaciones adecuadas de peso a manera de obtener aleaciones del sistema $Fe_{100-x}Co_x$ con $10 \leq x \leq 90$ y $\Delta x = 10$. El proceso de aleado mecánico se llevó a cabo en un molino Spex modelo 8000D, todos los experimentos se realizaron en ciclos de una hora de molienda y 15 minutos de reposo entre ciclos para prevenir el sobrecalentamiento de las mezclas.

La caracterización cristalográfica de las muestras obtenidas por aleado mecánico se realizó mediante difracción de rayos X para examinar las transformaciones de fase, como una función de la composición utilizando un difractómetro Siemens D5000. La morfología fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL modelo JSM 6300 a 20 kV. Finalmente, las propiedades magnéticas, específicamente la magnetización de saturación y el campo coercitivo, se evaluaron con un magnetómetro de muestra vibrante MicroSense EV7 con un campo máximo aplicado de ± 18 kOe.

RESULTADOS Y/O ANÁLISIS

En la figura 1 se muestran los difractogramas de rayos X (DRX) de mezclas de polvos de composición $Fe_{100-x}Co_x$ con $10 \leq x \leq 60$ molidos durante 3 h, en la figura también se ha incluido el difractograma de la mezcla de polvos elementales sin molienda. Tal como se puede apreciar, el DRX de las mezclas de polvos muestra que el polvo de partida está constituido por Fe-bcc (ICSD 64998, Im-3m, bcc) y Co presentando dos estructuras alotrópicas, Co- α (ICSD 41507, Fm-3m, fcc) y Co- ϵ (PDF # 05-0727, P63/mmc, hcp). El difractograma correspondiente a la molienda de mezclas de polvos elementales, confirman que para todos los casos mostrados en esta figura ($\%Co \leq 60$), los átomos de Co se incorporan en la celda del Fe formando una solución sólida total, con la misma estructura cristalina del Fe, bcc.

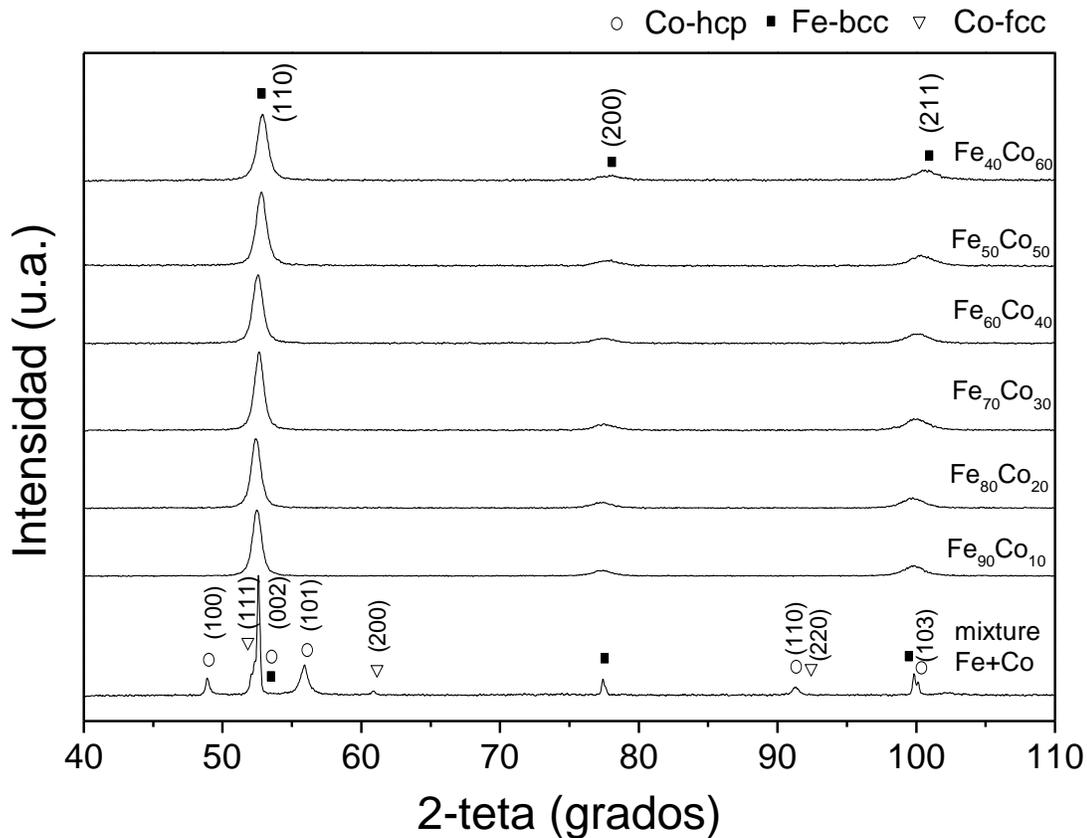


Figura 1. Difractogramas de mezclas $Fe_{100-x}Co_x$ $10 \leq x \leq 60$ molidos durante 3 h (se incluye el difractograma correspondiente a la mezcla sin molienda).

En la figura 2 se presentan los difractogramas de mezclas molidas por 3 h para composiciones $Fe_{100-x}Co_x$ con $60 < x \leq 90$, del mismo modo que en caso anterior se ha incluido el difractograma de la mezcla de polvos elementales. En este caso el comportamiento es diferente al anterior y depende de la composición de la mezcla, se puede observar que para el sistema Fe30Co70 se forma una solución sólida bcc-Co(Fe), mientras que para la composición rica en Co (Fe10Co90) se encontró una única fase fcc-Co(Fe), la cual no es usual encontrar en esta composición, donde en condiciones de equilibrio aparecen dos fases. Finalmente, para la composición Fe20Co80 se encontró la coexistencia de dos fases, una correspondiente a la fcc-Co (ICSD 44989, Fm3m) y otra metaestable, bcc-Co(Fe) (ICSD 56273, Pm3m) la cual era totalmente inesperada y corresponde a un estructura cúbica reportada para el intermetálico CoFe, también denominado wairauite.

Adicionalmente se puede observar, en todos los difractogramas que corresponden a mezclas de polvos molidas, un ensanchamiento de los picos de difracción (figuras 1 y 2); lo cual se asocia a un refinamiento del tamaño de grano y a un incremento en los esfuerzos de la red inducidos por el proceso de aleado mecánico, generados por la gran cantidad de energía aportada por el sistema de molienda.

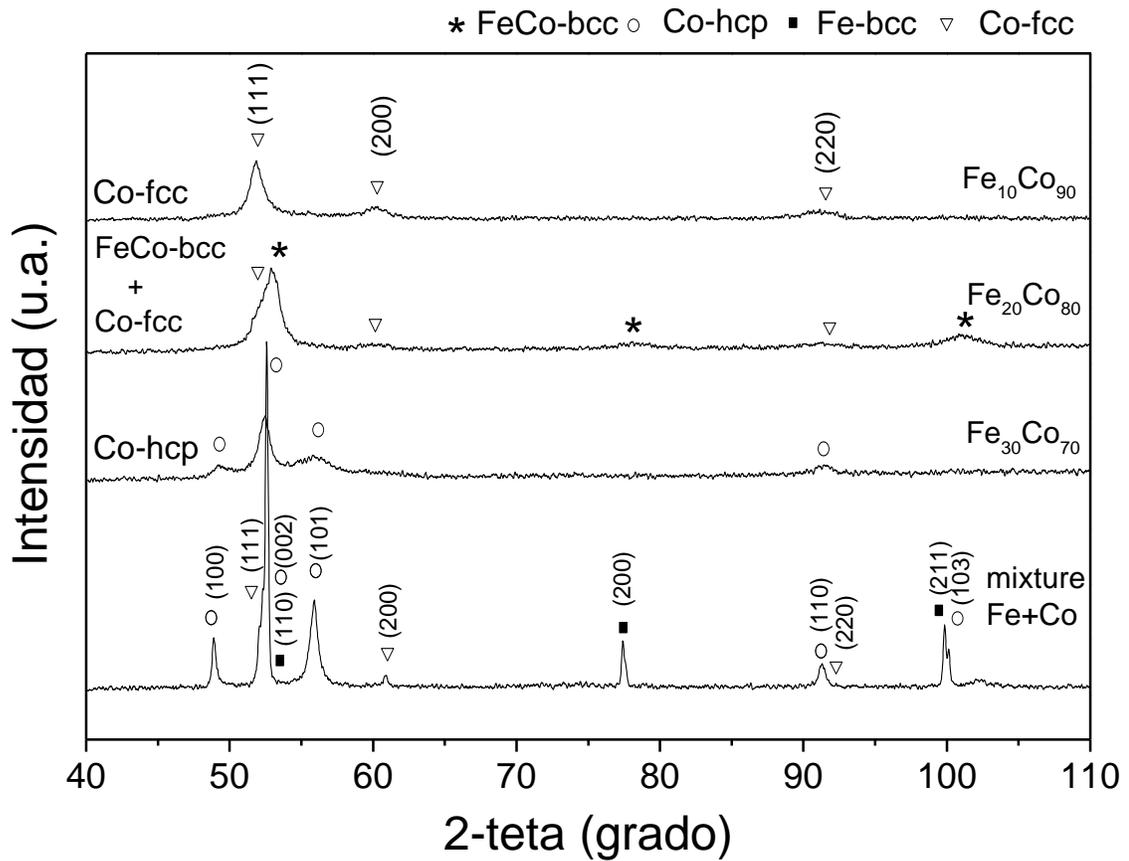


Figura 2. Difractogramas de mezclas $Fe_{100-x}Co_x$ con $x > 60$ molidos por 3 h y mezcla.

Adicionalmente a la caracterización estructural, se determinaron las propiedades magnéticas de los polvos obtenidos, a través de la obtención de los ciclos de histéresis magnética a temperatura ambiente, los cuales permitieron conocer la magnetización de saturación (M_s) y el campo coercitivo (H_c). En la figura 3 se muestra como varía la M_s , de cada una de las mezclas molidas en función del porcentaje en peso de Co.

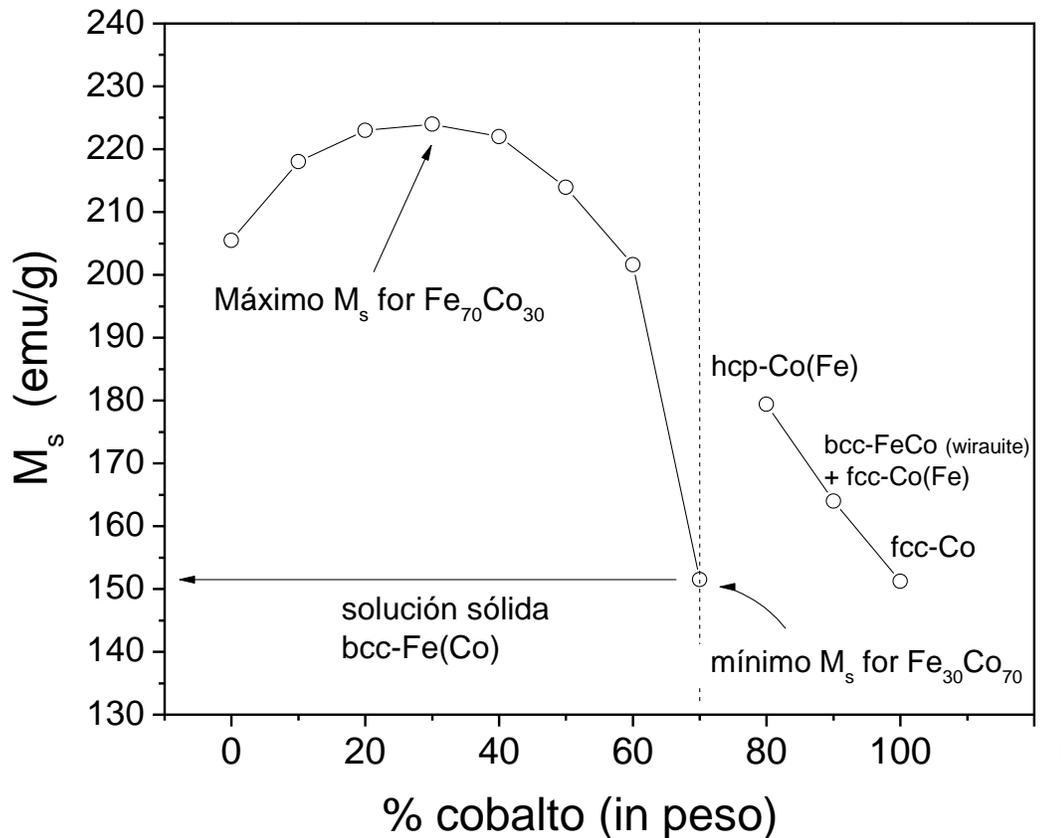


Figura 3. Magnetización de saturación para $Fe_{100-x}Co_x$ con $10 < x < 100$, en función del % Co.

Tal como se observa en la figura 3, la magnetización de los polvos elementales es de 204 emu/g y 142 emu/g para los polvos de Fe y de Co respectivamente, los cuales son valores típicos para estos materiales. Al incrementar el porcentaje de Co, incrementa la magnetización de saturación hasta un valor máximo de 225 emu/g para la composición $Fe_{70}Co_{30}$, lo cual se asocia a la incorporación de átomos de Co a la celda bcc del hierro, incrementos de Co en la red del hierro provoca mucha anisotropía estructural generando una disminución de la magnetización. El comportamiento de la magnetización es completamente diferente en el caso de aleaciones ricas en Co ($x > 60$), en este caso su magnetización disminuye al incrementar el contenido en Co, como se comentaba en párrafos anterior, cada composición estabiliza diferentes estructuras, Co-hcp y Co-fcc, lo cual propicia la disminución de la magnetización.

En la figura 4 se muestran resultados del campo coercitivo, H_c , en función del porcentaje de Co en la mezcla. Tal como se observa, la coercitividad del Fe y del Co puros son de 0.1 y 215 Oe respectivamente. En todo el rango de composiciones Al incrementar la cantidad de átomos de Co en la estructura del Fe se aprecia un ligero incremento en la coercitividad, el fenómeno contrario ocurre cuando átomos de Fe se incorporan en la red del Co, disminuyendo notablemente este parámetro. Lo anterior se asocia con el incremento esfuerzos internos y asimetría de las estructuras como consecuencia de la incorporación de nuevos átomos.

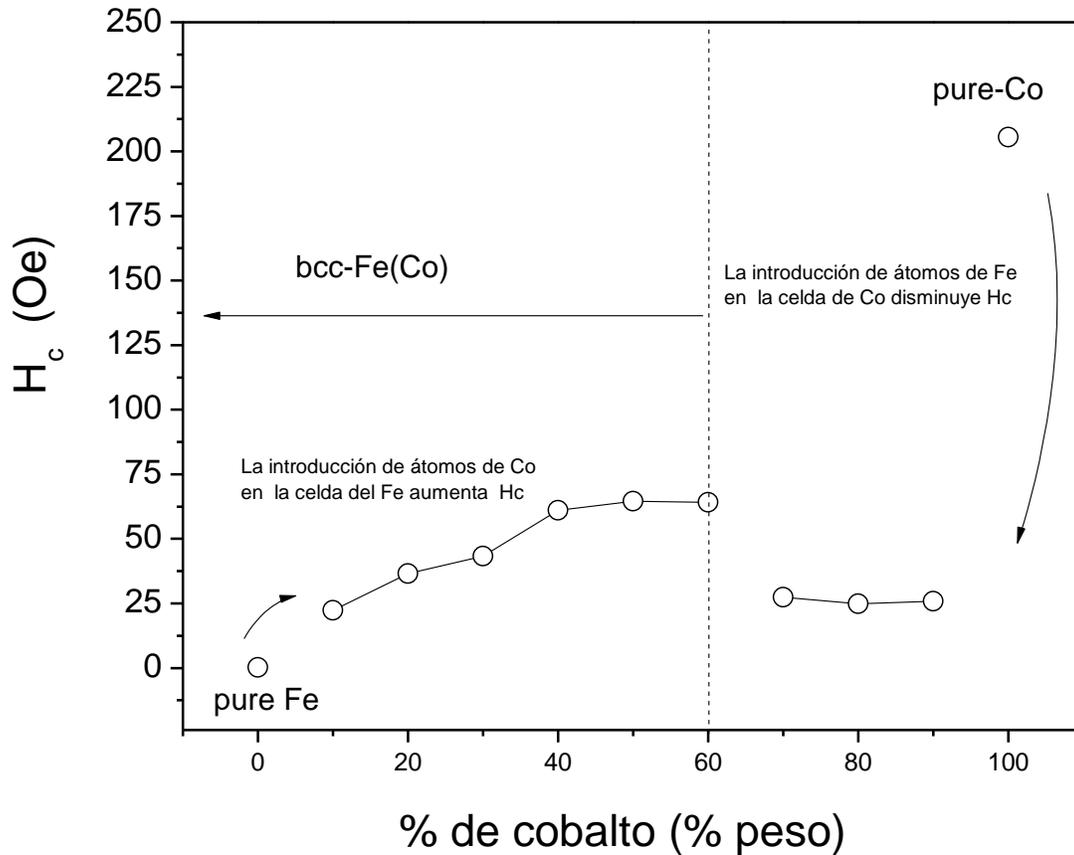


Figura 4. Campo coercitivo para $Fe_{100-x}Co_x$ con $x=0-100$, en función del % Co.

CONCLUSIONES

Se obtuvieron soluciones sólidas Fe-Co con Co introducido en la red de Fe-bcc mediante aleado mecánico durante 3 h para las composiciones de $Fe_{100-x}Co_x$ con x entre 10 y 60, $\Delta x=10$, incrementando su magnetización de saturación hasta 225 emu/g con el valor de $x=30$. La mezcla de dos fases, bcc y hcp para la composición $Fe_{30}Co_{70}$ presentó el valor más bajo de magnetización de saturación, de 154 emu/g. Paralelamente, para la composición $Fe_{20}Co_{80}$, se obtuvo una mezcla de un intermetálico FeCo (wairauite) con estructura bcc junto con una fase fcc-Co; esta mezcla de fases presentó menor magnetización que las reportadas. Todas las aleaciones estudiadas presentaron baja coercitividad, inferior a 65 Oe. Para las aleaciones ricas en Co ($x>70$) la coercitividad cae hasta 24.5 emu/g.



BIBLIOGRAFIA

- Abbas, M., Islam, M. N., Rao, B. P., Ogawa, T., Takahashi, M., & Kim, C. (2013). One-pot synthesis of high magnetization air-stable FeCo nanoparticles by modified polyol method. *Mat. Letters*, *91*, 326-329.
- Bergheu, S., Otmane, F., & Azzaz, M. (2012). Structural and microwave absorption properties of nanostructures Fe-Co Alloys. *Adv. Powder Tech.*, *23*, 580-582.
- Bolarín-Miró, A., Sanchez De Jesús, F. S.-D., Torres-Villaseñor, G., Cortés-Escobedo, C., & Betancourt-Cantera, J. (2011). Amorphization of Co base alloy by mechanical alloying. *J. Non-crystalline Solids*, *357*, 1705–1709.
- Chermahini, M. D., Sharafi, S., Shokrollahi, H., & Zandrahimi, M. (2009). i. Microstructural and magnetic properties of nanostructured Fe and Fe₅₀Co₅₀ powders prepared by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.*, *477*, 18-22.
- Laala-Bouali, H., Bentayeb, F.-Z., Loudi, S., Guo, X., & S. Tria, J. (2013). X-ray line profile analysis of the ball-milled Fe–30Co alloy. *Adv. Powder Tech.*, *24*, 168-174.
- Loudi, S., Bentayeb, F., Tebib, W., Suñol, J., Escoda, L., & Mercier, A. (2012). Formation study of nanostructured Cr_{100-x}Cox (x= 10, 90) alloys. *J Alloys Compd.*, *536*, S365-S369.
- Moumeni, H., Alleg, S., & Greneche, J. (2005). Structural properties of Fe₅₀Co₅₀ nanostructured powder prepared by mechanical alloying. *J. Alloys Comp.*, *386*, 12-19.
- Peng, D., Chen, Y., She, H., Katoh, R., & Sumiyama, K. (2009). Preparation and magnetic characteristics of size-monodispersed Fe–Co alloy cluster assemblies. *J Alloys Comp.*, *469*, 276-281.
- Popova, A. N., Zaharov, Y., & Pugachev, V. M. (2012). Chemical synthesis, structure and magnetic properties of nanocrystalline Fe-Co alloys,. *Mat. Letters*, *74*, 172-175.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo de los proyectos del CONACyT Ciencia Básica clave no. CB-130413.



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTROLITOS CERÁMICOS DE $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ POR SINTERIZACIÓN DE ARCO ELÉCTRICO (SPS)

Priscila Sifuentes Calvillo¹ y Claudia. A. Cortés-Escobedo¹

¹Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional, México D.F.

RESUMEN

Desde hace años las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) han sido utilizadas como una alternativa para la generación de energía eléctrica sin la emisión de residuos tóxicos hacia el medio ambiente como NO_x , SO_x , CO_x etc. En esta investigación se estudia la preparación de un electrolito con una solución sólida entre el óxido de cerio y zirconio, los polvos se sinterizaron mediante el proceso sol-gel en donde los precursores fueron el hexanitrate de cerio y propóxido de zirconio. Los polvos obtenidos fueron compactados mediante la técnica de sinterización por arco eléctrico con el objeto de obtener un electrolito denso para evitar la conexión entre los gases de oxígeno e hidrógeno con los cuales opera la pila de combustible. La caracterización del electrolito se llevó a cabo mediante el uso de difracción de rayos X para el análisis de las propiedades estructurales, microscopía electrónica de barrido para observar la morfología y espectroscopia de impedancia electroquímica para determinar la conductividad electrónica.

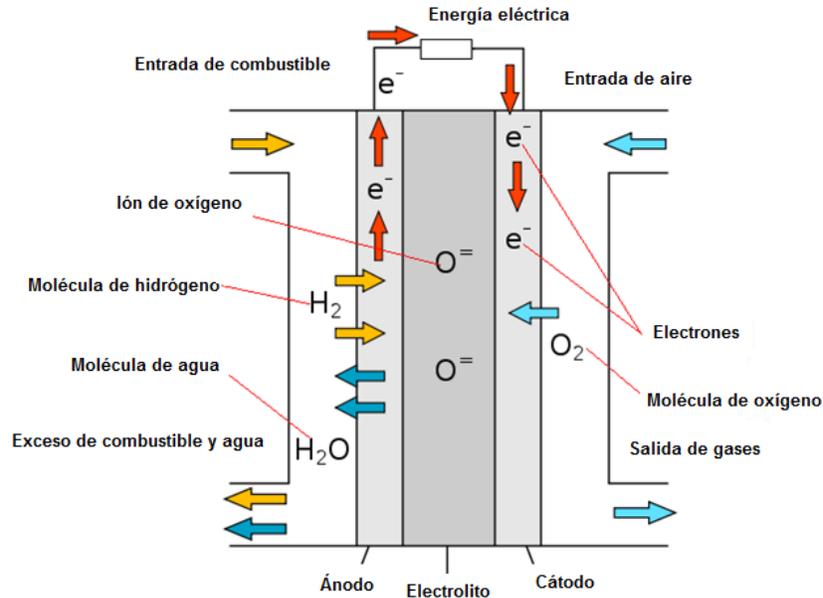
ABSTRACT

Many years ago the solid oxide fuel cells (SOFC) has to be used to generated electrical energy like another way to create this service without emit toxic wastes such as NO_x , SO_x , CO_x etc. For this reason in this study, we preparing an electrolyte with a solid solution between ceria and zirconia, that powders was made by sol-gel process beginning of hexanitrate of cerium and zirconium propoxide. That powders was sintering by spark plasma sintering with the object to obtain a dense electrolyte, this feature is very important that not to have an interconexion between gases of oxygen and hydrogen into the cell. The electrolyte characterization was by using X-Ray diffraction to analized the structural properties and Scanning Electron Microscope to observed the morphology and electrochemical Impedance Spectroscopy to determine the electron conductivity.

INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten la generación directa de energía eléctrica a partir de la oxidación química de un combustible. Las celdas de combustible de óxido sólido tienen dos características fundamentales: el electrolito y los electrodos son sólidos; A pesar de que la temperatura de trabajo de estos dispositivos es relativamente elevada, ofrece una serie de ventajas que las hacen especialmente atractivas para la generación estática de energía en stacks con capacidades de varios MW. Entre estas ventajas se encuentra la posibilidad de aprovechar el calor que desprende el dispositivo para la evaporación de agua, que a su vez puede convertirse también en electricidad (sistemas de co-generación) [1].





Las SOFC son dispositivos relativamente sencillos, que constan de un electrolito sólido con dos electrodos adheridos (ánodo y cátodo); existe una serie de requisitos comunes a todos los componentes de una pila SOFC dentro de los cuales se encuentran:

- Los componentes no deben reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación y operación, para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfaces, que pueden producir caídas óhmicas en la pila.
- Los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar roturas o separación de los mismos por fatiga mecánica.
- Es deseable que los componentes sean baratos y que su procesado sea sencillo.

Por otra parte un electrolito conductor de iones óxido permite la difusión de los mismos desde el cátodo al ánodo, donde participarán en la oxidación electroquímica del combustible. Las especiales condiciones de trabajo en las pilas SOFC hacen que existan una serie de requisitos adicionales a cumplir.

Las propiedades que debe presentar el electrolito, para desarrollar un buen trabajo en éstos dispositivos son:

- **Conductividad:** es necesario que el electrolito presente una elevada conductividad iónica con el fin de minimizar las caídas óhmicas, y que esta sea estable con el tiempo y no sufra efectos de envejecimiento. Así también el electrolito debe presentar una conductividad electrónica despreciable para evitar el paso directo de electrones a través de él y las consecuentes pérdidas de voltaje.
- **Sinterabilidad.** Una característica fundamental del electrolito es la de actuar como separador físico del ánodo y cátodo, evitando el contacto entre los diferentes gases. Por ello el electrolito debe presentar una densidad relativa mayor al 95% de la densidad teórica.



Entre los materiales con potenciales propiedades para ser utilizados como electrolitos en SOFCs, destacan los óxidos con estructura tipo fluorita, donde la incorporación de elementos aliovalentes genera vacancias de oxígeno que permiten el transporte de las especies iónicas. Entre ellos destacan los óxidos de cerio (CeO_2) y zirconio (ZrO_2)[2].

Proceso sol-gel

Los óxidos de cerio y zirconio pueden ser producidos mediante el proceso Sol-gel el cual es un método de síntesis que se basa en obtener redes de elementos inorgánicos a través de una reacción de hidrólisis y condensación, a partir de la hidrólisis de un alcóxido metálico se forma una dispersión en forma homogénea denominada "Sol", el cual posterior a un tratamiento térmico producirá un precipitado dando lugar a la formación de partículas uniformes.

Molienda mecánica de alta energía

Así también las partículas de ceria y zirconia pueden ser obtenidos por molienda mecánica, el cual es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta energía donde el polvo que se deposita en su interior se divide en finas partículas. Para conocer como el proceso va teniendo lugar dentro del molino es necesario determinar el tamaño de partícula del que se parte y el que se quiere obtener; así se puede clasificar el polvo extraído según su diámetro y su forma.

El proceso se basa en la relación que existe entre el tiempo de molienda y la reducción de tamaño de la partícula, donde a medida que se aumenta el tiempo de molienda el tamaño de la partícula se reduce.

Sinterización

Para la preparación del electrolito, éste podrá ser producido mediante el proceso de sinterización por arco eléctrico (SPS), el cual es una técnica de tratamiento térmico que hace posible la compactación de partículas en periodos cortos de tiempo, esto mediante descargas eléctricas entre las partículas de polvo, generadas con la aplicación de una corriente de plasma pulsada.

El SPS utiliza una presión uniaxial y un pulso de alta corriente. Dicho pulso de voltaje y corriente crea la chispa dando lugar al efecto Joule entre las partículas del material a sinterizar. Debido a la frecuencia de alto pulso, el calor se transfiere y dispersa a lo largo de toda la muestra, lo que resulta una rápida y completa distribución de calor y una densidad homogénea del material.

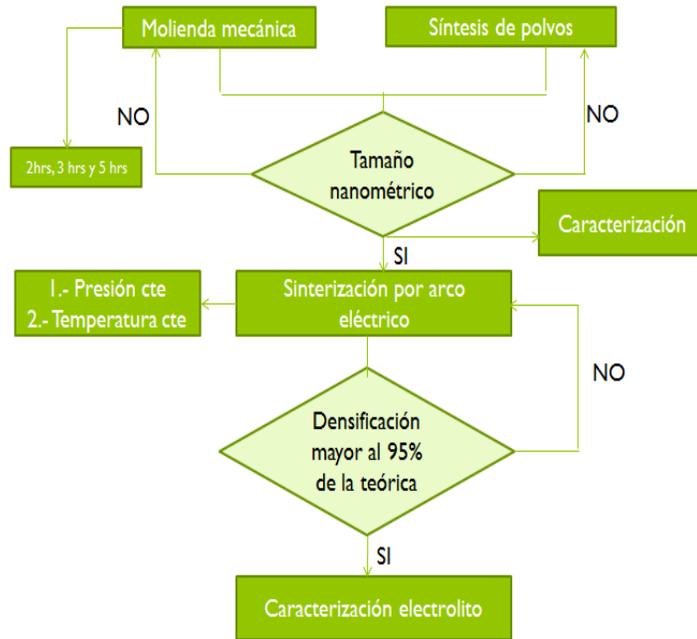
METODOLOGÍA

Para lograr los objetivos de la investigación, en cuanto a la experimentación se ha creado un diseño de experimentos general, así como uno del proceso de sinterización del electrolito. Con lo cual se pretende lograr un electrolito con porosidad arriba del 95% de la densidad teórica del material.



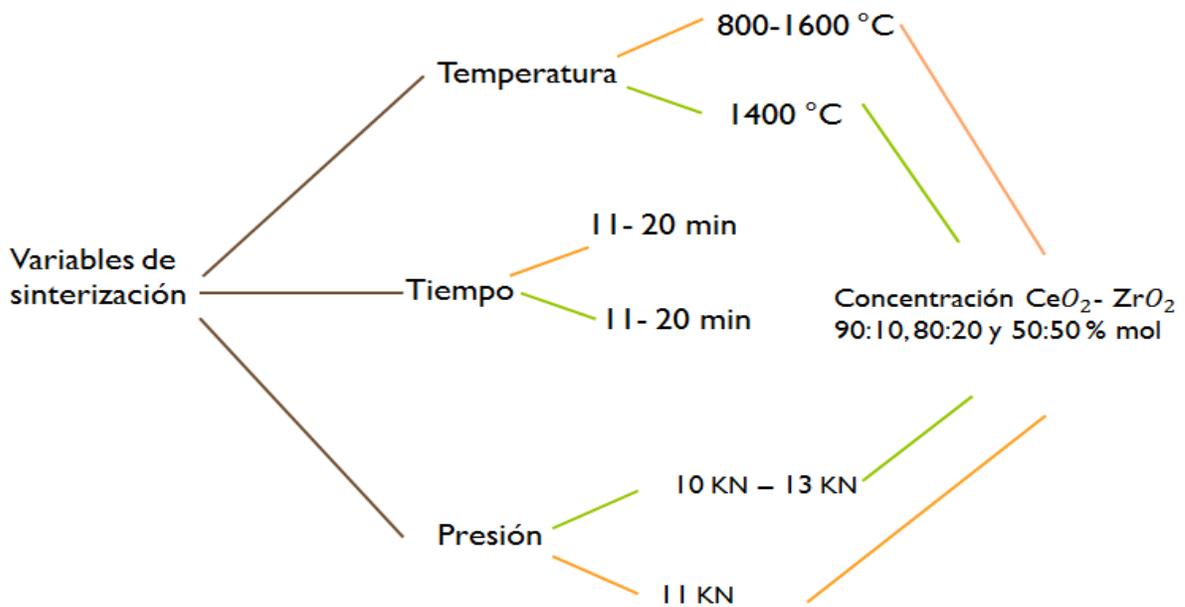


DISEÑO DE EXPERIMENTOS GENERAL



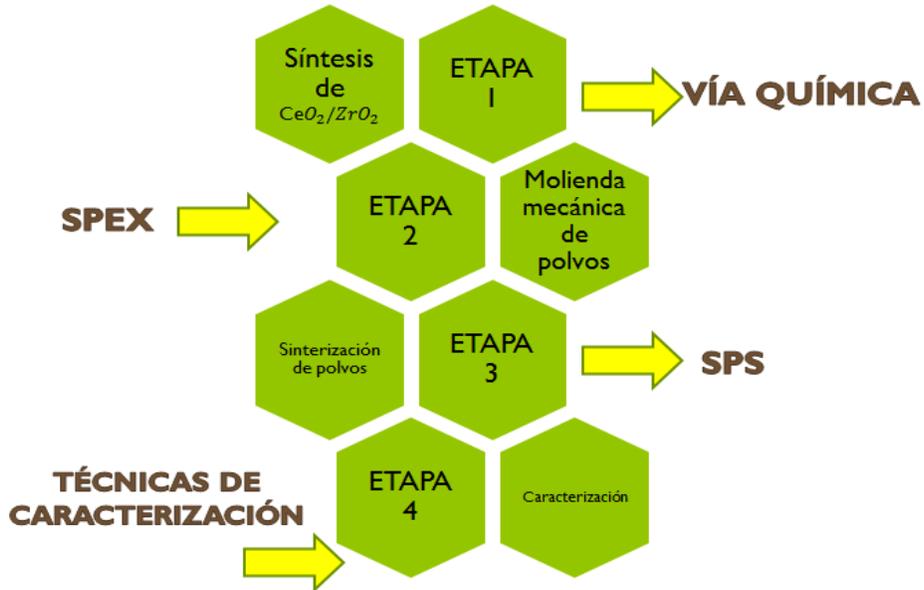
Por parte del sinterizado por Arco Eléctrico también se ha propuesto un diseño con respecto a los parámetros que se estarán controlando.

DISEÑO DE EXPERIMENTOS DEL SINTERIZADO





En general la experimentación desde la síntesis de los polvos de ceria y zirconia hasta la sinterización de los mismos se llevará a cabo en cuatro etapas las cuales se esquematizan a continuación.



RESULTADOS

Posteriormente al desarrollo experimental se realizó la caracterización por difracción de rayos X, obteniéndose los siguientes resultados.

En la figura 1a y 1b el difractograma está representando una fase cristalina cúbica, considerando que se está formando una solución sólida de los polvos sin y con secado con esta fase.

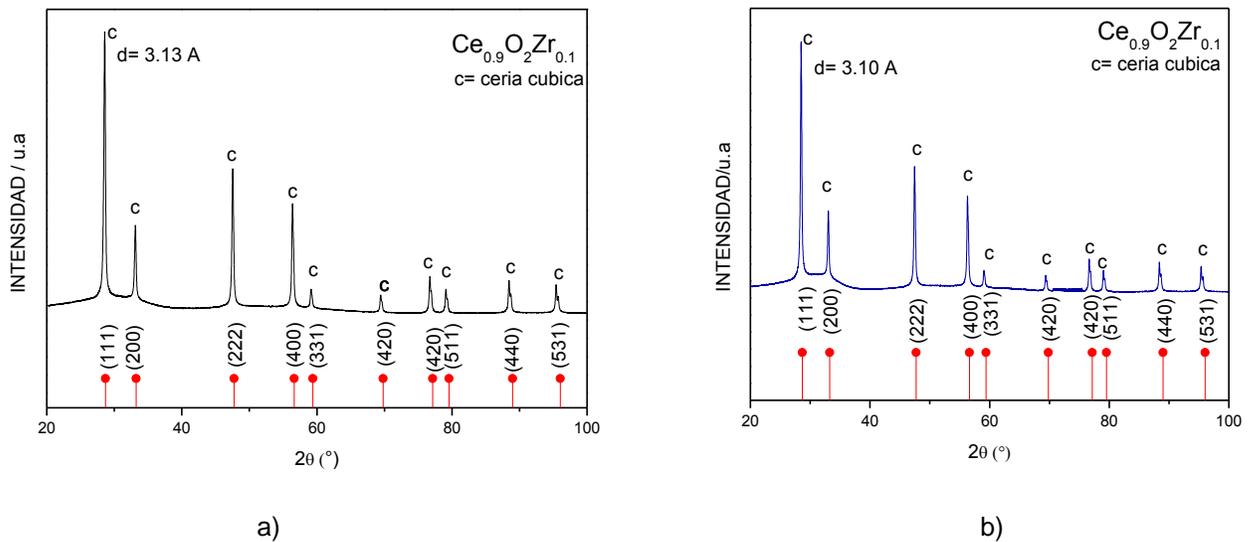
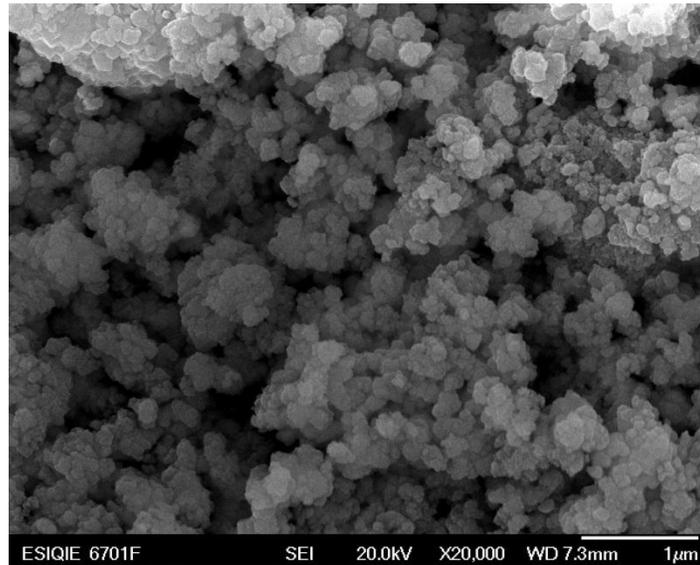


Fig. 1 Difractograma CeO_2/ZrO_2 90:10 mol a) sin secado b) con secado.



Por otra parte se realizó la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido en donde se aprecia que se están formando aglomerados de las partículas de ceria y zirconia.



CONCLUSIONES

- El obtener una solución sólida con fase cristalina cúbica es favorable ya que habrá mayor cantidad de vacancias de oxígeno, lo cual ayudará a que haya mejores conductividades iónicas y con ello mayor generación de energía eléctrica.
- La obtención de aglomerados puede afectar en la sinterización por arco eléctrico, ya que repercutirá en la densificación del electrolito.

REFERENCIAS

- ¹ F. Zhang, C-H Chen, J. C. Hanson, R. D. Robinson, I. P. Herman, S-W Chan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [3] 1028–1036 (2006).
- ² P. Fornasiero, A. Speghini, R. di Monte, M. Bettinelli, J. Kaspar, A. Bigotto, V. Sergo, M. Graziani, *Chem. Mater.* 16, 1938 (2004).
- ³ P. Durán, M. González, C. Moure, J. R. Jurado, C. Pascual, *J. Mater. Sci.* 25, 5001 (1990).



SÍNTESIS DE HEXAFERRITA DE ESTRONCIO ASISTIDA POR SPS (SPARK PLASMA SINTERING)

Ana María Bolarín-Miró¹, Claudia A. Cortés-Escobedo², Raúl Valenzuela-Monjarás³, Félix Sánchez-De Jesús¹

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42184, México, Tel. +527717172000 ext. 2280, *e-mail: abolarin@uaeh.edu.mx

²Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, D.F., 02250, México

³IIM de la Universidad Nacional Autónoma de México, 04510 México D.F., México

RESUMEN

Presentamos un estudio sobre la síntesis de hexaferrita de estroncio tipo M ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) activada mecánicamente mediante molienda de alta energía durante 5 h y asistida con Spark Plasma Sintering (SPS) a temperatura relativamente baja. Se estudió el efecto de la temperatura de SPS sobre la estructura cristalina y las propiedades magnéticas de los polvos obtenidos, empleando como precursores óxidos comerciales. Los resultados mostraron que la molienda reactiva asistida con SPS a 700 °C promovió la transformación completa a hexaferrita de estroncio. Mediante DRX se determinó que para lograr la transformación es necesaria la formación de una fase metaestable, que actúa como intermedio. La máxima magnetización obtenida fue de 67 emu/g a 18 kOe para muestras tratadas por SPS a 700 °C, con coercitividad muy baja de 3.7 kOe, muy inferior a la que presenta el mismo material pero asistido mediante tratamiento térmico a 700 °C, la cual es de 5.4 kOe.

ABSTRACT

We present a study about the synthesis of M-type strontium hexaferrite ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) mechanically activated by high-energy ball milling for 5 h, and assisted by Spark Plasma Sintering (SPS), at relative low temperatures (<700 °C). The influence of SPS temperature on crystal structure and magnetic properties of the obtained powder is studied. Commercial oxides were used as starting materials. It was found that mechanical milling assisted with SPS at 700 °C promotes the complete structural transformation to Sr-hexaferrite phase. XRD analysis reveals that the structural transformation needs the formation of a metastable structure between the hematite and hexaferrite. The maximum magnetization of 67 emu/g at 18 kOe and a very low coercivity of 3.7 kOe were obtained in mixtures of powders milled for 5 h and subsequently SPS at 700 °C, while for the same milled samples but treated by annealing at 700 °C, magnetization values slightly decrease about 8.3 emu/g but leads to a significant increase in coercive field reaching 5.4 kOe.

INTRODUCCIÓN

Las hexaferritas son materiales magnéticos permanentes o duros, los cuales han sido ampliamente empleados desde su descubrimiento en los años 1950's. A pesar de existir muchos otros, las hexaferritas, particularmente las de estroncio $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ se siguen sintetizando, debido a su excelente relación desempeño/costo (Pullar, 2012).

Las hexaferritas se pueden sintetizar por muchos métodos, siendo el convencional la calcinación a temperaturas superiores a 1300 °C, produciendo grandes tamaños de partícula (Kojima, 1982). Existen otros métodos que se han empleado exitosamente en la síntesis de este tipo de cerámicos avanzados como sol-gel (Dang, Trinh, Bui, Phan, & Huynh, 2012), coprecipitación (Jean, Nachbaur, Bran, & Breton, 2010) y microemulsion (Kojima, 1982) entre otros (Hessien, Rashad, Hassan, & El-Barawy, 2009).





La mecano-síntesis ha mostrado muy buenos resultados en la síntesis de este tipo de hexaferritas, logrando sintetizar $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ por esta técnica después de 30 h de molienda con un tratamiento térmico a 900 °C durante 2 h. Las ferritas obtenidas presentaban magnetizaciones de 58 emu/g y coercitividad de 3500 Oe a temperatura ambiente (Luo, 2012). El mismo proceso se aplicó para la síntesis de hexaferrita de bario (Sharma, Rocha, Medeiros, & Jr., 2007), consiguiendo una mejora en sus propiedades magnéticas. Lo anterior es asociado a la gran cantidad de defectos y energía interna generados por el proceso mecanoquímico (Tiwary, S.P.Narayan, & Pandey, 2008). Otros estudios similares se han llevado a cabo en los últimos años y en todos los casos las hexaferritas obtenidas por medio de una activación mecánica, presentaban coercitividades en el rango de 3100 - 5700 Oe y remanencias magnéticas del orden de 2350 G, superiores a las presentadas por los mismos materiales sintetizados por otros métodos (Pullar, 2012) (Sort, Nogués, Suriñach, Muñoz, & Baro, 2003). Lo anterior, comúnmente asociado con los tamaños de grano relativamente pequeños.

Adicionalmente, la técnica de SPS basada en la aplicación de un alto voltaje por periodos cortos de tiempo, permite disminuir las temperaturas de tratamiento, logrando mantener el tamaño de las partículas y cristal de los polvos molidos (L. Fernández-García, 2010). Se pretende que esa energía generada durante el tratamiento por SPS junto con la que poseen los polvos que han sido activados por molienda de alta energía, sea suficiente para sintetizar el material, a la vez que se consolidan los polvos.

A pesar de existir un gran número de estudios centrados en el tema, en todos los casos la activación mecánica se lleva a cabo empleando tiempos de molienda muy prolongados (>30 h), lo cual promueve la contaminación por hierro que afecta notablemente las propiedades magnéticas, como se demostrará en este trabajo. Adicionalmente, el tratamiento térmico posterior fomenta el crecimiento de los cristales, modificando sus propiedades magnéticas.

En este trabajo se demuestra que la activación mecánica durante sólo 5 h de molienda de una mezcla de óxidos comerciales (conteniendo hidróxidos y carbonatos), seguida de un tratamiento de sinterizado por arco eléctrico (SPS, spark plasma sintering) a una temperatura de 700 °C, induce la transformación completa en hexaferrita sin la contaminación por hierro. Las hexaferritas obtenidas poseen las propiedades magnéticas adecuadas para ser consideradas como un imán permanente y por lo tanto, son aplicadas en interesantes dispositivos tecnológicos.

METODOLOGÍA

Se utilizaron como polvos precursores mezclas estequiométricas de Fe_2O_3 (Sigma Aldrich, 99% de pureza) y SrO (Sigma Aldrich, 99.9% de pureza) para obtener la hexaferrita de estroncio, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$, los cuales se molieron en un molino de bolas de alta energía durante 5 h empleando una relación en peso 1:10 en atmósfera oxidante (aire). Las mezclas molidas (activadas mecánicamente) se sometieron a tratamiento térmico y tratamiento por SPS a temperaturas entre 500 y 700 °C. El sinterizado por arco eléctrico se llevó a cabo en un Dr. Sinter 5000 durante 15 min con una velocidad de calentamiento de 100 °C/min con una carga de 5 KN y un vacío de 6×10^{-2} Pa en una matriz cilíndrica de grafito de 10 mm.

La caracterización de la estructura cristalina de las muestras obtenidas, se realizó mediante difracción de rayos X utilizando un difractor Siemens D5000. La morfología fue estudiada utilizando un microscopio electrónico de barrido JEOL a 20 kV. Finalmente, las propiedades magnéticas, específicamente la magnetización de saturación y coercitividad, se



midieron con un magnetómetro de muestra vibrante Microsense V7 con un campo máximo aplicado de 18 kOe.

RESULTADOS

En la figura 1 se presentan los difractogramas correspondientes a mezclas activadas y tratadas térmicamente a temperaturas entre 500 °C y 700 °C durante 2 h. Tal como se puede observar, en la mezcla molida a la que no se ha aplicado tratamiento térmico, sólo se detectan los picos correspondientes al Fe_2O_3 (ICSD 22505, $R3cH$), debido a la inclusión de los átomos de Sr en la estructura de la hematita (Fe_2O_3).

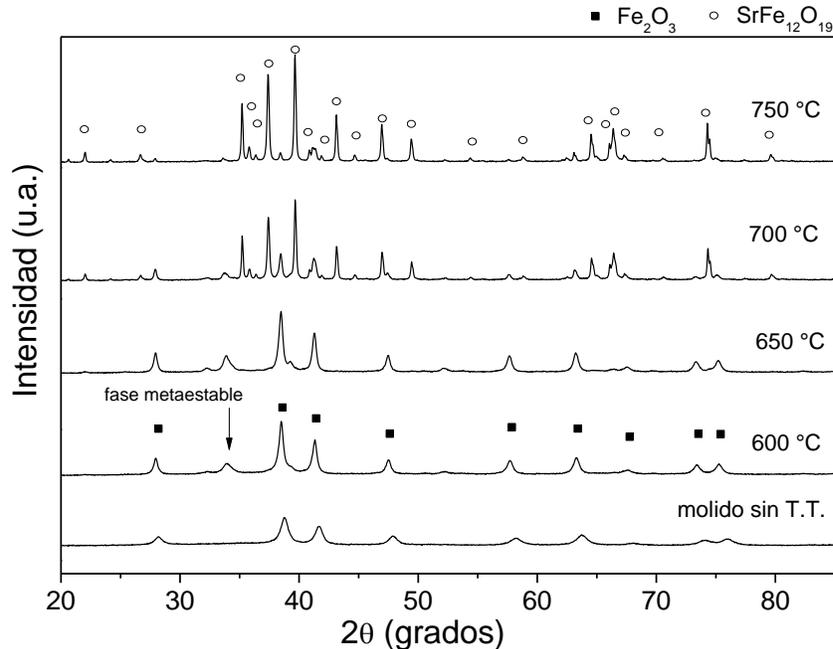


Figura 1. Difractogramas de mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SrO}$ molidos por 5 h y tratados térmicamente (recocido) a diferentes temperaturas, desde 600 °C hasta 750 °C.

El efecto del tratamiento a temperaturas superiores a 750 °C es evidente, tal como se aprecia en la figura 1, debido a que a esta temperatura se consigue la formación completa de la hexaferrita, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (ICSD 16158, $P63mmc$), iniciando dicha transformación a partir de 650 °C, temperatura a la cual se pueden distinguir los picos correspondientes a la hexaferrita. Adicionalmente se puede observar en la muestra tratada térmicamente a 600 °C la aparición de un pico a 33.98°, el cual no ha sido posible identificar en las bases de datos y se asocia a la formación de una fase metaestable que promueve la formación de la hexaferrita.

En la figura 2 se muestran los difractogramas correspondientes a mezclas activadas mecánicamente durante 5 h y tratadas mediante SPS a temperaturas entre 500 °C y 700 °C durante 5 minutos.



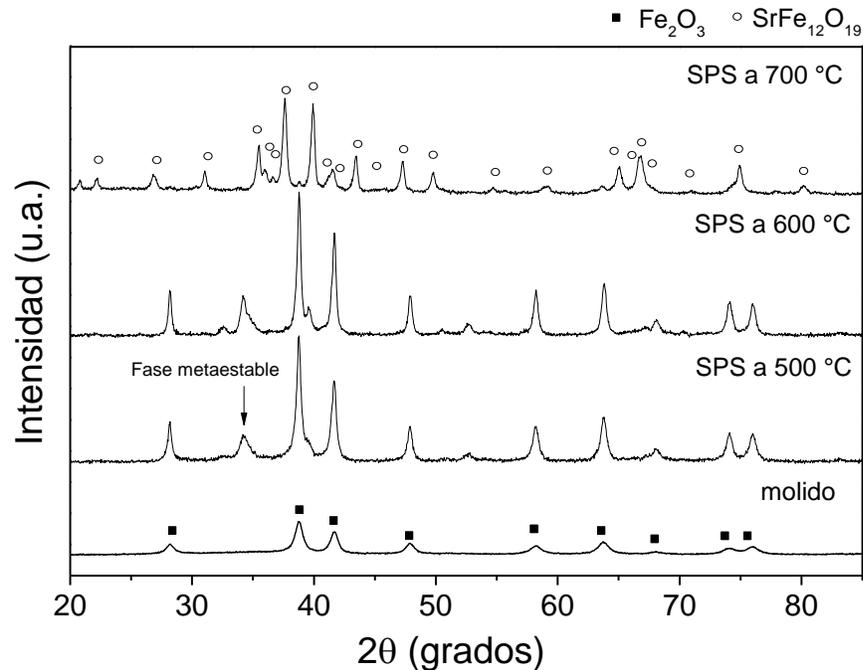


Figura 2. Difractogramas de mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SrO}$ molidos por 5 h y tratados mediante SPS a diferentes temperaturas, desde 500 hasta 700°C.

Tal como se puede observar en la figura 2, el tratamiento mediante SPS durante 5 min a temperatura de 700 °C logra la síntesis completa de la hexaferrita. A temperaturas inferiores a 700 °C se detecta la formación de una fase metaestable (pico intenso a 33.98°), comentada en párrafos anteriores, la cual se asocia a una estructura intermedia y metaestable necesaria para la síntesis de la hexaferrita, puesto que desaparece cuando la hexaferrita está completamente formada.

En la figura 3 se muestran los ciclos de histéresis de mezclas de óxidos precursores, activados mecánicamente durante 5 h y tratados mediante SPS a diferentes temperaturas, observando un comportamiento ferromagnético débil para los tratados a temperaturas inferiores a 700 °C y un comportamiento ferromagnético muy duro, para el que fue tratado mediante SPS a 700 °C.

Los resultados de magnetismo mostrados en la figura 3 corroboran las conclusiones extraídas del análisis de la estructura cristalina (figura 2), debido a que se confirma que para sintetizar completamente la hexaferrita es necesario aplicar SPS a temperatura superior a 700 °C, condiciones bajo las cuales se obtiene una hexaferrita ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) con una muy alta magnetización (67 emu/g) y un elevado campo coercitivo (3.7 kOe), valores ligeramente superiores a las que presenta la hexaferritas de estroncio sintetizada por otros métodos. Adicionalmente, el comportamiento de las mezclas tratadas por SPS a temperaturas inferiores muestran el comportamiento de un material ferromagnético, con un valor de magnetización muy bajo (~1 emu/g), asociado con el comportamiento magnético de los precursores, el Fe_2O_3 el cual presenta ferromagnetismo muy débil, ~ 0.8 emu/g a 18 kOe y el del SrO, el cual presenta diamagnetismo, por lo que se puede despreciar su efecto.

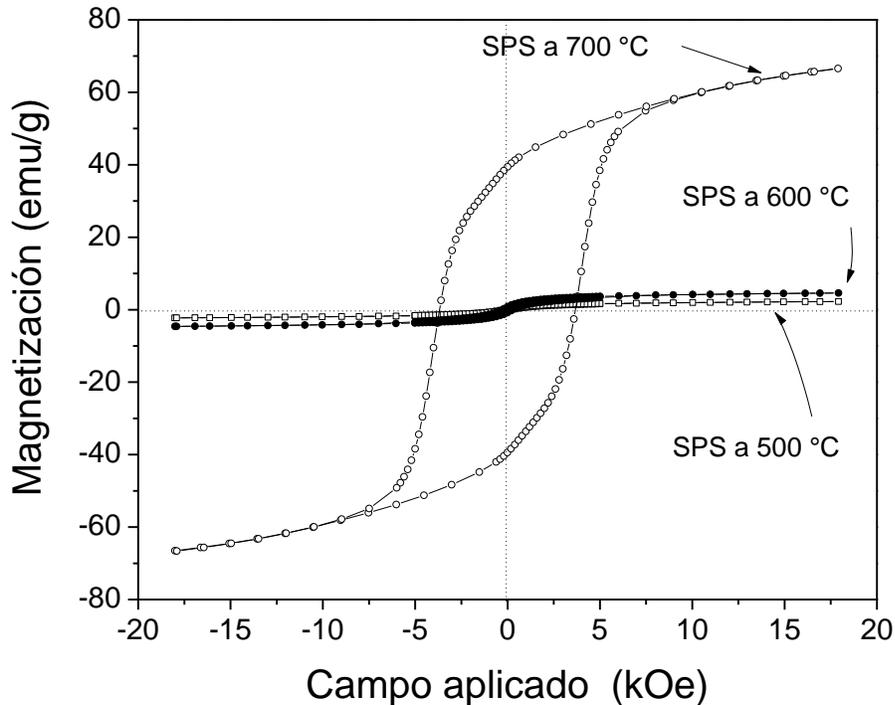


Figura 3. Ciclos de histéresis magnético de mezclas $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{SrO}$ molidos por 5 h y tratados mediante SPS a diferentes temperaturas, desde 500 hasta 700°C.

Finalmente, en la figura 4 se muestran, a modo de comparación, los ciclos de histéresis magnética de las mezclas molidas (activadas mecánicamente durante 5 h) y tratadas posteriormente mediante (a) recocido a 700 °C y (b) SPS a 700 °C, con la finalidad de determinar el efecto del tipo de tratamiento térmico sobre sus propiedades magnéticas.

Tal como se observa en los ciclos de histéresis de la figura 4, la magnetización de la muestra tratada con SPS es mayor a la tratada mediante tratamiento térmico convencional, con una diferencia de 8.3 emu/g. Esta diferencia es posible que sea generada por la presencia de hematita en ésta última muestra, el cual no ha reaccionado completamente para formar la hexaferrita, mientras que en la muestra sintetizada mediante SPS, no está presente y por lo tanto no afecta.

Así como la magnetización de saturación queda determinada únicamente por el material magnético estudiado, parámetros tales como la remanencia y el campo coercitivo dependen, no sólo dependen del material, sino también de su microestructura, tamaño de grano, presencia de defectos, y de su relación con los dominios magnéticos. En el caso estudiado, mostrado en la figura 4, se aprecia una disminución del campo coercitivo cuando se emplea el tratamiento por arco eléctrico (SPS), contrario a lo que se esperaba, ya que la coercitividad es una propiedad inversamente proporcional al tamaño de cristal y cuando se emplea SPS como técnica de síntesis, ésta logra mantener el tamaño de grano inicial, pequeño. Mientras que el tratamiento térmico tradicional tendría que promover el crecimiento de cristal por fenómenos de difusión en estado sólido. Sin embargo, cuando se utiliza sinterizado por arco eléctrico de los polvos molidos mecánicamente, se cuenta con energía superficial almacenada, que se suma a la energía aplicada por el sinterizado y se lleva a



cabo la reacción de cambio de fase, lo que podría causar un crecimiento de cristal con respecto al inicial, que justifica el comportamiento observado.

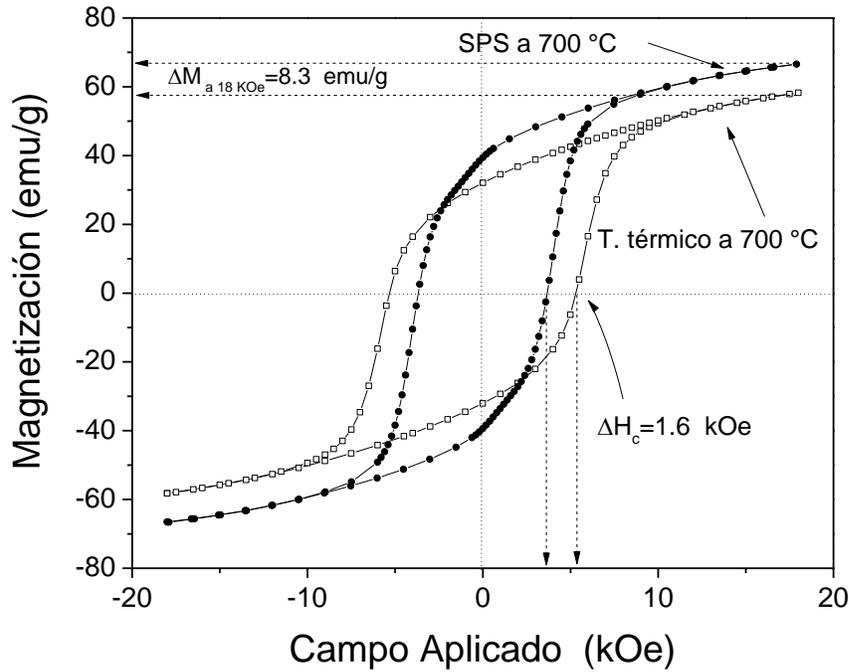


Figura 4. Ciclos de histéresis magnético de mezclas Fe₂O₃+SrO molidos por 5 h y tratados mediante (a) recocido a 700 °C y (b) SPS a 700 °C.

CONCLUSIONES

La activación mecánica de mezcla estequiométrica de óxidos comerciales durante sólo 5 h de molienda, seguida de un tratamiento de SPS (Spark Plasma Sintering) a una temperatura de 700 °C, induce la transformación completa en hexaferrita sin la contaminación por hierro y con mejores propiedades magnéticas ($M_s=67$ emu/g y $H_c=5.3$ kOe), las cuales son adecuadas aplicaciones en dispositivos tecnológicos. Si la síntesis se hace mediante tratamiento térmico a 700 °C durante 2 h, se obtienen hexaferritas con campos coercitivos más bajos, 3.7 kOe debido a los mecanismos de cambio de fase y la energía suministrada por el sinterizado y menores magnetizaciones, 68 emu/g, como consecuencia de la presencia de hematita (Fe₂O₃) sin reaccionar.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo de los proyectos del CONACyT Ciencia Básica clave no. CB-130413 y ANR (France)-CONACyT (México) clave No. 139292.



BIBLIOGRAFÍA

- Dang, T., Trinh, V., Bui, D., Phan, M., & Huynh, D. (2012). Sol-gel hydrothermal synthesis of strontium hexaferrite and the relation between their crystal structure and high coercivity properties. . *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 025015-025021.
- Hessien, M., Rashad, M., Hassan, M., & El-Barawy, K. (2009). Synthesis and magnetic properties of strontium hexaferrite from celestite ore. *J. Alloys and Comp.*, 476, 373-378.
- Jean, M., Nachbaur, V., Bran, J., & Breton, J.-M. L. (2010). Synthesis and characterization of SrFe₁₂O₁₉ powder obtained by hydrothermal process. *J. Alloys Comp.*, 496, 306-312.
- Kojima, H. (1982). *Handbook of Ferromagnetic Materials*, vol. 3,. North-Holland, Amsterdam : E.P. Wohlfarth.
- L. Fernández-García, M. S. (2010). Low temperature spark plasma sintering of YIG powders. *J. Alloys Compd.*, 502, 132–135.
- Luo, J. H. (2012). Preparation of Strontium Ferrite Powders by Mechanochemical Process. *Applied Mechanics and Materials*, 110, 1736-1740.
- Pullar, R. C. (2012). Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress Mat. Sci.*, 57, 1191-1334.
- Sharma, P., Rocha, R., Medeiros, S., & Jr., A. P. (2007). Structural and magnetic studies on barium hexaferrite prepared by mechanical alloying an conventional route. *J. Alloys Compd.*, 443, 37-43.
- Sort, J., Nogués, J., Suriñach, S., Muñoz, J., & Baro, M. (2003). Coercivity enhancement in ball-milled and heat-treated Sr ferrite with iron sulphide. *J. Metastable Nanocrystalline Mat.*, 15, 599-604.
- Tiwary, R., S.P.Narayan, & Pandey, O. (2008). Preparation of strontium hexaferrite magnets from celestite and blue dust by mechanochemical route. *J. Mining Metall.*, 44B, 91-100.





ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE SUSPENSIONES DE NANOPARTÍCULAS EN SOLUCIONES DE QUITOSÁN PARA LA SINTESIS DE MEMBRANAS MAGNÉTICAS

K. Hernández Ruíz¹, C.A. Cortés Escobedo¹, A. L. Vázquez Díaz¹, A.M. Bolarín² y F. Sánchez De Jesús²

¹Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, México, D. F.

²Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo – AACTyM, Pachuca, Hidalgo.

RESUMEN

Una matriz de polímero a base de nanocompuestos se ha convertido en un área importante de investigación debido a su potencial aplicación en diversas áreas. Muchos intentos se han hecho para mejorar la biocompatibilidad y la actividad de quitosán por modificación estructural por la fabricación de nanocompuestos con nanopartículas de óxido de metal como magnetita [1]. Además, la magnetita (Fe_3O_4) ha sido ampliamente utilizada como material magnético debido a sus excelentes propiedades magnéticas, la estabilidad química y su biocompatibilidad [2].

Se prepararon suspensiones coloidales con quitosán y nanopartículas de magnetita, manteniendo la cantidad de quitosán en 15 ml fijo y variando la cantidad de nanopartículas para cada muestra de la siguiente manera: 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g. Antes de mezclar con el quitosán, las nanopartículas fueron caracterizadas para determinar su potencial Z. Después de la obtención de las membranas, éstas se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM), con transformada de Fourier infrarroja (FTIR) y magnetómetro de muestra vibrante (VSM). Para la evaluación de las suspensiones de nanopartículas se utilizó un reómetro para medir el comportamiento de la viscosidad de las suspensiones contra el tiempo.

ABSTRACT

Polymer matrix based nanocomposites has become a prominent area research due to their potential application in several areas. Many attempts have been made to improve the biocompatibility and activity of chitosan by structural modification by fabrication of nanocomposites with metal oxide nanoparticles like magnetite [1]. In addition, magnetite (Fe_3O_4) has been widely used as magnetic material due to their excellent magnetic properties, chemical stability and biocompatibility [2].

Colloidal suspensions with chitosan and nanoparticles magnetite were prepared, keeping the amount of chitosan in 15 ml fixed and varying the amount of nanoparticles for each sample as follows: 0.01 g, 0.02 g, 0.03 g, 0.04 g. Before mixing with the chitosan, nanoparticles were characterized for determine their potential z. After obtaining these membranes, these were characterized by scanning electron microscopy (SEM), with transformada Fourier Infrared Spectroscopy (FTIR) and vibrating sample magnetometer (VSM). For evaluation of the suspensions of nanoparticles was used rheometer to measure the viscosity behavior of the suspensions against time.

INTRODUCCIÓN

En la última década, el enfoque de la investigación científica sobre nanopartículas magnéticas aumentó significativamente, debido a sus diversas aplicaciones, desde el industrial (sello fluido magnético, sensores de fluidos magnéticos, etc.) hasta el campo de la biomedicina (imágenes por resonancia magnética (MRI), hipertermia, administración de fármacos, etc). La principal propiedad de estas partículas magnéticas es su magnetización; que las hace adecuadas para su uso en direcciones diferentes [1].





Otra de sus principales aplicaciones, es la absorción de metales en agua, misma que se ha estado haciendo más popular; no obstante, aún se considera como un método nuevo y por lo tanto, todavía no se utiliza en grandes volúmenes.

Las partículas magnéticas se han utilizado en una variedad de aplicaciones biomédicas, tales como el aislamiento de ADN, separación de células, hipertermia magnética, agentes de contraste de resonancia magnética, y la administración de fármacos. Los componentes magnéticos utilizados en estas aplicaciones son los óxidos de hierro, debido a su química estabilidad y biocompatibilidad.

Dentro de las investigaciones que se están realizando actualmente, es preponderante la afinidad por los investigadores por la síntesis de nanopartículas magnéticas encapsuladas por polímeros. Sin embargo, se tienen muy pocos reportes de la obtención de membranas o películas con características magnéticas, mismas que podrían ser usadas en los campos ya mencionados, fungiendo como una alternativa más, en áreas como la biomedicina y tratamiento de aguas [2].

Con el desarrollo de éste trabajo, se busca obtener el preámbulo para sintetizar y caracterizar una membrana compuesta de quitosán con nanopartículas magnéticas de magnetita.

El polímero que se ha escogido para realizar las suspensiones de las nanopartículas de magnetita es el quitosán, debido a que posee características como biocompatibilidad y biodegradabilidad.

Por otro lado se evaluarán diversas partículas magnéticas con el fin de determinar cuál de ellas se adecúa mejor a la matriz polimérica que se ha propuesto.

El objetivo de este estudio, es evaluar la dispersión de las nanopartículas en la solución de quitosán, para posteriormente utilizar la suspensión más dispersa para fabricar membranas de quitosán funcionalizadas con partículas magnéticas.

METODOLOGÍA

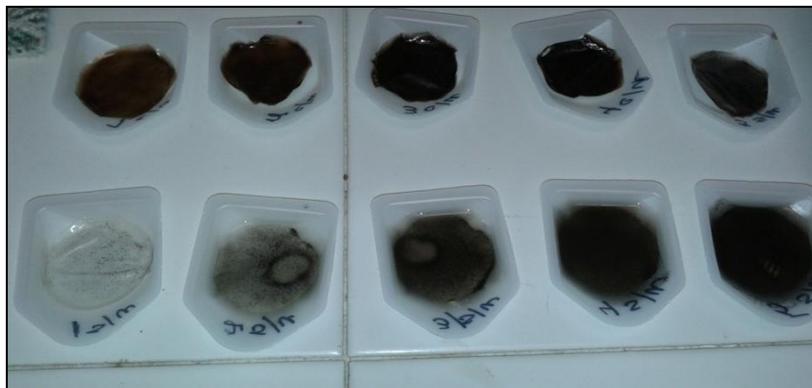


Figura 1. Comparación de las muestras en baño de ultrasonidos.



La figura 1, exhibe las diferentes muestras preparadas, la fila superior son muestras que fueron sometidas a un baño de ultrasonido, mientras que la fila inferior son muestras que no fueron sometidas al baño. Es de destacar que si la muestra se somete a un baño de ultrasonido, esto mejora la dispersión de las nanopartículas, sin embargo, si no se somete a este tratamiento, las aglomeraciones en la solución son notables. Se muestra claramente que existe una mayor uniformidad en las muestras de la fila de arriba.

También se realizó un estudio de la reometría de las soluciones de quitosán, mostrándose que la viscosidad de éstas, no aumentan de manera lineal cuando se aumenta la concentración de quitosán, cuando se disuelve con ácido acético.

El análisis de las propiedades magnéticas de las nanopartículas, se llevó a cabo utilizando un magnetómetro Microsense Modelo EV7. El nanopolvo era 637.106 Aldrich, hierro (II, III), óxido de nanopulvos, <tamaño de partícula 50 nm (TEM), $\geq 98\%$ traza metales base.



Figura 2. Magnetómetro VSM.



Figura 3. El análisis de la reología de las soluciones de quitosán con, y sin nanopartículas, se realizó con un reómetro modelo Rheolab QC, marca Anton Paar.



ANÁLISIS Y RESULTADOS

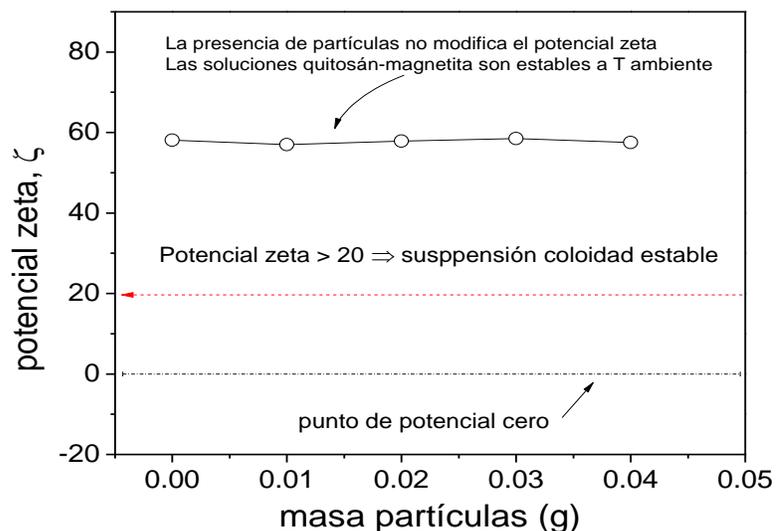


Figura 4. Potencial Z de las muestras obtenidas.

Los análisis mediante potencial zeta permitieron concluir que el pH generado por la solución de ácido acético del quitosán, permiten mantener en suspensión las partículas de magnetita, sin necesidad de usar un agente dispersante. La cantidad de partículas suspendidas no afecta a la medición.

En la figura 5, se muestra la curva de histéresis de la magnetita, el cual es un material magnético blando que presenta curvas de histéresis de apariencia estrecha, este tipo de materiales son fácilmente imanables y desimanables con bajos campos coercitivos y alta saturación. Se observa que el material tiene un comportamiento típico de un superparamagnético, es decir con cero coercitividad. La magnetización de saturación para la magnetita fue de 70 emu/g.

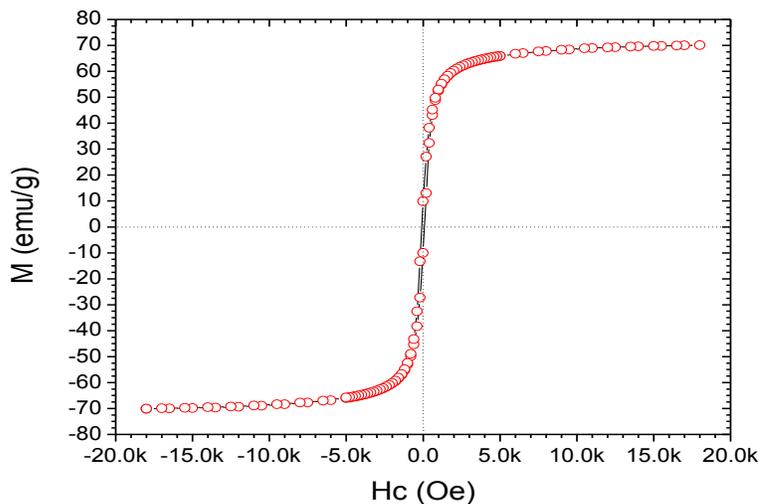


Figura 5. Ciclo de histéresis de la magnetita a temperatura ambiente.



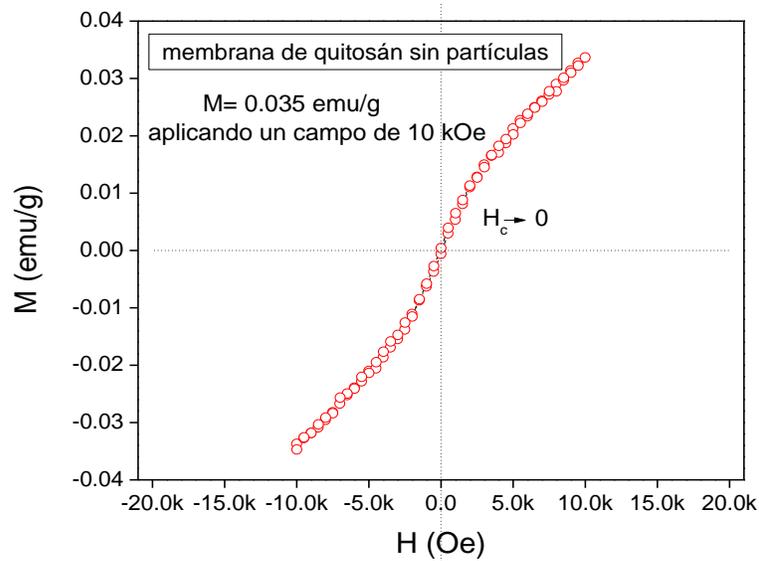


Figura 6.- Curva de histéresis de una membrana de quitosán puro.

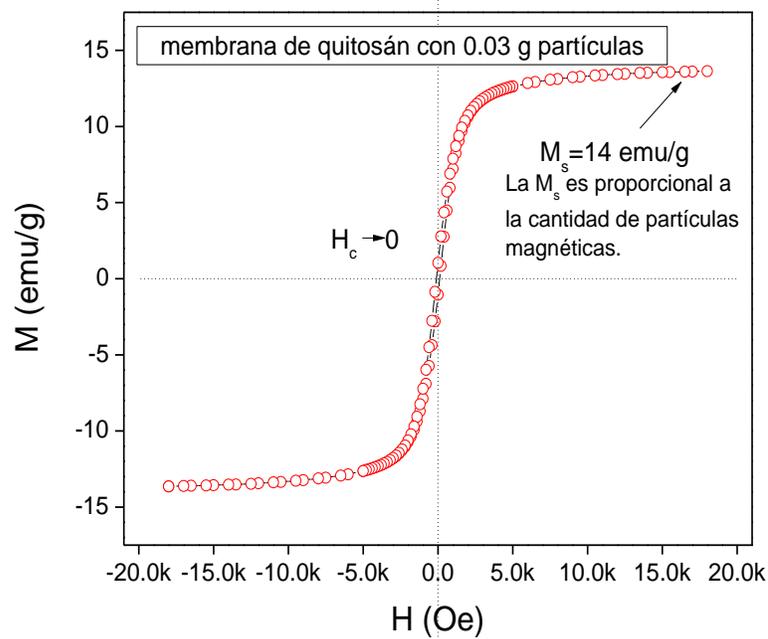


Figura 7.- Curva de histéresis de una membrana de quitosán con nanopartículas de magnetita.

El ciclo de histéresis magnético de la membrana de quitosán (figura 6) muestra un material paramagnético. La incorporación de partículas de magnetita transforma a la membrana en un material ferromagnético (figura 7). La magnetización es proporcional a la cantidad de magnetita incorporada en la membrana compuesta.

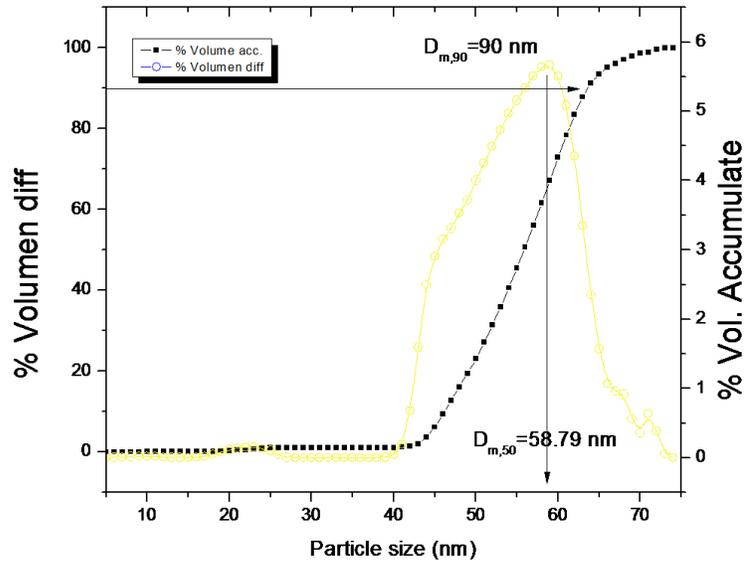


Figura 8. Distribución de tamaño de partícula de la magnetita.

Para determinar el tamaño de partícula del material magnético, se obtuvo la gráfica que se muestra en la figura 8, donde se determina que el material usado se encuentra en un rango de tamaño que le da la propiedad de ser un material nanométrico.

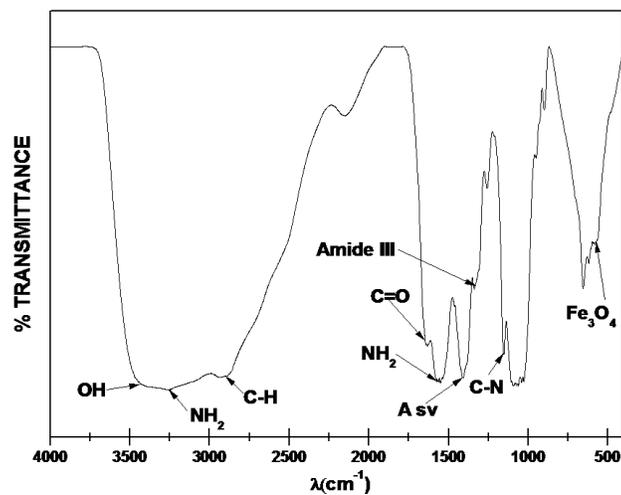


Figura 9. Espectroscopia IR de las muestras de quitosán-magnetita.

En el estudio de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, arrojó la gráfica que aquí se presenta, en donde se observan los picos característicos del quitosán, así como de la magnetita. Con ello se puede asimilar que el quitosán está encapsulando a las



partículas de magnetita, ya que los picos de cada uno de los dos compuestos se encuentran bien definidos.

También se realizó un estudio de la morfología del nanocompuesto, haciendo uso de imágenes de microscopía, como se muestra en la figura 10.

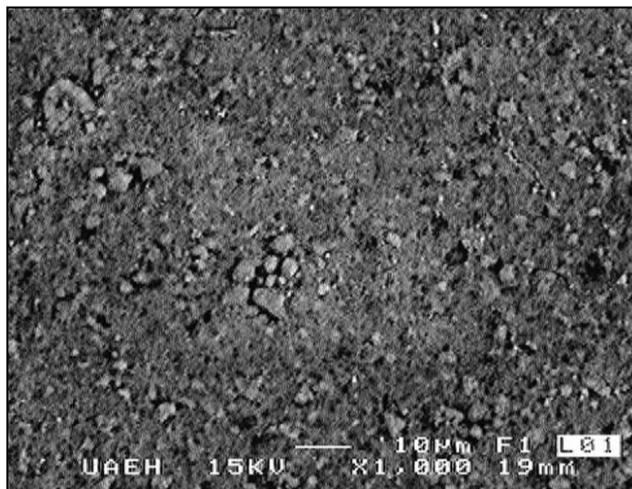


Figura 10. Caracterización de las membranas con nanopartículas magnéticas a 1000 aumentos.

A continuación se muestra una gráfica de viscosidad vs tiempo de una suspensión coloidal de quitosán con nanopartículas magnéticas. La solución de quitosán se encuentra al 1% en peso. Como se puede apreciar, el adicionar a la solución de quitosán las nanopartículas, la viscosidad desciende.

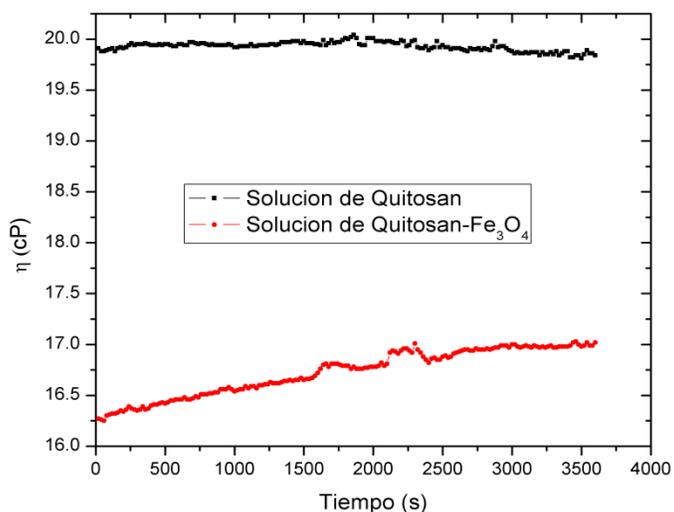


Figura 11. Caracterización de la reología de soluciones de quitosán puro y con partículas magnéticas, concentración de 1g de quitosán en 100 ml de ácido acético.



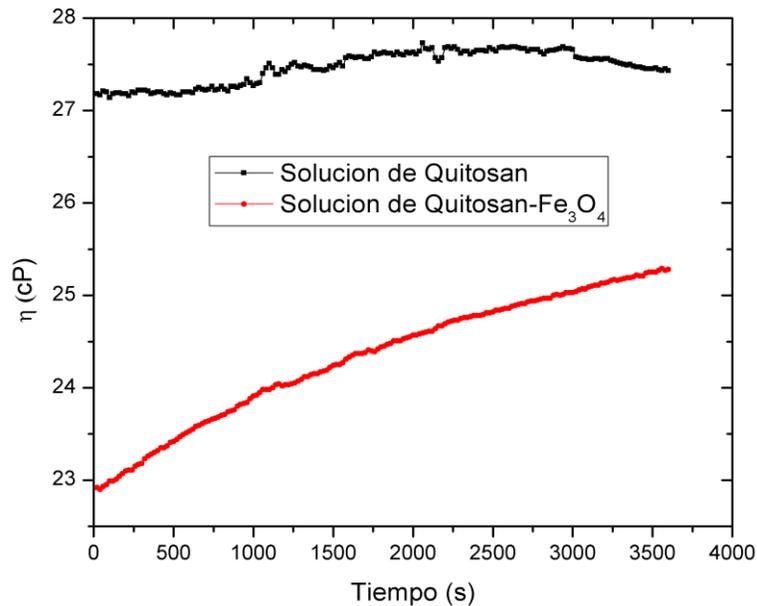


Figura 12. Caracterización de la reología de soluciones de quitosán puro y con partículas magnéticas, concentración de 2 g de quitosán en 100 ml de ácido acético.

CONCLUSIONES

- El uso del baño de ultrasonico mejora en gran medida la dispersión de nanopartículas en la solución de quitosán.
- El potencial Z no varía significativamente entre las diferentes concentraciones de magnetita, sin embargo continúa presentando un valor positivo de Z, lo que indica que las nanopartículas se encuentran dispersas.
- La saturación magnética es proporcional a la cantidad de nanopartículas incorporadas a la membrana compuesta.
- Las muestras presentan propiedades magnéticas características de un material superparamagnético.

La concentración de quitosán es una variable que afecta directamente la estabilidad de las partículas.

REFERENCIAS

- [1] G. Dodi, D. Hritcu, G. Lisa, M. I. Popa. *Chemical Eng. J.* 203 (2012) 130–141.
- [2] L. E. Udrea, D. Hritcu, M. I. Popa, O. Rotariu. *J. Magn. Mat.* 323 (2011) 7–13.
- [3] Gui-yin Li, Yu-ren Jiang, Ke-long Huang, Ping Ding, Jie Chen. *J. Alloys Comp.* 466 (2008) 451–456.



- [4] Roger Elliott. The story of magnetism. *PhysicaA* 2007; 384: 44–52.
- [5] J.M.D. Coey. Magnetism in future. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2001; 226-230: 2107-2112.
- [6] Mazo-Zuluaga Johan. Una mirada al estudio y las aplicaciones tecnológicas y biomédicas de la magnetita. *Revista EIA* 2011;16: 207-223.
- [7] Durdureanu-Angheluta, A. Dascalu, A. Fifere, A. Coroaba, L. Pricop, H. Chiriac, V. Tura, M. Pinteala, B.C. Simionescu. Progress in the synthesis and characterization of magnetite nanoparticles with amino groups on the surface. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2012; 324: 1679-1689.
- [8] M.E. Compeán-Jasso, Facundo Ruiz, J.R. Martínez, A. Herrera-Gómez. Magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized by forced hydrolysis. *Materials Letters* 2008; 62: 4248-4250.
- [9] Jing Xu, Haibin Yang, Wuyou Fu, Kai Du, Yongming Sui, Jiuju Chen, Yi Zeng, Minghui Li, GuangtianZou. Preparation and magnetic properties of magnetite nanoparticles by sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2007; 309: 307-311.
- [10] Seung-Jun Lee, Jong-RyulJeong, Sung-Chul Shin, Jin-Chul Kim, Young-Hwan Chang, Yong-Min Chang, Jong-DukKim .Nanoparticles of magnetic ferric oxides encapsulated with poly(D,L latide-co-glycolide) and their applications to magnetic resonance imaging contrast agent. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2004; 272–276: 2432-2433.
- [11] M. Dash, F. Chiellini, R.M. Ottenbrite, E. Chiellini. Chitosan—A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science* 2011; 36: 981–1014.
- [12] Juana M. Eloisa Becerra-Jiménez, Blanca Valdivia-Urdiales, Cristóbal N. Aguilar, José L. Martínez-Hernández, Juan C. Contreras-Esquivel, Cruz A. Cuellar Lozano. Quitosánfúngico: fuentes y propiedades. *Revista Científica de la Universidad Autónoma de Coahuila* 2011; 3: 24-32.
- [13] Florence Croisier, Christine Jérôme. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal* 2013; 49: 780-92.
- [14] V.R. Sinha, A.K. Singla, S. Wadhawan, R. Kaushik, R. Kumria, K. Bansal, S. Dhawan. Chitosan microspheres as a potential carrier for drugs. *International Journal of Pharmaceutics* 2004; 274: 1-33



SÍNTESIS SELECTIVA DE SEMICONDUCTORES ORGÁNICOS DE TIPO IMINA MEDIANTE MOLIENDA MECÁNICA

Armando Irvin Martínez Pérez¹, Rosa Ángeles Vázquez García¹, J. Coreño Alonso¹, Oscar Coreño Alonso², José Gabriel Luna Barcenás³ y Beatriz Romero⁴

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Colonia Carboneras, C. P. 42184, Mineral de la Reforma, México. rosaangelesv@hotmail.com

²Depto. Ing. Civil, Universidad de Guanajuato, Juárez 77 C. P. 36000.

³Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P. N. Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, C. P. 76230, Querétaro, México.

⁴Universidad Rey Juan Carlos, Calle tulipán s/n 28933, Móstoles, Madrid, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se implementó un nuevo método de síntesis de dos oligómeros conjugados de tipo imina, denominado mecanoquímica, este método procede a temperatura ambiente, con ausencia de disolventes y catalizadores. Este método comparado con el método de síntesis convencional de policondensación, tiene grandes ventajas como la formación selectiva de productos en este caso los pentámeros OIC1MS y OIC2MS, derivados del 2,5-bisocetiloxitereftaldehído y las diaminas fenilendiamina y fluorenodiamina respectivamente.

ABSTRACT

The aim of this study was to implement a new method of synthesis of five conjugated oligoimines, from mechanochemical process at room temperature in the absence of solvent and catalyst. This process compared to the conventional synthesis of polycondensation has great advantages as selective products of reaction. In this case OIC1MS y OIC2MS, derivated of 2,5-bisocetylxyterephthaldehyde and phenylendiamine or fluorenediamine respectively.

INTRODUCCIÓN

Las poliiiminas son también conocidas como polímeros bases Schiff. Las poliiiminas son generalmente sintetizadas por reacciones de policondensación tradicional [1], sin embargo existen otras rutas de síntesis como irradiación de microondas [2] por deposición de vapor [3], otro método alternative es la mecanoquímica, este método resulta atractivo debido a sus condiciones solvent-free, en este método los reactivos son puestos a reaccionar mediante molienda con balines en contenedores de acero, la mezcla se pone a moler en un molino de alta energía, la fuerza de la molienda ocasiona que se forme una mezcla amorfa de tamaño de partícula nanométrica que facilita que se lleve a cabo una reacción química [4].

METODOLOGÍA

Todos los reactivos para la síntesis fueron grado reactivo y se utilizaron directamente de su empaque. Para la caracterización química de las oligofenilimininas conjugadas sintetizadas se utilizó la técnica de espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón y carbono (RMN ¹H y ¹³C), el equipo utilizado fue de la marca Varian 400 MHz y se usó cloroformo deuterado (CDCl₃) como disolvente, se tomó como referencia interna el tetrametilsilano (TMS) δ (0.0 ppm). Otra técnica empleada para la caracterización química fue la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), el equipo utilizado fue un espectrofotómetro Perkin-Elmer Spectrum GX. La espectroscopia Raman también fue





utilizada, se utilizó un equipo Perkin-Elmer Raman FT-NIR. El análisis elemental se llevó a cabo en un equipo Perkin-Elmer Series II CHNS/O Analyzer 2400.

Síntesis convencional

En un matraz redondo de 2 bocas se agregó una solución de 1 equivalente de dialdehído en 20 mL de tolueno, se agitó y calentó hasta llegar a una temperatura de 60°C, al alcanzar esta temperatura se le agregó lentamente una solución de 2 equivalentes de la diamina disuelta en 20 mL de tolueno. La mezcla se dejó en agitación bajo atmósfera de nitrógeno y a reflujo por 24 horas. Al término de la reacción el producto se precipitó en hexano y se filtró.

OIC1

FT-IR (KBr) [cm⁻¹]:v(NH₂) 3318, 3204; v(C-H, Ar) 3028; v(C-H, alifáticos) 2927, 2856; v(C=N) 1611; v(C=C) 1584, 1509.

Raman [cm⁻¹]: (C=C) 1555; (C=N) 1579.

¹H RMN (CDCl₃), δ (ppm): 9.03-8.93 (a, 4H, HC=N), 7.82-6.50 (m, 16H, Ar), 4.20-4.07 (m, 8H, CH₂α-O), 3.71 (a, 4H, NH₂), 1.90-1.20 (a, 48H, CH₂), 0.93-0.83 (a, 12H, CH₃).

¹³C RMN (CDCl₃), δ (ppm): 153.17 y 152.54 (C=N), 145.13 (Ar), 143.55 (Ar), 128.23 (Ar), 122.61 (Ar), 122.07 (Ar), 116.7 (Ar), 115.5 (Ar), 110.18 (Ar), 69.15 (CH₂α-O), 31.8 (CH₂, β), 29.26 (CH₂, □), 26.15 (CH₂), 22.67 (CH₂), 14.12 (CH₃).

Análisis Elemental: Calculado % C= 75.75, % H= 8.83, % N= 9.82. Experimental. % C= 75.71, % H= 8.95, % N= 9.65.

Temperatura de degradación: 138°C.

OIC2

FT-IR (KBr) [cm⁻¹]:v (NH₂) 3458, 3335; v (C-H, Ar) 3007; v (C-H, alifáticos) 2926, 2854; v (C=N) 1616; v (C=C) 1596, 1491.

Raman [cm⁻¹]: (C=C) 1557; (C=N) 1585.

¹H RMN (CDCl₃), δ(ppm): 9.16-9.0 (a, 4H, HC=N), 7.88-6.63 (m, 22H, Ar), 4.2-4.08 (m, 3H, Heterociclos), 4.02-3.53 (a, 4H, NH₂), 3.87-3.84 (m, 8H, CH₂α-O), 1.9-1.75 (a, 8H, CH₂□), 1.56-1.43 (a, 8H, CH₂□), 1.43-1 (a, 24H, CH₂), 1.56-1.0 (a, 8H, CH₂), 0.92-0.76 (a, 12H, CH₃).

Análisis Elemental: Calculado % C= 80.52, % H= 8.08, % N= 6.48. Experimental. % C= 79.66, % H= 7.92, % N= 6.32.

Temperatura de degradación: 179°C.

Mecanoquímica

Se agregó 1 equivalente de dialdehído y 2.5 equivalentes de diamina en un contenedor de acero inoxidable conteniendo 6 bolas de acero inoxidable de 1 cm de diámetro, la molienda se efectuó en un tiempo de 90 minutos empleando un molino de alta energía Spex 8000D. Al terminar el proceso de mecanoquímica se extrajo el compuesto lavando el interior del





contenedor y las bolas con 100 mL de diclorometano, posteriormente se filtró por gravedad con sulfato de sodio anhidro para retener el hierro desprendido del interior del contenedor por la fricción con las bolas. Se extrajo el diclorometano hasta dejar una mínima cantidad para precipitar en hexano y se filtró, obteniendo un sólido, en todos los casos.

OIC1MS

FT-IR (KBr) [cm⁻¹]:v(-NH₂) 3316, 3204; v(C-H, aromáticos) 3028; v(C-H, alifáticos) 2926, 2855; v(C=N) 1610; v(C=C), 1583, 1509.

Raman [cm⁻¹]: (C=C) 1555; (C=N) 1578.

¹H RMN (CHCl₃-d), δ(ppm): 9.03-8.89 (a, 4H, HC=N), 7.84-6.50 (m, 16H, Ar), 4.25-4.00 (t, 8H, CH₂α-O), 3.67 (a, 4H, NH₂), 1.92-1.08 (a, 48H, -CH₂), 0.98-0.71 (a, 12H, CH₃).

¹³C RMN (CHCl₃-d), δ (ppm): 152.15-151.52 (C=N), 144.12 (Ar), 142.51 (Ar), 127.21 (Ar), 121.59(Ar), 121.05 (Ar), 115.68 (Ar), 114.53 (Ar), 109.16 (Ar), 68.13 (CH₂α-O), 30.77 (-CH₂-), 28.24 (-CH₂-), 25.13 (-CH₂-), 21.65 (-CH₂-), 13.10 -CH₃).

Análisis Elemental: C₃₆H₅₀N₄O₂; Calculado % C= 75.75, % H= 8.83, % N= 9.82. Experimental. % C= 75.63, % H= 9.01, % N= 10.08.

Temperatura de degradación: 152° C.

OIC2MS

FT-IR (KBr) [cm⁻¹]:v (NH₂) 3465, 3329; v (C-H, aromáticos) 3007; v (C-H, alifáticos) 2926, 2854;v (C=N) 1615; v (C=C) 1589, 1491.

Raman [cm⁻¹]: (C=C) 1556; (-C=N) 1584.

¹H RMN (CDCl₃), δ(ppm): 9.2-8.9 (a, 4H, HC=N), 7.9-6.52 (m, 22 H, Ar), 4.3-4.06 (m, 3H, Heterociclos), 4.06-3.4 (a, 4H, NH₂), 3.9-3.8 (t, 8H, CH₂α-O), 2.0-1.73 (a, 8H, CH₂), 1.63-1.44 (a, 8H, CH₂), 1.44-1.08 (a, 24H, CH₂), 1.63-1.09 (a, 8H, CH₂), 1.0-0.66 (a, 12H, CH₃).

Análisis Elemental: Calculado % C= 80.52, % H= 8.08, % N= 6.48. Experimental. % C= 78.85, % H= 7.91, % N= 6.55.

Temperatura de degradación: 242 °C.

RESULTADOS

Las oligofenileniminas conjugadas sintetizadas en el presente trabajo por mecosíntesis y el método convencional se identificaron y caracterizaron mediante las técnicas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman, espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ¹H y ¹³C), análisis elemental, espectroscopía UV-vis, espectroscopía de fluorescencia. Los resultados de las técnicas de caracterización utilizadas se observan en la parte experimental y los resultados de espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ¹H), UV-vis y fluorescencia, se discutirán en esta sección.



En el espectro de RMN¹H (figura 1 (a)) se observa para OIC1MS una señal ancha a 8.9 ppm que integra para 4 protones y se asigna a los protones de los grupos imino (CH=N). Las señales que se observan en la región de 7.82-6.50 ppm integran para 16 protones y son asignadas a los protones (CH) de los grupos aromáticos. La señal a 3.71 ppm integra para 4 protones y es asignada a los protones de las terminaciones (NH₂) de la cadena principal. A 4.20 ppm se observa una señal triple ($J = 6.7$ Hz) que integra para 8 protones que corresponden a los grupos metileno alfa al oxígeno de la cadena alcoxi (CH_{2 α} -O). Las señales entre 1.90-1.20 ppm, y que integran para 48 protones, corresponden al resto de los protones de los grupos metilenos de las cadenas alifáticas. Finalmente, la señal ancha que aparece en 0.89 ppm integra para 12 protones y corresponden a los -CH₃ terminales. En el espectro de OIC2MS (figura 2 (a)) se observa una señal ancha 9.03 ppm que integra para 4 protones que corresponden al grupo imino (CH=N). Las señales que se presentan en intervalo de 8.06-6.5 ppm integran para 22 protones que corresponden a los protones (CH de los grupos aromáticos). En la región de 4.06-3.54 ppm la señal ancha integra para 4 protones que es asignada a los protones del grupo terminal amina (NH₂) de la cadena principal. A 4.16 ppm se observa una señal triple ($J = 6.7$ Hz) que integra para 8 protones que corresponden a los grupos metileno alfa al oxígeno de la cadena alcoxi (CH_{2 α} -O). La señal en 3.86 ppm corresponde al protón que se encuentra en la parte central del grupo fluoreno. Las señales entre 1.97-1.17 ppm, y que integran para 48 protones, corresponden al resto de los protones de los grupos metilenos de las cadenas alifáticas. Finalmente, la señal ancha que aparece en 0.87 ppm integra para 12 protones y corresponden a los -CH₃ terminales. Las señales mostradas en los espectros de los compuestos sintetizados por el método convencional OIC1 (figura 1 (b)) y OIC2 (figura 2 (b)), presentaron las mismas señales e integraciones que los compuestos OIC1MS y OIC2MS que fueron sintetizados por el método de mecanosíntesis.

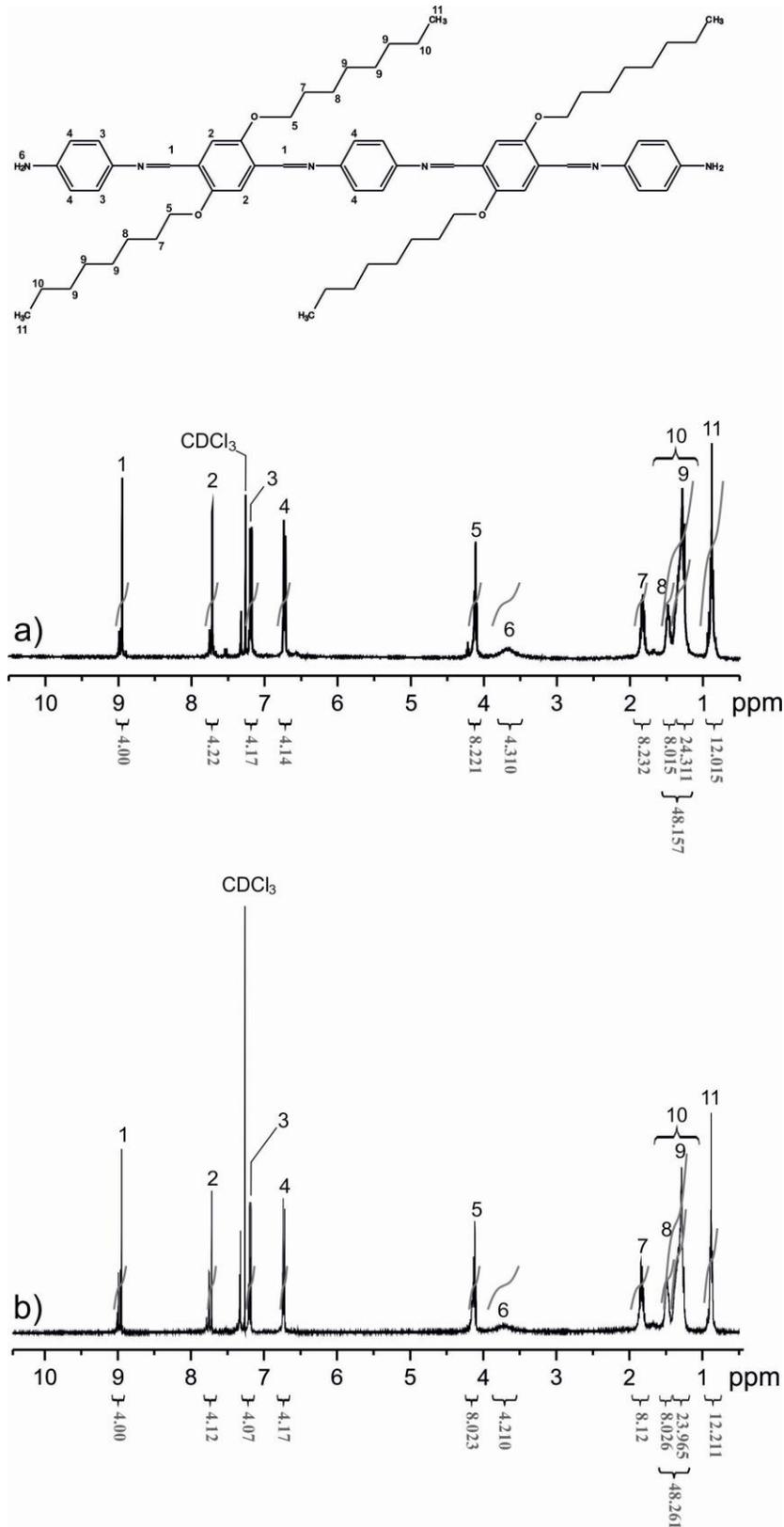


Figura 1. Espectros de RMN ^1H de a) OIC1MS y b) OIC1.

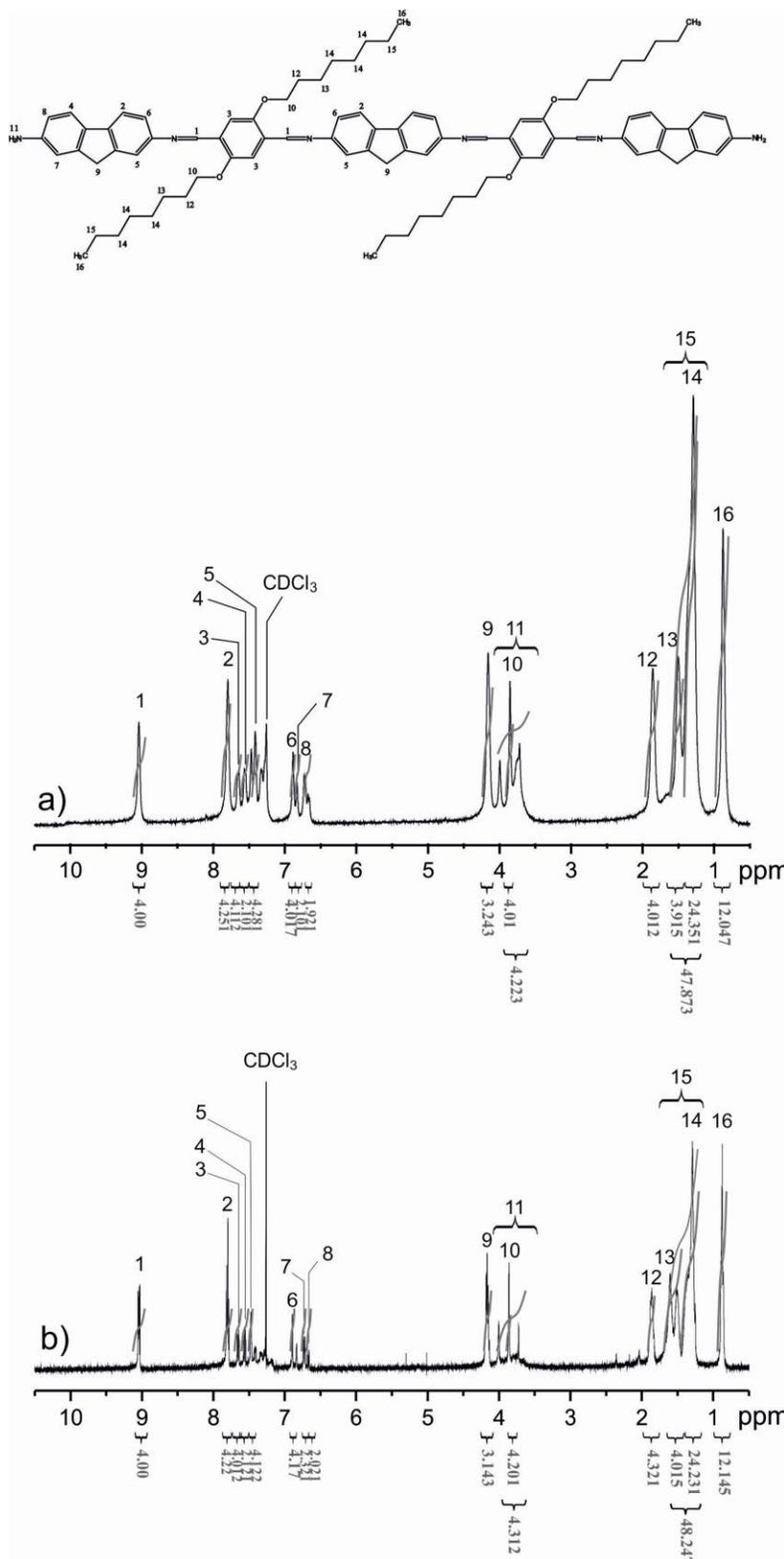


Figura 2. Espectros de RMN ¹H de a) OIC5MS y b) OIC5C.



El método de mecano-síntesis presenta la ventaja de no usar catalizador y disolvente, en un tiempo de 90 minutos. Mientras que el método convencional usa disolvente como medio de reacción en un tiempo de 24 horas. Ambos métodos dieron como resultado pentámeros haciendo que ambas rutas de síntesis sean selectivas en la formación de oligómeros.

A continuación se discuten los resultados de la caracterización de las propiedades ópticas en solución (THF) mediante técnicas espectroscópicas de absorción y emisión, las cuales se encuentran compiladas en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades ópticas de los materiales estudiados.

Compuesto	λ_{abs} (nm)	λ_{emi} (nm)	Desplazamiento Stokes (nm / cm^{-1})	$^a E_{\text{g}}^{\text{opt}}$ (eV)
OIC1MS	438	520	82 / 3601	2.39
OIC1	439	519	80 / 3512	2.39
OIC2MS	446	504	58 / 2580	2.28
OIC2	448	473	25 / 1180	2.33

^a Calculado a partir de donde inician las transiciones electrónicas.

La caracterización óptica de las oligofeniiminas mediante espectroscopia UV-vis y fluorescencia muestra que este tipo de compuestos se comportan como semiconductores orgánicos con absorción en el espectro UV visible y con fluorescencia en la región verde del espectro electromagnético. El valor del band gap óptico se ve influenciado por la planaridad de la cadena oligofenilimina, siendo este valor favorecido para el compuesto derivado del fluoreno que tiende a ser más plano y cuyos anillos dan mayor conjugación a la cadena.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron 2 nuevas oligofenileniminas conjugadas por el método alternativo de mecano-síntesis y por síntesis convencional, el método de mecano-síntesis presenta la ventaja de no usar catalizador y disolvente, en un tiempo de 90 minutos. Mientras que el método convencional usa disolvente como medio de reacción en un tiempo de 24 horas. Los rendimientos obtenidos por el método de mecano-síntesis son mejores, considerando el tiempo en que se obtienen los compuestos a partir de este método de síntesis.

Todos los compuestos fueron caracterizados mediante las técnicas espectroscópicas FT-IR, Raman y RMN-1H y 13C. Los compuestos sintetizados mediante mecano-síntesis nombrados como OIC1MS, OIC2MS, en comparación con sus análogos obtenidos por el método convencional no muestran diferencias con respecto al método de obtención. Los análisis de RMN de 1H muestran que de acuerdo con las integraciones los compuestos obtenidos corresponden a pentámeros. El método de mecano-síntesis resultó ser selectivo para la obtención de oligofenileniminas con grupos terminales amina (NH₂).





A partir de la caracterización óptica se pudo determinar la brecha energética Egopt de los compuestos OIC1MS, OIC2MS y de los compuestos análogos OIC1, OIC2, los resultados obtenidos muestran que los compuestos se encuentran dentro del intervalo de compuestos orgánicos con comportamiento de semiconductor eléctrico (1.5 a 4 eV). Los espectros de absorbancia y emisión en solución no presentaron diferencias significativas entre los compuestos obtenidos por el método de mecano-síntesis y el método convencional.

Los valores obtenidos de la caracterización óptica nos sugieren que este tipo de compuestos pueden ser aplicados en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Adams R, Bullock R E, Wilson W C .(1923). J Am Chem Soc 45: 521
- 2 Gopalakrishnan M, Sureshkumar P, Kanagarajan V, Thanusu J .(2007). Res Chem intermed 22: 541
- 3 Wang X, Ogino K, Tanaka K, Usui H .(2003). Thin solid Films 438/439: 75
- 4 Kaupp G. (2005). Top Curr Chem 254: 95

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al proyecto CB-2010-01No. 157534 para la realización de este trabajo.

