



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA  
DEL ESTADO DE HIDALGO



# IV

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

*Del 24 al 26 de agosto del 2017*

## MEMORIAS

### EDITORES:

- ANA MARÍA BOLARÍN MIRÓ
- FELIX SÁNCHEZ DE JESÚS
- LETICIA E. HERNÁNDEZ CRUZ
- FELIPE LEGORRETA GARCÍA

**ISBN: 978-607-482-173-4**



## PRÓLOGO

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

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

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

Agradecemos a los participantes su contribución, así como a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, a través de la División de Investigación y Posgrado, el respaldo otorgado.

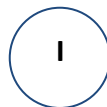
**LOS EDITORES**



# ÍNDICE

## ARTÍCULOS IN EXTENSO

1. <u>ANÁLISIS CATALÍTICO DE ALEACIONES METÁLICAS PARA PEMFC (PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS)</u> .....	1
2. <u>APLICACIÓN DE LAS SERIES DE FOURIER EN EL MODELADO DE ESTRUCTURAS GEOLÓGICAS REPLEGADAS</u> .....	9
3. <u>CARACTERIZACIÓN DE DEPOSITACIÓN HÚMEDA EN EL PARQUE NACIONAL EL CHICO, HIDALGO: IMPLICACIONES DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA</u> .....	10
4. <u>CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE UN DEPÓSITO DE JALES EN EL DISTRITO MINERO PACHUCA-REAL DEL MONTE, ESTADO DE HIDALGO</u> .....	22
5. <u>CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA DE CAOLÍN PROCEDENTE DE LA REGIÓN DE TENANGO DE DORIA, HIDALGO</u> .....	32
6. <u>COMPORTAMIENTO CRÍTICO DE LA VISCOSIDAD EFECTIVA EN FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS BAJO PERTURBACIONES PERIÓDICAS</u> .....	40
7. <u>EFFECTO DEL CROMO EN LA VENTANA DE PROCESAMIENTO PARA EL AUSTEMPERIZADO DE UN HIERRO NODULAR</u> .....	50
8. <u>EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE NiO Y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub></u> .....	65
9. <u>ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN MECÁNICA DE ARCILLAS CAOLINÍTICAS</u> .....	71
10. <u>ESTUDIO DEL USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO DE Zn(II)</u> .....	80
11. <u>ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS DE METALES NOBLES SOBRE SUPERFICIES OXIDADAS SIMILARES A LAS DEL REACTOR DE LA CENTRAL DE LAGUNA VERDE (CNLV) U1 DEL TIPO BWR</u> .....	91





12. <u>FABRICACIÓN DE MINI-TUBOS DE NiO-YSZ POR EL MÉTODO DE VACIADO DE SUSPENSIÓN.</u> .....	100
13. <u>INTERCAMBIO IÓNICO DE Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> EN UNA TOBA INGNIMBRÍTICA ALTERADA A ZEOLITAS PROVENIENTE DEL MUNICIPIO DE RAYÓN, SONORA, MÉXICO.</u> .....	106
14. <u>LA CONSULTORÍA PARA LAS INDUSTRIAS MINERAS Y METALÚRGICAS DE MÉXICO.</u> .....	117
15. <u>LOS MINERALES ESTRATEGICOS DEL SIGLO XXI.</u> .....	128
16. <u>MECANOSÍNTESIS DE GRANATES Fe-Y (YIG) PARA SU APLICACIÓN EN FRECUENCIAS DE MICROONDAS.</u> .....	139
17. <u>MODIFICACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SISTEMA Co-Cr POR ALEADO MECÁNICO.</u> .....	145
18. <u>MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE DOS TIPOS DE ARCILLAS DE CAOLÍN POR MEDIO DE UN SURFACTANTE CATIONICO.</u> .....	153
19. <u>RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE COMBINACIÓN DE MODELIZACIÓN MOLECULAR Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO RASANTE.</u> .....	160
20. <u>SÍNTESIS DE DENDRIMEROS CON AGENTES QUELANTES EN LA PERIFERIA CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS.</u> .....	169
21. <u>SÍNTESIS DE DENDRIMEROS FUNCIONALIZADOS CON AGENTES QUELANTES, PARA SU USO EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL.</u> .....	180
22. <u>SÍNTESIS Y CINÉTICA DE MOLIENDA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA Mg<sub>0.99</sub>(CO<sub>3/4</sub>MO<sub>1/4</sub>)<sub>0.01</sub>.</u> .....	193
23. <u>USO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA REMOCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO PRESENTES EN ARCILLAS DE CAOLÍN.</u> .....	194



## ANÁLISIS CATALÍTICO DE ALEACIONES MECÁNICAS PARA PEMFC (PROTON EXCHANGE MEMBRANE FUEL CELLS)

Oscar D. Méndez-Pulido<sup>1</sup>, Félix Sánchez de Jesús<sup>1</sup>, Ana M. Bolarín-Miro<sup>1</sup>, Rosa de G. González-Huerta<sup>2</sup>, Claudia A. Cortés-Escobedo<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, CU, Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, CP 42184, Hidalgo, Mexico.

<sup>2</sup> ESIQIE-IPN, Departamento de Ingeniería Química - Laboratorio de Electroquímica y Corrosión. Edif. Z-5 3er piso, UPALM, México D.F. 07738, México.

<sup>3</sup> Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN, Cda. Cecati s/n, Col. Sta. Catarina, CP 02250, Azcapotzalco, D.F., Mexico

El platino es el material más empleado como catalizador para celdas de combustible de membrana polimérica, CCMP, (PEMFC por sus siglas en ingles) por sus excelentes propiedades catalíticas, sin embargo es caro y en el proceso se envenena con CO provocando la disminución en su rendimiento y finalmente su inutilidad. Una celda de combustible es un sistema electroquímico el cual transforma energía química en eléctrica, empleando como combustible el hidrogeno. En este trabajo se plantea sintetizar y caracterizar, mezclas  $Ni_xW_{x-1}$ , con la finalidad de usarlos como catalizadores en caso de obtener resultados favorables. Para ello se mezclaron polvos elementales de Ni y W y se sometieron a molienda de alta energía, la evolución de la formación de fases y su estructura cristalina se determino mediante DRX, Mediante Microscopia Electrónica de Barrido, MEB, se observo la morfología y tamaños de partícula presentes en los polvos molidos, adicionalmente mediante ensayos electroquímicos se evaluó el carácter catalítico. Los resultados mostraron que estas mezclas no presentaron un carácter catalítico favorable para las CCMP, sin embargo se encontró que en celdas de hidruros metálicos las mezclas presentan buen desempeño.

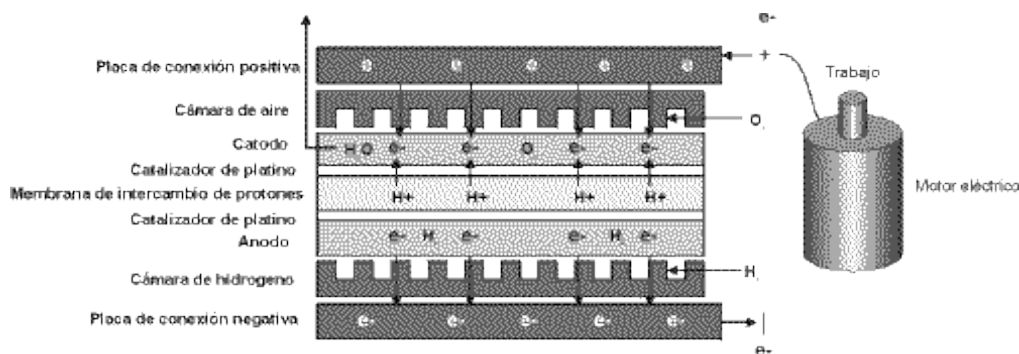


## INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible tipo PEM son dispositivos electroquímicos que permiten generar energía eléctrica a partir de una reacción química, siendo el reactivo más utilizado para su funcionamiento el hidrógeno, que al reaccionar con el oxígeno del ambiente dentro de la celda, genera agua  $H_2O$  y energía eléctrica.<sup>[1]</sup>

Varios investigadores y empresas están desarrollando celdas de combustible que funcionarán utilizando combustibles fósiles en vez de hidrógeno electrolizado puro. Esta técnica tiene la ventaja de que estos combustibles siguen siendo baratos y disponibles en todas partes. A los precios actuales, es más económico producir el hidrógeno utilizando los combustibles fósiles que hacerlo por medio de la electrólisis. Sin embargo, los combustibles fósiles no serán baratos ni abundantes en el futuro.<sup>[5]</sup>

Este tipo de celdas están formadas por diferentes elementos como son: placas bipolares, capa difusora de gases, membrana electrolítica y la capa catalizadora, tal como se muestra en la Figura 1. Se sabe que la capa catalizadora catódica consiste en un material conductor donde se encuentra soportado un catalizador, este material de soporte es el carbón o negro de humo, y como catalizador: el platino o alguna aleación que presente este material<sup>[1]y[2]</sup>, pero su elevado costo y escasez justifican la búsqueda de algún otro material que pueda hacer su función, ya sea mejor o de la misma forma. Los catalizadores bimetalicos fabricados con platino y metales como molibdeno y tungsteno están en una situación de desarrollo, aunque se ha reportado que presentan una buena actividad.



**Figura 1.** Esquema de una celda de combustible de intercambio protónico.<sup>[5]</sup>

Una de las formas de obtener catalizadores con elevada actividad catalítica es utilizando materiales de partida que ya han sido empleados por su alta actividad catalíticas en otras aplicaciones de oxidación-reducción, es por lo anterior que se seleccionó el níquel, mezclado con metales de transición, lo que puede perfectamente realizarse por procesos químicos,<sup>[3]</sup> esta característica está asociada a ese poder electro-catalítico en los metales de transición, ya que el subnivel electrónico "d" se encuentra parcialmente lleno, lo que facilita la interacción del electrón con la molécula de agua<sup>(+)</sup>. Con el aumento del carácter "d" de la banda, habrá más electrones apareados y por consiguiente va a ser necesaria una mayor energía para arrancar el electrón del metal.



Sobre la base de lo anteriormente expuesto, el objetivo de este trabajo es seleccionar una serie de aleaciones metálicas  $Ni_xW_{x-1}$  con  $x$  desde 0 hasta 1, sintetizadas mediante aleado mecánico y determinar su capacidad catalítica como reductor de oxígeno mediante pruebas electroquímicas.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Se realizó el estudio de cinco composiciones, ( $Ni_{77}W_{23}$ ,  $Ni_{64}W_{36}$ ,  $Ni_{40}W_{60}$ ,  $Ni_{20}W_{80}$  y  $Ni_7W_{93}$ ), que fueron seleccionadas a partir del diagrama de fases  $Ni_xW_y$  con la idea de tomar todas las aéreas del diagrama de fases (diferentes distribuciones de estructuras cristalinas). Mezclas de polvos elementales de Ni (Sigma-Aldrich 99.9%) y W (Sigma-Aldrich 99.9%) en proporciones en peso adecuadas se molieron en un molino de alta energía, con un total de 7g de muestra usando 6 bolas de acero endurecido con un diámetro de 12.7mm, todo dentro de un vial de acero. Se presentan en la tabla I las cantidades de muestra empleadas para cada ensayo. La molienda se llevó a cabo a temperatura ambiente, llevándose a cabo el experimento por tiempos de 90 min y reposos de 30min, con base a resultados obtenidos de otros autores<sup>[4]</sup> y experimentos preliminares, se estableció un tiempo de 5 hrs de molienda. Los polvos obtenidos se caracterizaron desde el punto de vista de estructura cristalina, morfología y comportamiento electroquímico, a continuación se detallan las condiciones experimentales.

### *Difracción de rayos x*

La técnica de difracción de rayos-X fue empleada para poder seguir las transformaciones de fase durante el proceso y conocer la estructura cristalina del material molido. Se usó un difractómetro Inel modelo Equinox 2000 donde  $2\theta$  estuvo en un rango de 30 a 90° con un paso variable y con radiación  $K\alpha$  de Cu cuya longitud de onda es de 1.5406 Å.

### *Microscopia electrónica de barrido.*

Para poder observar la morfología de las moliendas se empleó un microscopio electrónico de barrido, MEB, JEOL JSM-6300, trabajando a 30kV, preparándose mediante técnicas metalográficas convencionales, recubriéndose con una capa metálica de oro mediante evaporación para su mejor observación y análisis.

### *Mediciones electroquímicas.*

Las mediciones electroquímicas corresponden a ensayos de voltamperometría cíclica que se llevaron a cabo con un Potenciostato/Galvanostato 263A (EG&G PAR), cuya respuesta se analizó en una PC con un software EG&G Princeton Applied Research, Software PowerSuite. Como electrolito se utilizó una solución 0.5 M  $H_2SO_4$  (Merck, p.a.), preparada con agua destilada. La solución electrolítica fue desoxigenada con argón durante 20 min para la activación del electrodo de trabajo  $s^{-1}$ . Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica (VC), una celda de vidrio de tres electrodos, un electrodo de referencia de  $Hg/Hg_2SO_4$  ( $V=0.680$  ENH), una malla de platino como electrodo auxiliar y el electrodo de trabajo con área de  $0.19cm^2$ . El electrodo de trabajo se preparó



depositando una película delgada de 8  $\mu\text{l}$  de una suspensión compuesta de 1mg de catalizador  $\text{Ni}_{77}\text{W}_{23}$ , 60  $\mu\text{L}$  de alcohol etílico y 6  $\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup> líquido. Para obtener una suspensión homogénea se mantuvo la tinta preparada en ultrasonido por 20 min.

**Tabla 1.** En la tabla se muestra las cantidades porcentuales de todas las muestras y los polvos de partida con los que se trabajo.

Material	Cantidad	
	Ni (% en peso)	W (% en peso)
Ni	100	0
NiW1	77	23
NiW2	64	36
NiW3	40	60
NiW4	20	80
NiW5	7	93
W	0	100

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

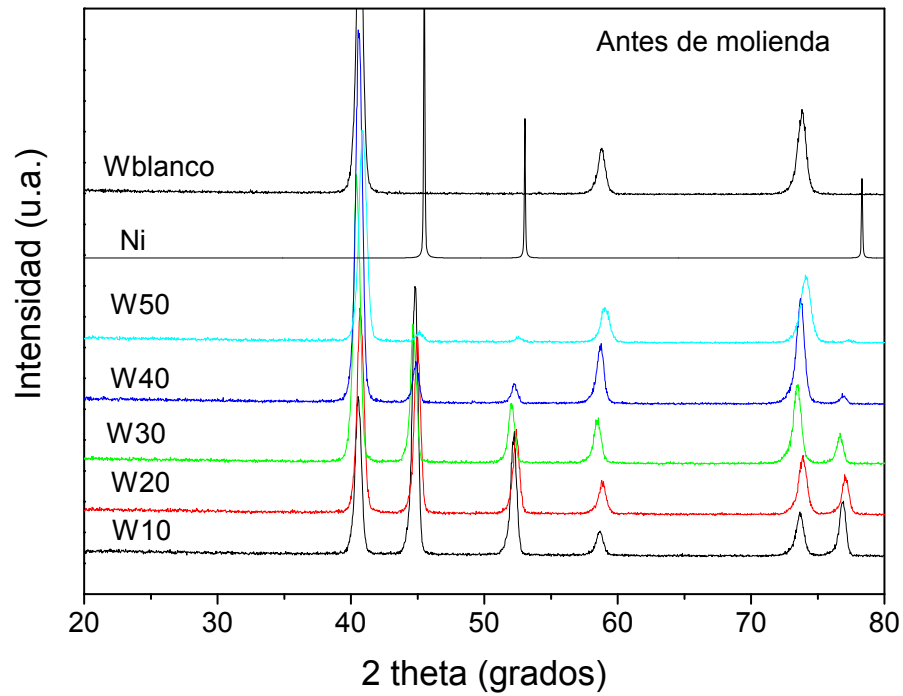
### *Difracción de rayos X*

Las Figuras 2 y 3 muestran los difractogramas de las mezclas  $\text{Ni}_x\text{W}_{1-x}$  sin molienda y a 5h respectivamente, para cada una de las composiciones estudiadas (Tabla I).

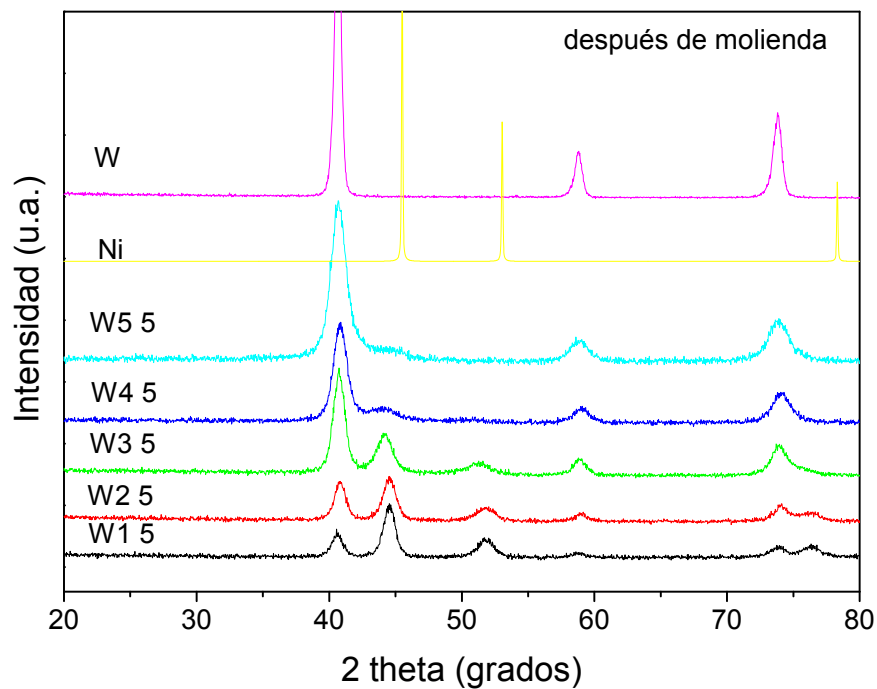
Tal cómo se puede observar en la Figura 2 donde se muestran los diagramas de difracción de las mezclas sin molienda mostrando como los materiales solo se sobreponen uno del otro cambiando sus intensidades con respecto a las cantidades de cada uno de los polvos.

En la Figura 3 el difractograma de la muestra  $\text{Ni}_{77}\text{W}_{23}$  (1) permite concluir que no presentó ninguna solución sólida o algún inter-metálico, se trata únicamente de una mezcla de los polvos elementales. Considerando que la aleación  $\text{Ni}_{64}\text{W}_{36}$  (2) presentar una solución sólida donde los átomos de tungsteno se introdujeron en la estructura de níquel. A menos contenido de níquel, el pico de alrededor de 45 grados de  $2\theta$  de la izquierda es también evidente como disminuye. Por otro lado, un desplazamiento hacia la derecha (disminución de la distancia entre los planos) del pico principal del tungsteno es claro. Estos resultados son la indicación de la inserción de átomos de níquel en la estructura de tungsteno. Para las mezclas ricas en W, los picos de níquel casi desaparecen y hay un ligero desplazamiento hacia la derecha para el principal pico de tungsteno.





**Figura 2.** Difractogramas de los mezclas de partida  $Ni_xW_{1-x}$  para: NiW1, NiW2, NiW3, NiW4, NiW5, Ni and W.



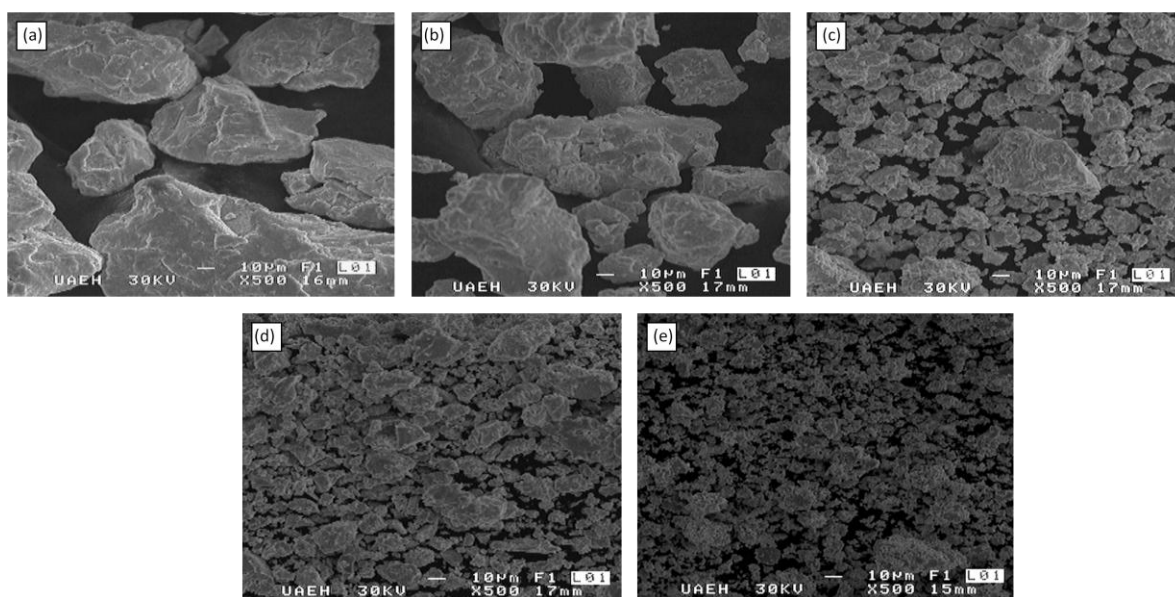
**Figura 3.** Difractogramas de los polvos de partida  $Ni_xW_{1-x}$  (cero horas) para: NiW1, NiW2, NiW3, NiW4, NiW5, Ni and W.



En resumen se puede concluir de este apartado que la difracción de RX confirmó que sólo se produce una formación parcial de soluciones sólidas para las mezclas de Ni/W lo cual se observa como un incorporación parciales de los átomos de níquel en la estructura cristalina del tungsteno.

### *Microscopia electrónica de barrido (MEB).*

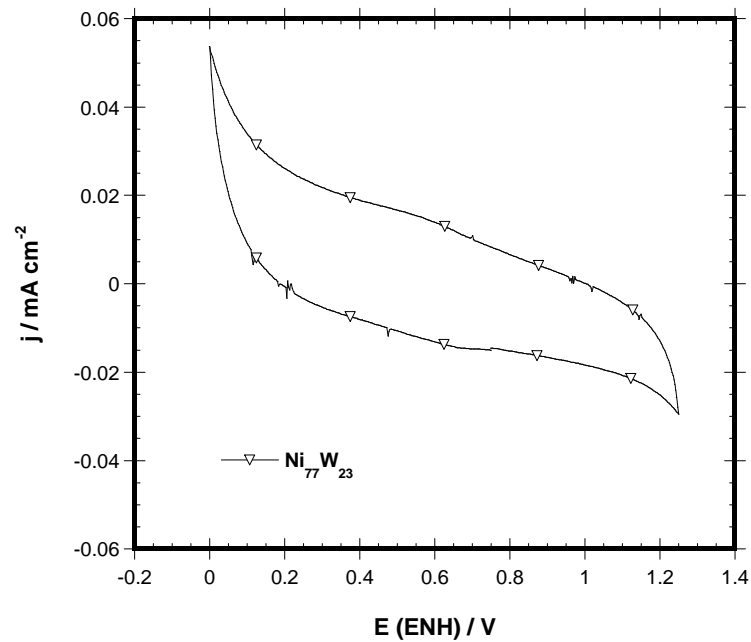
La Figura 4 muestra las micrografías que se obtuvieron por microscopia electrónico de barrido para las diferentes mezclas de Ni/W molidas a 5 h. Se puede observar como el tamaño de partícula disminuye cuando se va incrementando el contenido de tungsteno, de 50  $\mu\text{m}$  a 8  $\mu\text{m}$  para NiW1 y NiW5, respectivamente. Para todas las mezclas se puede observar una buena homogeneización del tamaño de partícula.



**Figura 4.** Micrografías obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido de los polvos  $\text{Ni}_x\text{W}_{1-x}$  después de 5 h de molienda para las diferentes composiciones: (a) NiW1, (b) NiW2, (c) NiW3, (d) NiW4 and (e) NiW5.

### *Voltamperometría cíclica.*

Para determinar la estabilidad y actividad catalítica del material en la reacción de reducción de oxígeno se realizaron 5 barridos cíclicos a una velocidad de 50  $\text{mV seg}^{-1}$ , en una ventana de potencial de 0 V a 1.28 V/NHE. La Figura 5 muestra una voltametría cíclica, y se determinó que este material no es estable en el medio de reacción ya que todas las respuestas se sobrepone y no existen cambios significativos.



**Figura 5.** Voltametría cíclica de la muestra Ni<sub>77</sub>W<sub>23</sub>

## CONCLUSIONES.

La actividad catalítica de las moliendas Ni<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub> que se obtuvieron por aleado mecánico se evaluaron en la evolución del oxígeno por lo que fue en medio ácido, teniendo así problemas con la retención del níquel. Los resultados del MEB nos muestran que el tamaño de partícula varía en función de la cantidad del tungsteno, pero se obtiene buena homogeneidad en la distribución de tamaños. En las muestras con poca cantidad de tungsteno no se percibe que se forme una solución solida o algún intermetálico. En las muestras no se presentó ningún caso que tuviera buena actividad catalítica para ser utilizada como catalizador catódico.

## REFERENCIAS

[1] PEM Fuel Cells Theory and Practice editado por Frano Barbir. ELSEVIER Academic Press, 427 páginas. ISBN-13: 978-0-12-079142-3, ISBN-10: 0-12-078142-5, publicado en 2005.

[2] Proton Exchange Membrane Fuel Cells Materials Properties and Performance editado por David P. Wilkinson, Jiujun Zhang, Rob Hui, Jeffrey Fergus, Xianguo Li. CRC Press



Taylor & Francis Group, 435 páginas. ISBN: 987-1-4398-0664-7 (Hardback), publicado en 2010.

[3] Introducción a la electrocatálisis editado por Alejandro J. Arvia, María Cristina Giordano, Secretaría General de las Organización de los Estados Americanos, 140 páginas, publicado en 1983.

[4] L. Durivault, O. Brylev, D. Reyter, M. Sarrazin, D. Bélanger, L. Rou. Cu–Ni materials prepared by mechanical milling: Their properties and electrocatalytic activity towards nitrate reduction in alkaline medium 432 (2006) 323-332.

[5] Richard Engel, Hidrógeno y celdas combustibles,  
<http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia16/HTML/articulo05.htm>

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo del proyecto CONACyT-Fondo de Ciencia Básica, proyecto clave No. 130413.



## APLICACIÓN DE LAS SERIES DE FOURIER EN EL MODELADO DE ESTRUCTURAS GEOLÓGICAS REPLEGADAS

José Escamilla Casas

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hgo., C.P. 42184.

9

Los pliegues replegados son estructuras geológicas cuya génesis involucra al menos dos episodios de flexión. Estas estructuras presentan patrones de interferencia de morfología complicada y generalmente difícil de resolver. En el presente trabajo, se estudian y modelan los patrones de interferencia generados por dos etapas de plegamiento. En Geología Estructural, existen dos clasificaciones universalmente aceptadas para patrones de interferencia en pliegues, la de Ramsay y la de Thiesen y Means; ambas se basan en la relación de los ángulos entre los ejes de simetría de ambas generaciones de plegamiento. Siguiendo dichas clasificaciones y asumiendo que las armónicas de los pliegues de primer orden son curvas sinusoidales, ideamos un método de representación en el cual se generan hexaedros ensamblables en cuerpos tridimensionales cuyas caras representan secciones de estas estructuras replegadas.

En este trabajo, generamos los patrones aplicando series de Fourier para representar un ciclo sinusoidal para cada generación de plegamiento. Siguiendo nuestro método, el rumbo y echado del plano axial de cada generación de pliegues establece los ángulos entre los ejes de simetría de las dos generaciones. Las proyecciones en las seis caras del hexaedro se forman siguiendo los principios de la notación de Miller. Finalmente, codificamos un script en Matlab® para generar los hexaedros.

Los dos objetivos que se persiguen en este estudio son, uno académico: facilitar al estudiante la comprensión de los patrones de interferencia en pliegues a través de medios visuales y creativos. Y dos, de aplicación práctica: describir y replicar la geometría resultante de dos generaciones de pliegues superpuestas tal como ocurre en la naturaleza. En este trabajo, presentamos un ejemplo de aplicación del método que consiste en caracterizar el patrón de interferencia que hemos identificado en la región de “La Popa”, Nuevo León.



## CARACTERIZACIÓN DE DEPOSITACIÓN HÚMEDA EN EL PARQUE NACIONAL EL CHICO, HIDALGO: IMPLICACIONES DE LA CONTAMINACIÓN ATMOSFÉRICA

Xochitl Patiño Hernández<sup>1</sup>, Julia Griselda Cerón Bretón<sup>2</sup>, Enrique Cruz Chávez<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental, AACTyM, ICBI, UAEH.

<sup>2</sup> Laboratorio de Ciencias Ambientales, Cuerpo Académico de Ingeniería Química, UNACAR.

<sup>3</sup> Laboratorio de Geología Ambiental, AACTyM, ICBI, UAEH.

Los contaminantes atmosféricos derivados de emisiones naturales y antropogénicas, reaccionan y se incorporan a gotas de lluvia resultado de procesos fisicoquímicos durante la precipitación causando el fenómeno de lluvia ácida; los estudios existentes en México en este tema son insuficientes debido a su corta duración y/o localización regional. El estado de Hidalgo aunque no es considerado como uno de los principales estados que registre elevada contaminación del aire, es importante iniciar con el registro de dicho fenómeno. En el presente trabajo se caracterizó la depositación húmeda en el periodo comprendido entre meses de septiembre-diciembre de 2009, dentro del Parque Nacional El Chico, Hidalgo (la chamusquina) con coordenadas 20°11'9.60" N, 98°42' 59.90" W a 3009 msnm. La colección de muestras se llevo a cabo con un colector automático modelo Airmetrics Aerochmen 301. A un total de 29 muestras colectadas fueron determinadas sus propiedades como: pH, T°C, CE y Vol. Asimismo se determinaron las concentraciones de  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{NH}_4^+$ . Los aniones fueron determinados por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución, cationes por espectrofotometría de absorción atómica con aspiración directa y  $\text{NH}_4$  por Colorimetría con detección UV.

Los valores de pH oscilaron de 2.80-6.26, con valor de 4.59 considerándose ligeramente ácida con respecto de 5.6 como el pH natural del agua de lluvia. La abundancia de aniones obtenida fue en proporción:  $\text{SO}_4^{-2} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ , para los cationes fue  $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$ . Infiriendo la fuente de contaminación como local.



## INTRODUCCIÓN

Los contaminantes forman parte de un ciclo en la atmósfera que inicia con su emisión y termina con su remoción de la atmósfera y su depositación sobre la superficie terrestre. Las consecuencias de la contaminación no solo se traducen en efectos directos al ser humano, sino también, en la generación de fenómenos que afectan el medio ambiente, tal es el caso de la lluvia ácida. La lluvia es uno de los meteoros atmosféricos de mayor relevancia para el planeta, la cual, al no escapar de los efectos de la contaminación es de suma importancia conocer los efectos que ésta causa en ella y en los seres vivos.

La depositación húmeda involucra los constituyentes químicos presentes en solución en la precipitación. La química de la precipitación refleja la cantidad de contaminantes y de la forma en la cual fueron removidos de la atmósfera en un sitio dado. Cuando la precipitación de la lluvia ácida se produce, puede provocar importantes deterioros en el ambiente, construcciones y monumentos históricos.

La composición química del agua de lluvia ha recibido considerable atención, particularmente en áreas con altos niveles de contaminación atmosférica, sin embargo su estudio representa una tarea necesaria dentro de las actividades de evaluación de calidad del aire.

## METODOLOGÍA

### Área de estudio

El Parque Nacional El Chico geográficamente se ubica entre las coordenadas extremas de los 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 27390263 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 sitió el colector se encuentra ubicado a 20°11'9.6" N y 98°42'59.9" W, con una altitud de 3009 msnm, en la subzona La Chamusquina (figura 1).

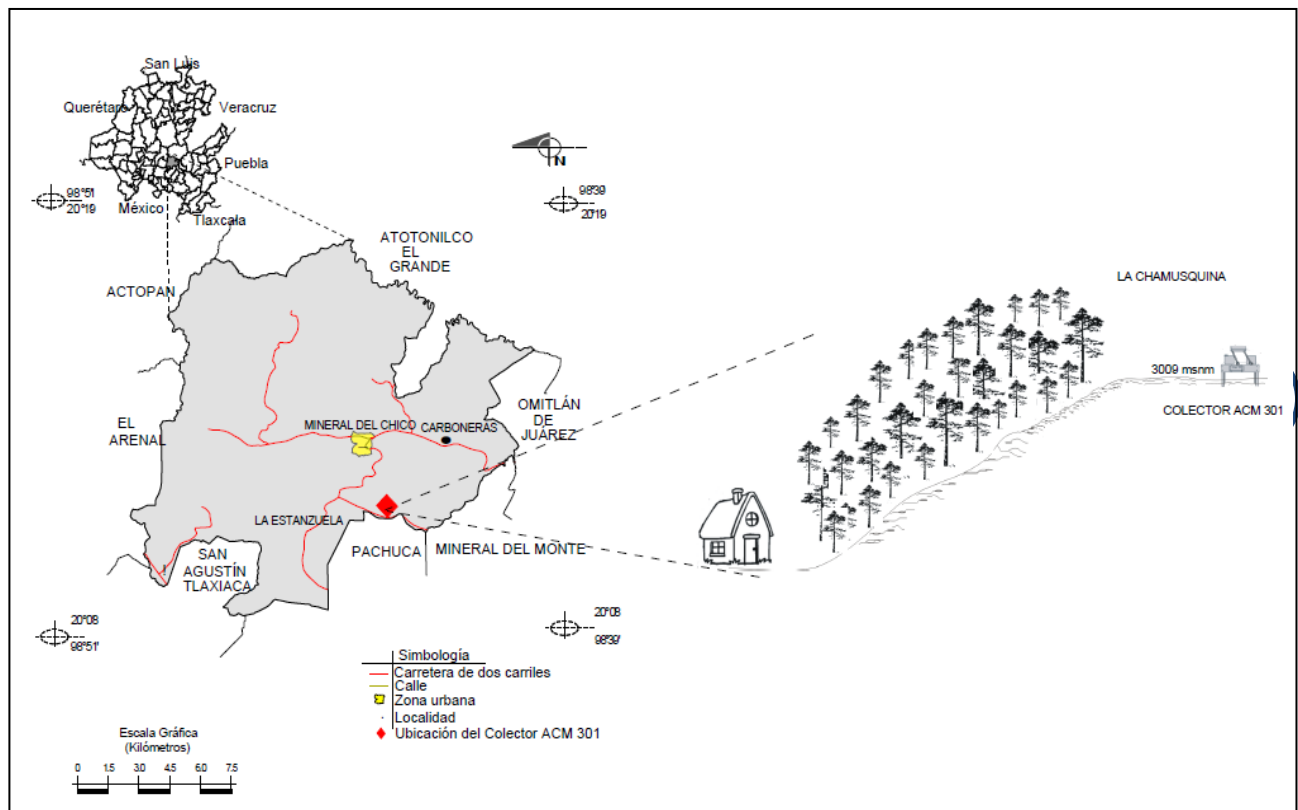


Figura 1. Área de estudio.

## Muestreo

La colecta de muestras se llevó a cabo durante el periodo septiembre-diciembre 2009. La frecuencia de muestreo fue cada tercer día. Después de la colección, las muestras de precipitación fueron trasladadas al laboratorio de Geología Ambiental del Área Académica de Ciencias de la Tierra de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, donde se determinó el volumen colectado. De cada muestra se tomaron dos alícuotas. La primera utilizada para la determinación del pH y la conductividad y la segunda refrigerada para posterior análisis al laboratorio de Química Ambiental de la Universidad Autónoma del Carmen.

## Materiales y métodos

Para la colección de muestras se utilizó un colector automático modelo Airmetrics Aerochmen 301 (ACM). El colector ACM opera eléctricamente y colecta automáticamente muestras de precipitación para su posterior acondicionamiento para análisis químico.

Para la limpieza de botellas de extracción de muestras de deposición húmeda se usaron botellas de boca ancha de polietileno de alta densidad (HDPE) de 500 ml de capacidad, se enjuagaron cada botella con su tapa por lo menos tres veces con agua





desionizada, se dejaron secar y posteriormente se taparon las botellas y se guardaron en bolsas de aluminio.

A las muestras colectadas se registro la lectura de pH, temperatura y conductividad eléctrica usando un potenciómetro Hanna multiparametros modelo HI 98129.

Los análisis hechos a las muestras fueron realizadas en el Laboratorio de Ciencias Ambientales de la Universidad Autónoma del Carmen. El pH se determino utilizando el método EPA 150.1, y la conductividad específica mediante el método EPA 120.1. Los niveles de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ , fueron analizados por Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC) mediante el método EPA 300.

Para la concentración de cationes como  $\text{Na}^+$  (método 7770 EPA),  $\text{K}^+$  (método 7610 EPA),  $\text{Ca}^{+2}$ (método 7140 EPA), y  $\text{Mg}^{+2}$  (método 7450 EPA), se utilizó un espectrofotómetro Thermo Scientific iCE 3300.

El  $\text{NH}_4^+$  fue determinado por colorimetría con detección UV, siguiendo el método del fenato.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El procedimiento utilizado para la ponderación de resultados propuesto por Fornaro y Gutz, 2006, para el cálculo de la concentración promedio ponderada en volumen (CPPV) permite homogenizar los eventos de lluvia de baja precipitación con elevadas concentraciones iónicas con los eventos de alta precipitación y concentraciones diluidas; equivale a mezclar todas las lluvias en un mismo recipiente y luego medir la concentración iónica, la cual sería equivalente a la CPPV expresada en  $\mu\text{Eq/L}$ :

$$CPPV = \frac{\sum(C_n \times P_n)}{\sum P_{\text{periodo}}} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde  $C_n$  es la concentración del ión en cada evento de lluvia ( $\mu\text{Eq/L}$ ),  $P_n$  los mm de precipitación de cada evento y  $P_{\text{periodo}}$  es la sumatoria de los mm correspondientes al periodo de muestreo (Formaro y Gutz, 2006, Mphepya *et al.* 2004).

La tasa de depositación húmeda (TDH,  $\text{mg/m}^2 \times \text{periodo}$ ) representa el flujo iónico de masa hacia el ecosistema mediante la depositación por lluvia. La TDH depende directamente de dos factores: la concentración iónica en la lluvia y la cantidad de lluvia que precipita. Para el cálculo de TDH se utilizó la siguiente ecuación:

$$TDH = (CPPV_{\text{periodo}})(P_{\text{periodo}}) \left( \frac{PE}{1000} \right) \quad \text{Ec. 2}$$

Donde PE es el peso equivalente del ión del cual se calcula la TDH (Mphepya *et al.*2004).



Las TDH permiten conocer la cantidad de  $\text{mg/m}^2 \times \text{año}$  que se depositan de cada especie en el ecosistema del área estudiada.

Los iones que poseen mayor TDH son  $\text{SO}_4^{-2} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Na}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{+2} > \text{K}^+$ , los cuales influyen mayoritariamente a la química de las precipitaciones registradas (Tabla 1).

**Tabla 1.** Resultados.

	Valor Máximo	Valor Mínimo	CPPV ( $\mu\text{Eq} / \text{L}$ )	TDH ( $\text{mg/m}^2 \cdot \text{año}$ )
<b>pH</b>	6.266	2.804	4.594	-
<b>K<sup>+</sup></b>	26.647	3.907	4.941	23321.838
<b>Na<sup>+</sup></b>	363.231	0.070	111.443	310206.850
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	173.757	1.537	27.419	66368.131
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	288.534	0.435	34.410	49973.746
<b>NH<sub>4</sub></b>	208.810	3.048	58.828	128152.373
<b>Cl</b>	836.119	2.884	74.078	318263.320
<b>NO<sub>3</sub></b>	919.391	6.691	98.429	738559.530
<b>SO<sub>4</sub></b>	503.830	0.336	133.153	773504.254

### Variación del pH

El pH presento valores comprendidos entre 2.80 y 6.26, con un valor promedio ponderado por volumen de 4.59. Por lo que se considera ligeramente ácida, según Lance (1984) a partir de un pH menor de 4.8 ya causa daños a los seres vivos y en superficie terrestre puede ir degradando los suelos agrícolas, los bosques, ríos, lagunas y construcciones realizadas por el hombre. La figura 2 muestra el pH registrado en las muestras colectadas teniendo para la última muestra MC56 en diciembre, pero con un valor de 6.2 para la anterior del periodo del 10-12 de noviembre MC38 siendo el valor más alto registrado. La figura 3 muestra un histograma de frecuencias de pH para las muestras de precipitación colectadas, registrando el 42% de las muestras un pH de 4.

La acidez promedio del Parque Nacional el Chico fue de 4.59 similares con los registrados por Saavedra *et al.* 2003, en el Desierto de los Leones ( $\text{pH} < 5.65$ ), y mayor a los reportados por Likens *et al.* (1997), en bosques de New Hampshire ( $\text{pH} 3.8$ ); Arthur y Fahey (1993) en bosques de *Picea engelmannii* Parry y *Abies lasiocarpa* (Hook) Nutt. ( $\text{pH} < 5$ ), en la región central de colorado, EE.UU; o Shepard *et al.* (1989) en bosques de *Fagus grandifolia* Ehrh., y *Hacer saccharum* Marsch. ( $\text{pH} < 5$ ) de la zona forestal Huntington, N. Y, USA.

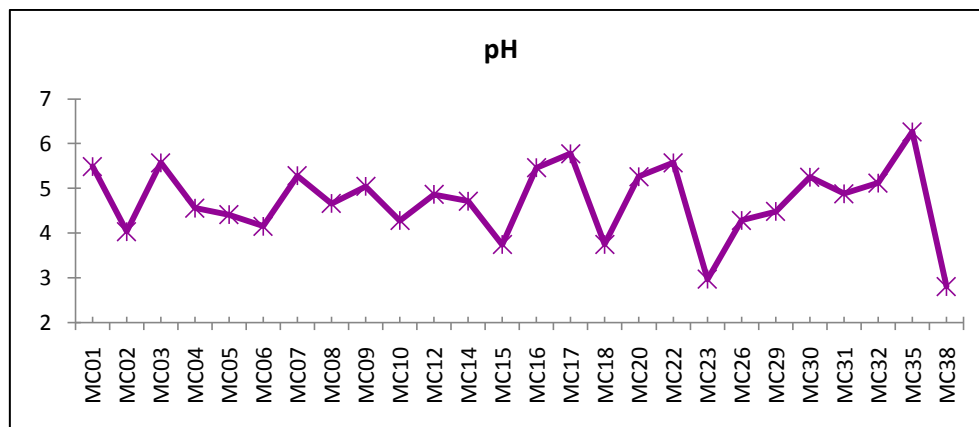


Figura 2. pH registrado.

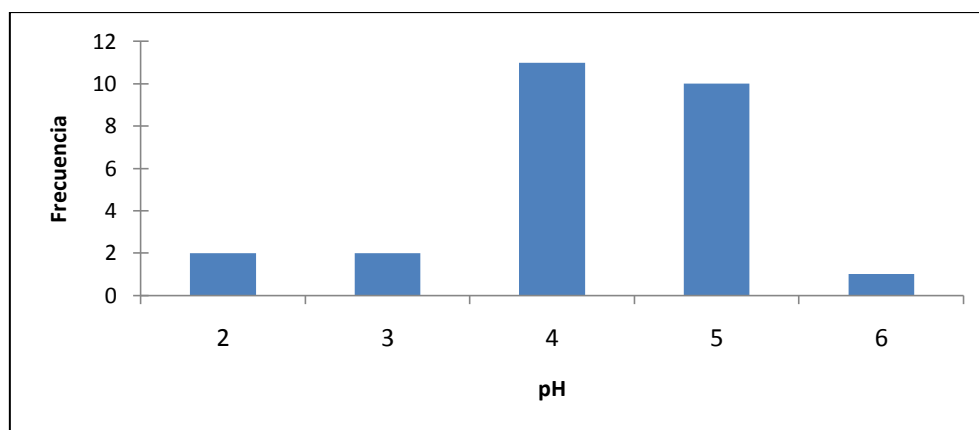


Figura 3. Histograma de frecuencias.

### Aniones

La abundancia de aniones obtenida fue en proporción:  $\text{SO}_4^{-2} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ .

La concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  presenta valores comprendidos entre 0.336 y 503.830  $\mu\text{Eq/L}$ , teniendo un valor promedio ponderado por volumen de 133.153  $\mu\text{Eq/L}$ . La muestra que registró mayor concentración de  $\text{SO}_4^{-2}$  fue la MC08 del mes de septiembre.

Ramírez *et al.* (2010) encontró concentraciones de 44.73  $\mu\text{Eq/L}$ , en Monterrey la ciudad industrial más importante del noreste de México, cifra inferiores a las encontradas en este estudio.

Mientras que el  $\text{NO}_3^-$  registró un mínimo de 6.691 y un máximo de 919.391  $\mu\text{Eq/L}$  con un valor CPPV de 98.429  $\mu\text{Eq/L}$ . La muestra MC56 del 16 de diciembre registro el valor más alto, el incremento probablemente se debió a un efecto de dilución, ya que al disminuir la cantidad y frecuencia de lluvia hay mayor acumulación de iones en la atmosfera, los cuales son lavados por la lluvia posterior, ya que el evento anterior fue el



12 de noviembre a casi un mes de la última muestra colectada que fue el 18 de diciembre. Además, al final de la temporada de lluvias la cantidad de agua disminuye y los periodos sin lluvia son más largos, y se modifica la intensidad del lavado (Pérez, *et al.*, 2006).

El Cl registró un mínimo de 2.884 y máximo de 836.119 con un CPPV de 74.078  $\mu\text{Eq/L}$ . Para el Cl registro su mayor concentración en la muestra MC02 el 28 de agosto y se mantuvo con niveles bajos para el resto de las muestras.

Las concentraciones de Cl fueron inferiores a los reportadas en Puerto Morelos (Cerón *et al.*, 2002) y para los registrados para el Estado de México (García *et al.*, 2006).

### Cationes

Para los cationes la abundancia obtenida fue:  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{K}^+$ .

El Na presentó un valor mínimo de 0.070 y un máximo de 363.231  $\mu\text{Eq/L}$  en la muestra MC31 en el mes de octubre y un CPPV de 11.443  $\mu\text{Eq/L}$ , este valor fue mayor a las reportadas para el Estado de México (García *et al.*, 2006) y en Puerto Morelos (Cerón *et al.*, 2002), pero inferior a las encontradas por Ramírez *et al.* (2010) para Monterrey.

Mientras que el  $\text{NH}_4$  presento un valor mínimo de 3.048 y un valor máximo de 208.810  $\mu\text{Eq/L}$  en septiembre MC06 y un CPPV de 58.828  $\mu\text{Eq/L}$ . El valor obtenido de CPPV es comparable con los obtenidos por Sánchez *et al.* (2009) para Maracaibo, Venezuela y por García (2006) en el Estado de México.

Para el Mg se registró un mínimo de 0.435 y máximo de 228.534  $\mu\text{Eq/L}$  en el mes de diciembre con la muestra MC56 y obtuvo un valor CPPV de 34.410  $\mu\text{Eq/L}$ . Los valores son comparables con los registrados en Puerto Morelos, México y para el Golfo de México (Bravo *et al.* 2000; Parungo *et al.* 1990).

Los registros encontrados para el Ca fueron variados para los cuatro meses de muestreo. Teniendo un valor mínimo de 1.537 y como máximo de 173.757  $\mu\text{Eq/L}$  en la muestra MC02 en el mes de agosto.

La concentración de potasio se mantuvo con valores bajos durante el periodo de muestreo principalmente en los primeros dos meses (septiembre-octubre).

### Análisis meteorológico

La distribución de los contaminantes en la atmósfera requiere del conocimiento de la frecuencia y distribución de la dirección y de la velocidad del viento. El viento que prevalece en un rango de tiempo puede ser representado por medio de una rosa de los vientos, la cual indica el porcentaje de tiempo en el que el viento sopla de diferentes direcciones (Ahrens, 1998).



Se analizó la dirección y la velocidad del viento predominante durante los eventos de lluvia presentados en los meses de muestreo para esto se instaló a unos metros del colector ACM 301 una estación meteorológica METONE, obteniendo datos de dirección y velocidad del viento generado por la estación, se creó una base de datos y posteriormente se importó el archivo a WRPLOT View y se corrió para generar las rosas de los vientos para analizar el comportamiento de las corrientes de aire.

Para los 3 meses de monitoreo se registró una dirección del viento hacia el NW con velocidades que van entre 0.5-5.7 m/s. En el mes de diciembre se presentó un incremento en la velocidad en comparación con los meses anteriores.

De acuerdo con los resultados obtenidos se puede concluir que no existe mucha variación en la dirección como la velocidad del viento, ya que no se modificaron significativamente para el periodo de muestreo y que la dirección predominante es NW.

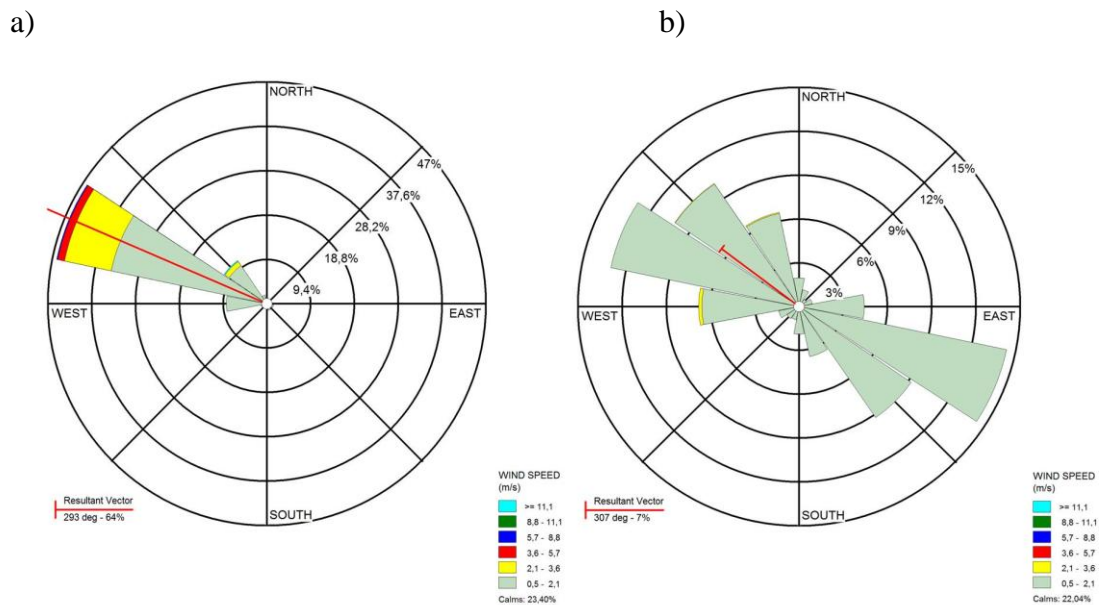


Figura 4. a) Rosa de los vientos del mes de octubre. b) Rosa de los vientos del mes de noviembre.

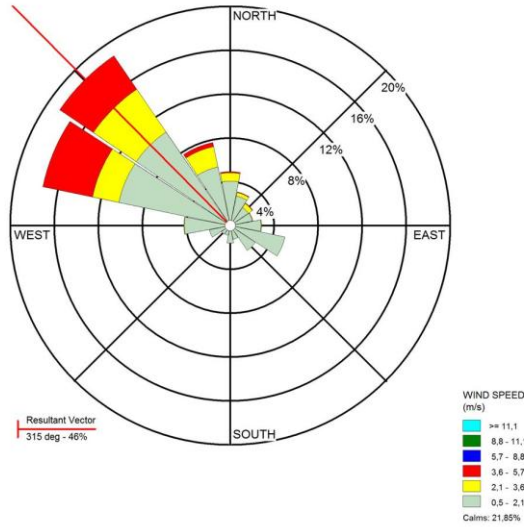


Figura 5 Rosa de los vientos del mes de diciembre.

La mayoría presento velocidades entre 0.5 a 2.1 m/s, que de acuerdo con la escala Beaufort se considera aire ligero a brisa ligera, seguidos por brisa moderada de 5 m/s.

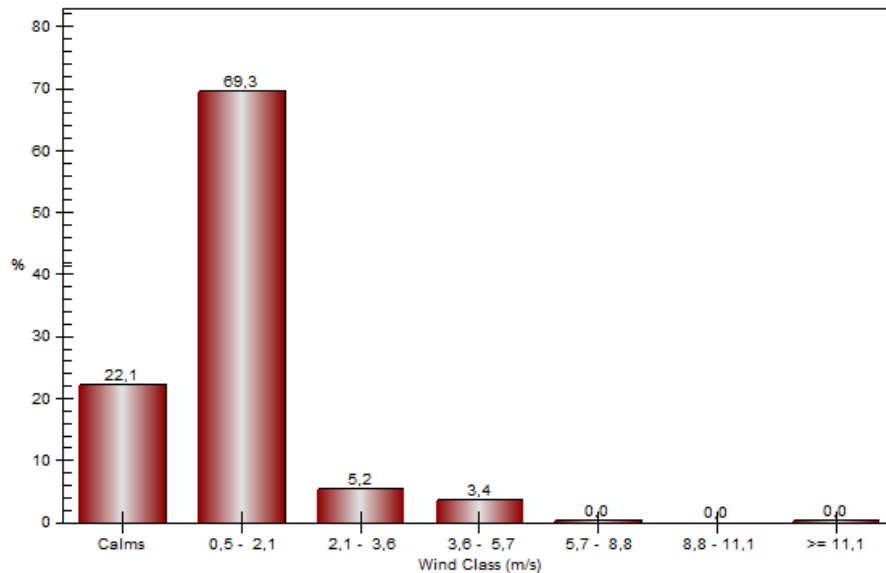


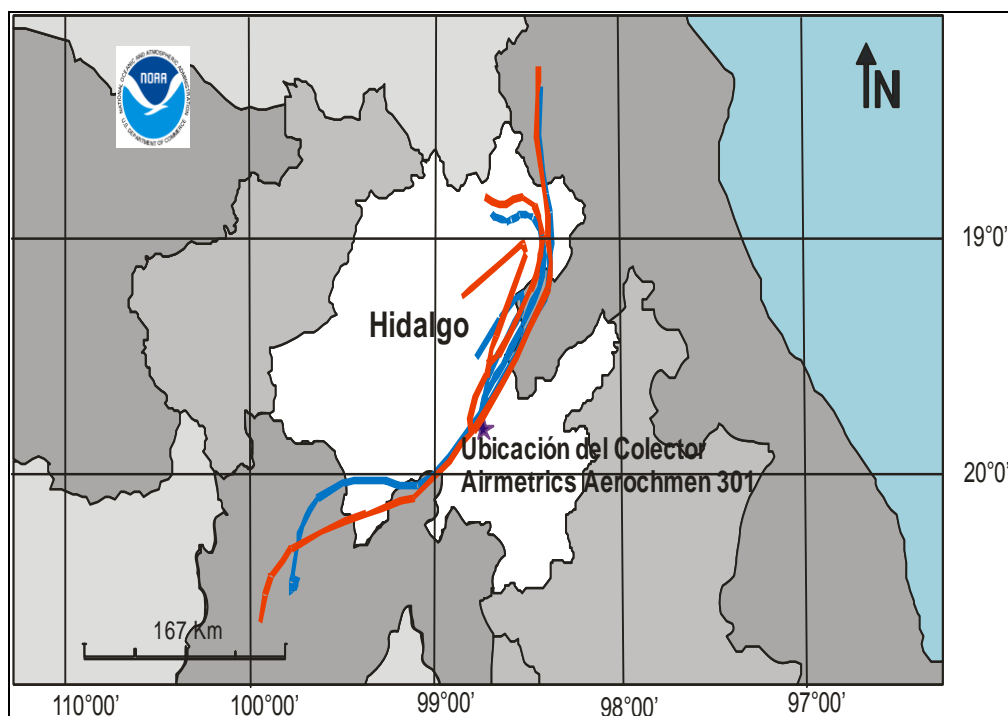
Figura 6. Frecuencia de distribución de los vientos.

### Modelo de trayectoria.

El modelo Híbrido Lagrangiano de Trayectoria Integrada de Partícula Única (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory-HISPLIT) para modelar el transporte de masa de aire es un servicio del Laboratorio de Recursos Atmosféricos (Air Resources Laboratory-ARL) de la Administración Nacional Oceánica y Atmosférica (National Atmospheric and Oceanic Administration-NOAA) de Estados Unidos. Este modelo es útil para interpretar un evento que afecta la calidad del aire.



A partir del análisis de las trayectorias hacia atrás calculadas con el modelo Hysplit de la NOAA (figura 7), se pudo observar que los vientos dominantes durante el periodo de estudio fueron del NE.



**Figura 7.** Trayectoria del viento para El Parque Nacional El Chico, Hidalgo durante el periodo de estudio.

## CONCLUSIONES

Los valores de pH no eran de esperarse debido a que en el periodo de estudio fue durante la época de lluvia, y dado que la estación de monitoreo se encuentra dentro del Parque Nacional El Chico, zona con poca influencia antropogénica los valores evidencian un proceso de contaminación atmosférica inicial.

La presencia de lluvia ácida actuó como lavado y propicio que la concentración de contaminantes disminuyera durante el periodo del presente estudio.

La abundancia iónica obtenida fue:  $\text{SO}_4^- > \text{Na}^+ > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$ . Se puede observar que el ión sulfato fue el más abundante, los niveles encontrados son incluso más altos que los niveles de nitrato lo cual evidencia una fuente de contaminación local debido a la quema de maderables en la zona.

De acuerdo al análisis de dirección de los vientos parte de los contaminantes que contribuyen a la acidez preceden del Noreste, dirección en la que se encuentra el



municipio de Omitlán de Juárez, Hidalgo donde se pudiera inferir que los residuos mineros que se encuentran depositados en esta zona por efecto de la erosión eólica son transportados a distancias considerables pudiendo contribuir a la contaminación atmosférica del parque. Para lo cual se requiere la realización de estudios sobre la dispersión de partículas en esta zona.

## BIBLIOGRAFÍA

Ahrens, C. D., 1998. *Essentials of meteorology: an invitation to the atmosphere*. 2° ed. Wadsworth Publishing Company. United States.

Arthur, M. A., and Fahey, T., 1993. Throughfall chemistry in an Engelmann spruce-subalpine fir forest in north central Colorado. *Can. J. Forest Res.* 23: 728-742.

Bravo, H., Soto, R., Sánchez, P., Alarcón, A., and Kahl, J., 2006. Effect of acid rain on building material of the El Tajín, archeological zone in Veracruz, México. *Env. Poll.* 144: 655-660.

Cerón, B., R. M., Padilla, H., Belmont, R., Torres, M., García, R., and Baéz. A., 2002. Rainwater chemical composition at the end of the mid-summer drought in Caribbean shore of the Yucatan Peninsula. *Atmospheric Environment*.36: 2367-2374.

Fornaro A., and Gutz I. G. R., 2006. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil. Part 3: Trends in precipitation chemistry during 1983-2003. *Atmos. Environ.* 40: 5893-5901.

García de Miranda, E., 1986. *Apuntes de Climatología: México*, UNAM, 156 pp.

García, R. M C., Padilla, H., Belmont, H., Azpra, E., Arcega C., and Báez, A., 2006. Measurement of chemical elements in rain from Rancho Viejo, a rural wooded area in the State of México, México. *Atmos. Environ.* 40: 6088-6100.

Lance, S., 1984. Botanical aspects of acidic precipitation. *The botanical Review*, 50 (4) U.S.A.

Likens, G. E., Bormann, H.F., Pierce, S.R., Eaton, S. J., and Johnson, M.N., 1997. *Biogeochemistry of a Forested Ecosystem*. Springe-Verlag. New York. USA. 146 pp.

Mphepya J. N., Piennar J.J., Galy-Lacaux C., Held G. and Turner C.R., 2004. Precipitation chemistry in semiarid areas of Southern Africa: a case study of a rural and an industrial site. *J. Atmos. Chem.* 47, 1-24 pp.





Parungo, F., Nagamoto, C., Hoyt, S., and Bravo, H., 1990. The investigation of air quality and acid rain over the Gulf of Mexico. *Atmospheric Environment* 24 (1): 109-123.

Pérez, S., Cetina, A., Aldrete, A., Fenn, A., and Landois, L., 2006. Química de la precipitación en dos bosques de la cuenca de la Ciudad de México. *Agrociencia* 40 (02) México: 239-248.

Ramírez L. E., Guardiola R.M., Vásquez G., and Balderas R. I., 2010. Chemical composition of rainwater in northeastern México, *Atmósfera* 23 (3): 213-224.

Saavedra R. L., Alvarado R. D., Vargas H. J., y Hernández T. T., 2003. Análisis de la precipitación pluvial en bosques de *Abies religiosa* (HBK.) Schtdl. *et cham.*, en el sur de la Ciudad de México, *Agrociencia*, enero-febrero, 37, 01, Texcoco, México: 57-64.

Sánchez, L., Morales, J., Velásquez, H., Portillo, D., Cano, Y., Montilla, B., Iriarte, N. y Mesa J., 2009. Composición iónica y niveles de acidez de las lluvias en Maracaibo, Venezuela, entre 1989 y 2001. *Contaminación Ambiental* 25 (3): 169-179.

Shepard, J. P., Mitchel, J. M., Scott, J. T., Zhang, M. J., and Raynal, J. J., 1989. Measurements of wet and dry deposition in a northern hardwood forest. *Water, Air and Soil Pollution* 48: 225-238.



## CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE UN DEPÓSITO DE JALES EN EL DISTRITO MINERO PACHUCA-REAL DEL MONTE, ESTADO DE HIDALGO

<sup>1</sup>Diana Elizabeth Ángeles-Chávez, <sup>2</sup>Liliana Lizárraga-Mendiola, <sup>1</sup>Alberto Blanco-Piñón  
<sup>1</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

<sup>2</sup> Área Académica de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.  
Contacto: cielo\_durmiente@hotmail.com, lililga.lm@gmail.com

El objetivo de este estudio consistió en identificar las variaciones químicas y mineralógicas en muestras tomadas en dos perfiles de un depósito de jales. Se extrajeron muestras en cada capa considerando lo siguiente: Color, espesor, textura y peso húmedo. Posteriormente, las muestras se secaron en horno durante 24 horas y se obtuvo el peso seco de la muestra; después se calculó su contenido de humedad. Se determinaron el pH, conductividad eléctrica y potencial redox, de acuerdo con metodologías establecidas por normas ambientales mexicanas. Posteriormente, las muestras fueron sumergidas en agua destilada para determinar, mediante su lixiviación, la concentración de parámetros que son característicos de drenaje ácido de mina (DAM): Pb, Cu, Zn, Mn, Al, As, Fe, Cd y  $\text{SO}_4^{2-}$ . Además, se realizaron análisis mineralógicos mediante difracción de rayos X. Los resultados obtenidos fueron: a) El color del jal fue gris, café y, en algunas capas, rojizo. b) La textura de los perfiles varió entre arcillas y arenas de grano fino. c) El rango en el contenido de humedad varió entre 101%–115%, encontrándose los más altos porcentajes hasta una profundidad de 2.51 m y los más bajos hasta los 4 m. d) El pH osciló entre 6.83 y 8.18, teniendo un comportamiento muy heterogéneo. e) En cuanto a las concentraciones iónicas, no se encontraron valores que superaran los límites máximos permisibles, por lo que fue necesario comparar dichas concentraciones con la composición mineralógica del jal para determinar su posible procedencia. f) Se encontró que los minerales predominantes fueron: Cuarzo, ortoclasa, caolinita y calcita. De lo anterior, se deduce que no existen elementos suficientes para producir este tipo de contaminación, a pesar de que en estudios previos los jales del distrito minero Pachuca-Real del Monte fueron caracterizados como potencialmente generadores de acidez.



### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Color y textura: El color de los jales en los dos perfiles varió entre negro, color beige y café, con algunas inclusiones de coloración anaranjado-rojizo (indicadores de oxidación). La textura fue variable, entre arenas finas, limos y arcillas. De acuerdo con la literatura, los estratos de textura gruesa pierden humedad fácilmente y por lo general no se oxidan, en tanto que los estratos de textura fina favorecen la oxidación debido a su mayor capacidad de retención de humedad (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006). En el caso de los jales estudiados, la granulometría es lo suficientemente fina como para retener ciertos niveles de humedad, tal como se discute a continuación (Tabla 1a y b).

Tabla 1a Descripción de las principales propiedades físicas del jal en el perfil A

Capa	Espesor (cm)	Profundidad (cm)	Descripción física
1A	110	0 - 110	Material suelto con coloraciones que van de café oscuro a anaranjado, presencia de intemperismo y raíces de plantas. Representa la cima del perfil.
2A	5	115	Presenta una coloración negra, debido posiblemente a la presencia de materia orgánica.
3A	24	139	Limoso, presenta intercalaciones en coloraciones de café oscuro a gris.
4A	1	140	Arenoso de color gris claro.
5A	16	156	Hacia la base y cima es limoso de color café oscuro y en el centro es arenoso de color gris.
6A	1	157	Arenoso de color gris oscuro.
7A	3	160	Limoso de color café oscuro a claro.
8A	4	164	Arenoso de color gris claro.
9A	25	189	Intercalaciones de arena y limo de color café oscuro.
10A	5	194	Arenoso de color gris claro.
11A	20	214	Limoso de color café claro a oscuro.
12A	4	218	Arenoso de color gris oscuro con manchas de oxidación.
13A	3.5	221.5	Arenoso de color gris claro a oscuro.



13A'	4	222	Esta muestra proviene de la misma capa que la muestra 22A, presenta la misma textura y coloración, así como oxidación de color rojiza a anaranjada.
14A	12	233.5	Limoso de color café claro a oscuro.
15A	2	235.5	Arenoso de color gris claro a oscuro.
16A	15	250.5	Limoso de color café claro a oscuro.
17A	7	257.5	Arenoso de textura muy fina de color gris claro, muy compacto.
18A	17	274.5	Limoso de color café claro, muy compacto.
19A	13	287.5	Intercalaciones de arena y limo de color gris claro a café claro.
20A	18	305.5	Limoso de color café claro con pequeñas intercalaciones de arena.
21A	9	314.5	Limoso de color café claro, muy compacto.
22A	16	330.5	Arenoso de color gris claro, al centro hay una capa de limo (1.5 cm) color café claro.
23A	37	367.5	Limoso de color café claro con alternancia de pequeñas capas de arena (3-4 cm) de color gris claro.
24A	19	386.5	Alternancia de arena y limo de color gris oscuro a café claro, cada subcapa es de 3 a 4 cm.
25A	33.5	420	Arenoso con alternancia de limo y arena muy fina de color café claro a gris claro con lentes de óxido de 1 a 2 cm.
26A	4	424	Arenoso de color gris claro, ligeramente compacto.
27A	7	431	Limoso de color café oscuro con nódulos negros, muy compacto, húmedo.
28A	5.5	436.5	Arenoso de color gris claro, material muy suelto.
29A	19.5	456	Limoso de color café oscuro con una capa de arena de grano medio de color gris oscuro con pequeñas manchas negras.
30A	22.5	478.5	En la cima hay una capa de arena de grano medio de color gris claro con una lámina de nódulos. El centro es



limoso de color café claro con lentes de óxido y en la base hay una capa de arena fina a media con lentes de óxido.

31A	32	510.5	Arcilloso con alternancia de color beige a café muy claro. Los últimos 9.1 cm de la base son una alternancia de arcilla de arcilla color beige con material oscuro. Tiene pequeños lentes de oxidación.
32A	10	520.5	Limoso de color café oscuro, muy compacto.
33A	11	531.5	Arena fina de color gris claro en la cima y base, y en el centro la arena es de color oscuro.
34A	No determinado	No determinado	Limoso de color café oscuro con presencia de oxidación color marrón, tiene una capa de arena gris oscuro de 1.5 cm. Representa la capa base del perfil.



Tabla 1b Descripción de las principales propiedades físicas del jal en el perfil B

Escarpe	Capa	Descripción de propiedades físicas
1	1B	Arcilla con capas delgadas de arena fina de color gris muy claro, se presenta una fractura horizontal rellena de arena fina de color gris claro. En la cima se presenta la vegetación.
2	2B	Arcilla de color café oscuro a claro, húmedo, muy compacto excepto en la cima donde el material es blando.
3	3B	Capas muy delgadas de arcilla con intercalación de colores de café claro y oscuro, las subcapas presentan escurrimiento superficial.
	4B	Arcilloso con intercalaciones de coloración de café oscuro a claro, presencia de superficies rojas, secas y rugosas.
4	5B	Tiene la apariencia de un conglomerado arcilloso de color café oscuro, hacia la cima tiene costras rojizas con orillas blancas.
	6B	Arcilloso de color café claro. Un extremo se acuña horizontalmente.
	7B	Intercalación de arcilla con arena de grano muy fino de color café oscuro a beige, ligeramente compacto, presencia de pequeñas superficies rojizas.
5	8B	En la base hay intercalación de arcilla con arena fina; al centro, de arcilla de color rojizo y en la cima intercalación de arcilla con arena fina.
	9B	Arenoso de grano fino con oxidación de coloración amarilla a rojizo claro.
	10B	Hacia la base hay arcilla de color café claro y hacia la cima arena fina de color gris claro, presencia de manchas negras, muy compacto.

Contenido de humedad: En la Tabla 2 se enlistan los porcentajes del contenido de humedad de los Perfiles A y B, respectivamente. En la Tabla 2 (Perfil A), la muestra que presenta un menor contenido de agua es la 9A con un valor de 101.31% y la que contiene el valor más alto de humedad es la muestra 19A con 115.03%, mientras que para el Perfil B, las muestras 8B y 9B tienen el menor contenido de humedad, con valores de 101% y las muestras 2B, 4B y 7B presentan valores similares de 108% para cada una. Cuando hay un bajo o nulo contenido de humedad, aumenta la velocidad de difusión del  $O_2$  atmosférico y el contacto de agua de lluvia hacia el depósito, lo que favorece la oxidación del jal y lixiviación de iones. Por otra parte, cuando se presenta un alto contenido de humedad la difusión del oxígeno se dificulta y, por lo tanto, es más difícil la formación de DAM (Lizárraga-Mendiola et al., 2008). De lo anterior se observa que en el depósito Dos Carlos existen porcentajes de humedad que podrían favorecer el proceso de oxidación de sulfuros, siempre y cuando exista la presencia de aquellos sulfuros que son potencialmente generadores de acidez.



Tabla 2 Contenidos de humedad (W%) de los perfiles A y B

Muestra	Ww (gr)	Ws (gr)	W%
1A	215.17	188.77	113.99
2A	221.99	213.27	104.09
3A	227.93	204.46	111.48
4A	207.72	195.31	106.35
5A	223.46	212.88	104.97
6A	218.38	203.33	107.40
7A	228.58	223.31	102.36
8A	203.4	192.13	105.87
9A	205.31	202.65	101.31
10A	207.72	197.96	104.93
11A	218.23	211.01	103.42
12A	208.55	196.76	105.99
13A	218.36	212.98	102.53
14A	219.1	211.77	103.46
15A	206.33	196.86	104.81
16A	207.87	202.48	102.66
17A	218.81	211.5	103.46
18A	222.86	215.61	103.36
19A	8046	6995	115.03
20A	5330	5168	103.13
21A	8245	7365	111.95
22A	6629	6344	104.49

Muestra	Ww (gr)	Ws (gr)	W%
23A	5675	5410	104.90
24A	6793	6045	112.37
25A	7182	7011	102.44
26A	7965	7221	110.30
27A	4464	4314	103.48
28A	5380	4835	111.27
29A	2668	2554	104.46
30A	6397	5848	109.39
31A	1809	1740	103.97
32A	6455	5860	110.15
33A	5044	4746	106.28
34A	7057	6383	110.56
1B	165.17	157.45	104.90
2B	157.15	144.69	108.61
3B	157.6	146.97	107.23
4B	161.38	148.36	108.78
5B	163.24	156.25	104.47
6B	166.23	157.65	105.44
7B	159.88	147.76	108.20
8B	161.16	158.33	101.79
9B	163.26	160.15	101.94
10B	159.21	156.08	102.01

Composición química: La caracterización química en el depósito Dos Carlos se elaboró de acuerdo con los criterios establecidos en la NOM-141-SEMARNAT-2003 (2004). Los resultados derivados de los análisis químicos para el Perfil A se resumen en la Tabla 3a y los resultados del Perfil B se resumen en la Tabla 3b. Se compararon las concentraciones registradas en este estudio con los límites máximos permisibles (LMP) que establecen las principales Normas Oficiales Mexicanas (NOM) tales como la NOM-127-SSA1-1994 (1994) y la NOM-052-SEMARNAT-2005 (2006); de éstos, se determinó que ningún parámetro sobrepasó los LMP.



Tabla 3a Composición química de las distintas capas de jal tomadas en el perfil A (en mg/L). ND = No detectado

Muestra	Amonio	Cloro Libre	Cloro Total	Cromo VI	Cobre	Nitrato	Nitrito	O disuelto	Fosfato	Fósforo	Sílice	Zinc
1A	8.694	0	0	0	0.11	5.316	0.18	11.0	0	0	2.20	ND
2A	4.773	0.06	0.08	0.013	0.136	1.329	0.01	11.0	0.465	0	2.20	0
3A	2.997	0	0.07	0.0015	0	8.86	0.187	11.0	0.795	0.5	2.20	0
4A	8.694	0	0.02	0.003	0.066	5.316	0.02	11.0	0.2	0.3	2.20	1.69
5A	8.694	0.05	0.06	0	0.036	3.101	1.57	11.0	5.08	0	2.20	0.28
6A	8.694	0	0.02	0.0025	0	6.645	0.045	11.0	0.76	0	2.20	0
7A	8.694	0	0.04	0.0125	0.111	0	0.04	7.8	1.585	0	2.20	0.62
8A	8.694	0	0	0.004	0.0005	2.658	0	11.0	0.565	0.2	2.20	ND
9A	8.694	0.02	0	0.003	0	2.658	0	11.0	0.25	0	2.75	0
10A	8.694	0.05	0.05	0.003	0.080	1.329	0.304	11.0	0.12	0	2.20	0
11A	8.694	0.06	0	0.001	0.05	0	0.304	11.0	0.355	0	2.20	0
12A	8.694	0	0	0	0	0	0.673	11.0	0.485	0	2.20	0.32
13A	8.694	0	0.06	0	0.153	0	0	11.0	1.59	0.1	2.20	0
13A'	8.694	0.07	0.01	0.0045	0	0	0	11.0	0.66	0.1	2.20	0.70
14A	8.694	0.04	0	0	0.09	0	0	11.0	1.83	0.2	2.20	0
15A	8.694	0	0	0	0.18	2.215	0	11.0	0.935	0	2.20	1.36
16A	8.694	0	0	0	0.373	0.886	0.76	11.0	0.985	0	2.20	1.93
17A	8.694	0	0.10	0	0.1	4.873	1.216	11.0	2.28	0	2.20	0.09
18A	8.184	0.02	0	0	0.01	0	0.304	11.0	1.2	0	2.20	0
19A	8.694	0	0.03	0	0.035	1.329	0.456	11.0	2.17	0	2.20	0.69
20A	8.694	0.03	0.07	0	0	9.303	0.608	11.0	1.97	0.2	2.20	ND
21A	8.694	0	0.11	0	0.1	2.215	0.304	11.0	2.945	0.4	2.20	ND
22A	7.788	0.01	0.06	0	0.01	5.759	0.015	11.0	0.795	0.2	2.20	0
23A	8.694	0	0.08	0	0.05	7.974	0.494	11.0	1.76	0	2.20	0.02
24A	8.694	0	0.12	0	0	1.329	0.01	11.0	2.18	0.1	2.20	0
25A	8.694	0	0.03	0	0.015	8.417	0.304	11.0	3.29	0.9	2.20	ND
26A	8.694	0.02	0	0	0.05	11.075	0.334	11.0	1.93	0.9	2.20	0
27A	8.694	0.03	0.09	0.0075	0.04	3.101	0.314	11.0	3.55	0.7	2.20	ND
28A	8.694	0	0.14	0.005	0	7.531	0.005	11.0	3.21	1.1	2.20	0
29A	8.694	0.04	0.09	0.001	0	12.847	0.785	11.0	3.975	2.2	2.20	0
30A	8.694	0.01	0.12	0	0.05	7.974	0.04	11.0	4.825	3.0	2.20	ND
31A	8.694	0.01	0.12	0	0	10.189	0.314	11.0	2.825	1.1	2.20	0
32A	7.940	0	0.16	0	0.03	10.632	0.065	11.0	1.69	0.1	2.20	ND
33A	8.694	0.02	0.09	0.014	0	3.987	0.01	11.0	3.32	0.9	2.20	ND
34A	8.694	0.02	0.08	0.0055	0.1	0	0.765	11.0	3.695	1.4	2.20	0.13





Tabla 3b. Composición química de las distintas capas de jal tomadas en el perfil B (en mg/L)

Muestra	Amonio	Cloro Libre	Cloro Total	Cromo VI	Cobre	Nitrato	Nitrito	O disuelto	Fosfato	Fósforo	Sílice	Zinc
1B	4.4688	0	0.09	0.0075	0.024	146.19	1.41	11.0	1.94	1.1	1.54	0
2B	8.6944	0	0.27	0	0.681	146.19	0.646	11.0	1.55	0.5	2.20	1.96
3B	3.54464	0	0.10	0	0.043	146.19	0.835	11.0	1.18	0	1.65	0
4B	8.35392	0.01	0.04	0	0	17.72	0.02	11.0	1.185	0.3	2.13	0
5B	8.6944	0	0.11	0.0025	0.014	0	0.005	11.0	3.025	0.2	2.20	0
6B	8.6944	0	0.01	0	0.054	5.316	0.5	11.0	1.96	0.2	1.82	0
7B	8.6944	0	0.07	0.002	0.156	18.606	0	11.0	1.35	0.1	2.20	0
8B	8.6944	0.04	0.04	0	0.0005	30.124	0	11.0	0.74	1.3	2.20	0
9B	7.49056	0	0.08	0	0.035	7.974	0.49	11.0	1.305	0.7	1.32	0
10B	8.6944	0	0.18	0	0.082	6.202	0.51	11.0	3.575	1.3	1.46	0



La variación que existe entre las concentraciones de un mismo parámetro en las muestras de jal, aún cuando no superan los LMP, se debe posiblemente a que las muestras fueron colectadas de dos perfiles ubicados en extremos opuestos del depósito, a que la textura de las capas fue distinta (arenas finas, limos y arcillas), la humedad así como a la profundidad a la que se encuentra cada capa en los perfiles.

Valores de pH, CE y ORP: Según el análisis de dispersión de los resultados obtenidos durante 12 días, el rango de valores del pH varía de 6.83 a 8.18 y el de la CE de 152 a 3544  $\mu$ S, para los perfiles A y B. Los valores de ORP oscilan dentro del rango de 182 a 270 mV para el perfil A, mientras que para el perfil B los valores van de 182 a 217 mV. De acuerdo con los valores de ORP, ambos perfiles quedan dentro del rango de suelos considerados como reductores a moderadamente reductores (McLean y Bledsoe, 1992). Sin embargo, Moreno-Tovar (2006) reporta para un par de muestras de Dos Carlos valores de ORP superiores a 600 mV. Cabe destacar que sus valores son resultado del análisis de lixiviados provenientes de celdas humedad, razón por la cual difiere de los resultados de este trabajo.

Composición mineralógica: Los resultados de DRX indicaron que los minerales predominantes fueron: Cuarzo, ortoclasa, caolinita y calcita (en porcentajes aproximados de 20%), sin concentración aparentemente importante de sulfuros. Sin embargo, de acuerdo con la caracterización realizada en la presente investigación, así como en estudios previos (Moreno-Tovar, 2006; Hernández-Ávila, 2009), los iones analizados se pueden asociar con los siguientes minerales: Cuarzo y algunas de sus variedades están presentes en todo el yacimiento como amatista y ópalo y se asocian al sílice (Si); el zinc (Zn), plomo (Pb) y hierro (Fe) se asocian a la esfalerita, galena y pirita, respectivamente, los cuales también están presentes en todo el yacimiento, aunque como secundarios; el manganeso (Mn) se asocia a minerales como la rodonita y bustamita; argentita, acantita, pirargirita y proustita se asocian a la plata (Ag); finalmente, el arsénico (As) también puede estar asociado a la proustita. Todos los minerales anteriormente mencionados se encuentran en el yacimiento que da origen a los residuos mineros (jales), como minerales primarios o secundarios (mena y ganga). Minerales como la hematita y magnetita pueden asociarse a elementos de Fe y oxígeno (O). Aunque estos últimos no están presentes en el yacimiento, pueden ser producto de alteración hidrotermal, según las condiciones que presenta el depósito de jal al estar expuesto directamente a condiciones atmosféricas.

#### 4. CONCLUSIONES

La composición física de los lixiviados de estos jales indicó que la oxidación de sus minerales suele ser muy lenta, tal como lo demostraron los altos valores de pH (relativamente neutros a básicos), así como los de ORP (ambiente reductor). Con respecto a la composición química, los parámetros analizados en este estudio, así como en estudios previos, no superaron las concentraciones de los LMP establecidos para distintos fines (cauces naturales, consumo humano, elementos potencialmente tóxicos), por lo tanto, no se detectó la presencia de elementos que



representen un peligro a la salud o al ambiente. Con relación a su composición mineralógica, ninguno de los minerales presentes puede considerarse como generador de DAM. A pesar de que los jales están expuestos a los principales factores generadores de acidez (oxígeno presente en el aire y agua de lluvia), su composición física, química y mineralógica, aunadas a los contenidos de humedad y la textura, ayudaron a corroborar que estos factores no son suficientes para convertirlos en una fuente potencial de contaminación a corto plazo.

## 5. REFERENCIAS

Comisión del Fomento Minero (CFM). 1959. Planta de Tratamiento de Jales Unidad “Santa Julia” Pachuca, Hidalgo. Boletín Núm. 6. México, D.F.

Geyne, A.R., Fries, C. Jr., Segerstrom, K., Black, R. F. y Wilson, I. F. 1963. Geology and mineral deposits of the Pachuca – Real del Monte District, State of Hidalgo, Mexico. Consejo de Recursos No Renovables. Publicación 5E. México, D.F.

Hernández-Ávila, J. 2009. Cinética de molienda y recuperación de Ag mediante procesos convencionales y no convencionales de las escombreras de la industria minero – metalúrgica del estado de Hidalgo. Tesis de Doctorado. 230 p. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Lizárraga-Mendiola L., Durán-Domínguez M.C., González-Sandoval M.R. 2008. Environmental assessment of an active tailings pile in the State of Mexico (Central Mexico). Research Journal of Environmental Sciences, 2(3): 197-208. ISSN 1819-3412.

Martín, R.F., Armienta, M.A., Gutiérrez, M.E. y Villaseñor, G. 2008. Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros. Revista Internacional de Contaminación Ambiental, 24(2): 43-54. ISSN (versión impresa) 0188-4999.

Martín, R.F. y Gutiérrez, R.M. 2010. Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62(1): 43-53.

McLean, J.E y Bledsoe, B.E. 1992. Behavior of metals in soils. Ground Water Issue. EPA Report No. EPA/540/S-92/018. Pp 1-25.

Moreno-Tovar, R. 2006. Evaluación geoquímico ambiental de residuos (jales) de mineralizaciones polimetálicas del Estado de Hidalgo, México. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería.

NOM-127-SSA1-1994. 1994. Norma Oficial Mexicana, “Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización”. Secretaría de Salud, 6 p. México D.F.

NOM-141-SEMARNAT-2003. 2004. Norma Oficial Mexicana, “Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como especificaciones y criterios para la caracterización y



preparación del sitio, proyecto, construcción y operación y postoperación de presas de jales. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 59 p. México, D.F.

NOM-052-SEMARNAT-2005. 2005. Norma Oficial Mexicana, “Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. 32 p. México D.F.

Ramos-Arroyo, Y.R., Prol-Ledezma, R.M. y Siebe-Grabach, C. 2004. Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 21(2): 268-284.

Ramos-Arroyo, Y.R. y Siebe-Grabach, C.D. 2006. Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: Estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, México. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, 23(1): 54-74.

Saavedra, S.E. y Sánchez, S.M.T. 2008. Minería y espacio en el Distrito Minero Pachuca – Real del Monte en el siglo XIX. *Investigaciones Geográficas, Boletín del Instituto de Geografía, UNAM*, 65: 82-101. ISSN 0188-4611.

Soto, O.N. 1982. La minería: El distrito minero, Pachuca – Real del Monte a través de la historia. Pachuca de Soto, México: Gobierno del Estado de Hidalgo, Coordinación de Turismo, Cultura y Recreación. México, D.F.

### **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece al Dr. Marius Ramírez Cardona, del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales (UAEH) por su valioso apoyo en el análisis e interpretación de los resultados mineralógicos.



## **CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD TÉRMICA DE CAOLÍN PROCEDENTE DE LA REGIÓN DE TENANGO DE DORIA, HIDALGO**

Lozada-Ascencio E. M., Legorreta-García, F.

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hgo., C.P. 42184.

32

Diez muestras de caolín procedente de la región de Tenango de Doria fueron calcinadas en un intervalo de temperatura de 100 a 1000°C, con el objetivo de analizar las transformaciones estructurales de este mineral por medio de difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (ATG) y espectrometría de infrarrojo (IR). La difracción de rayos X mostró alteraciones importantes en la cristalinidad del caolín entre 200 y 500°C y un cambio total de la estructura a partir de 600°C, lo cual se corroboró con el análisis termogravimétrico del mismo. A partir de estos resultados se determinó que, en el intervalo estudiado, el caolín pasa por dos transiciones estructurales importantes: alrededor de 440°C sufre una deshidroxilación de su estructura y se forma metacaolín, y a partir de 980°C aproximadamente, se forma la fase mulita, la cual es altamente termoestable.



## INTRODUCCIÓN

La síntesis de nanotubos de carbono (NTC) y nanopartículas de grafito se ha convertido en uno de los campos más atractivos en la producción de nuevos materiales de carbono debido a la morfología y propiedades que estos presentan [1]. Dentro de los métodos más comunes para su producción se encuentra la deposición de vapor químico catalítico (de las siglas en inglés, CCVD), el cual requiere de un soporte en el que se habrá de depositar un catalizador metálico [2]. No obstante, la interacción entre el soporte y el catalizador juega un papel importante en la dispersión del catalizador y, por ende, en su configuración y carácter químico, lo que, a su vez, va a direccionar la forma y propiedades de los nanomateriales que se formen.

Varios soportes han sido probados tales como MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, zeolita, etc. [3-6], obteniéndose diferentes formas de NTC y nanopartículas. Un estudio realizado a 750°C, en el que se empleó caolín como soporte, y cobalto como catalizador, se obtuvieron nanoesferas de carbono con diámetros de 500 a 1500 nm, lo cual se atribuyó a la sinterización del cobalto en la matriz del caolín, que aumentó el tamaño de las partículas del catalizador donde crecieron las nanoesferas [2]. Lo anterior sugiere que es indispensable considerar tanto la naturaleza del soporte como su comportamiento a temperaturas altas en la interacción soporte-catalizador.

El caolín es un aluminosilicato hidratado producto de la descomposición de rocas feldespáticas, cuyo componente principal es la caolinita (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) [7]. Durante el tratamiento térmico, la caolinita pierde los grupos OH de su estructura y se transforma en metacaolinita (450-600°C) y, posteriormente, en mulita (~1000°C) con lo que sus propiedades pueden variar notablemente. Por ejemplo, la metacaolinita muestra una actividad pozolánica importante usada en cementos y concretos [8-9], mientras que a mulita ofrece una alta estabilidad térmica, por lo que suele emplearse en el reforzamiento de materiales refractarios que operan a temperaturas altas y por periodos largos de tiempo [10-12].

Así, a partir de esta información en este trabajo se describe el estudio térmico de caolín procedente de la región de Tenango de Doria, Hidalgo, en un rango de 100 a 1000°C, el cual se realizó con ayuda de difracción de rayos X y espectrometría de infrarrojo con la finalidad de analizar los cambios estructurales durante la calcinación de dicho mineral, los cuales puedan afectar la dispersión del catalizador metálico en la síntesis de NTC por medio del método CCVD.



## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Materiales

Se estudió caolín beige (CB) de la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca, el cual es extraído del municipio de Agua Blanca de Iturbide, en la región de Tenango de Doria, Hidalgo. Así mismo, se usó caolín blanco (CD) como comparación, el cual es tratado por un proceso de asentamiento-dispersión.

### Tratamiento Térmico

3 gr. de caolín beige se depositaron en un crisol de alúmina, la cual se dispuso en un horno horizontal marca Thermolyne modelo 21100. Las muestras se calentaron en un rango de 100 a 1000°C con una rampa de 10°/min y se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente.

### Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X fue realizada con el difractómetro de rayos X Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K $\alpha$ . Las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata y se dispusieron en los portamuestras.

### Análisis químico por plasma acoplado (ICP)

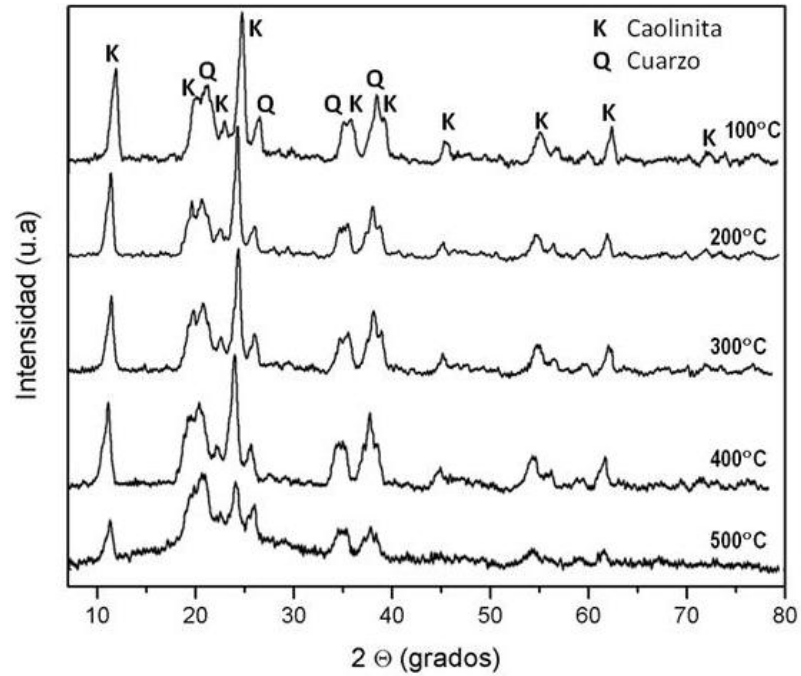
Las muestras se digestaron con HF y H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, con adición de temperatura. Posteriormente, se analizaron con un espectrómetro de plasma por acoplamiento inductivo, marca Perkin Elmer, modelo Optima 3000XL.

### Espectroscopía de Infrarrojo (IR)

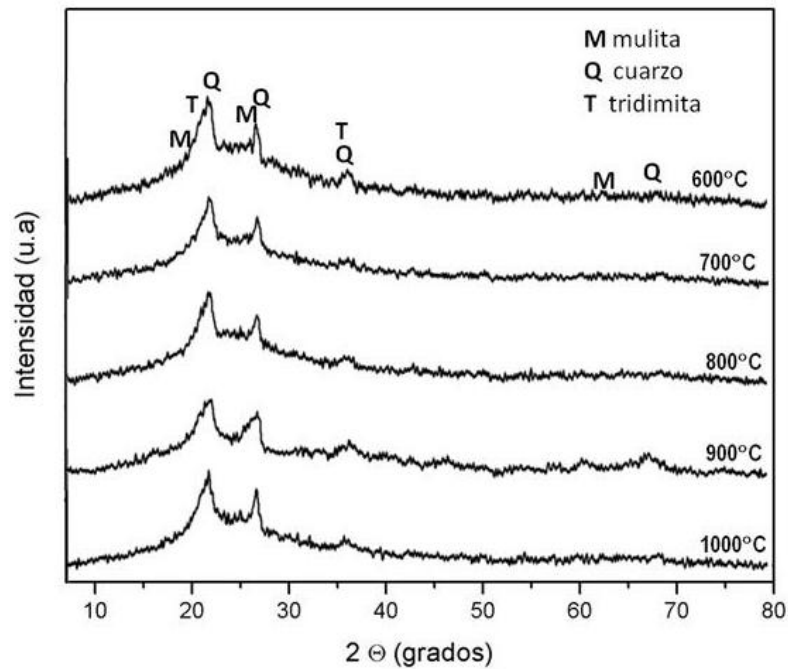
Se analizaron tres muestras a 200, 600 y 1000°C con ayuda de un espectrofotómetro de Infrarrojo marca Perkin Elmer Sytem 2000, con transformada de Fourier.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las figuras 1a y 1b muestran los difractogramas de las muestras de caolín beige calcinadas a diferentes temperaturas, en un rango de 100 a 1000 °C. La muestra inicial secada a 100°C presenta un alto contenido de caolinita y, en menor proporción, cuarzo, así como algunas impurezas representadas por óxidos de hierro y titanio, las cuales se determinaron mediante un análisis químico que se describe en la tabla 1, el cual denota un porcentaje significativo tanto de hierro como de titanio, los cuales son responsables de la coloración beige de este mineral.



a)



b)

**Figura 1.** Difractogramas de las muestras de caolín beige (CB) en los intervalos de a) 100 a 500°C y b) 600 a 1000°C.

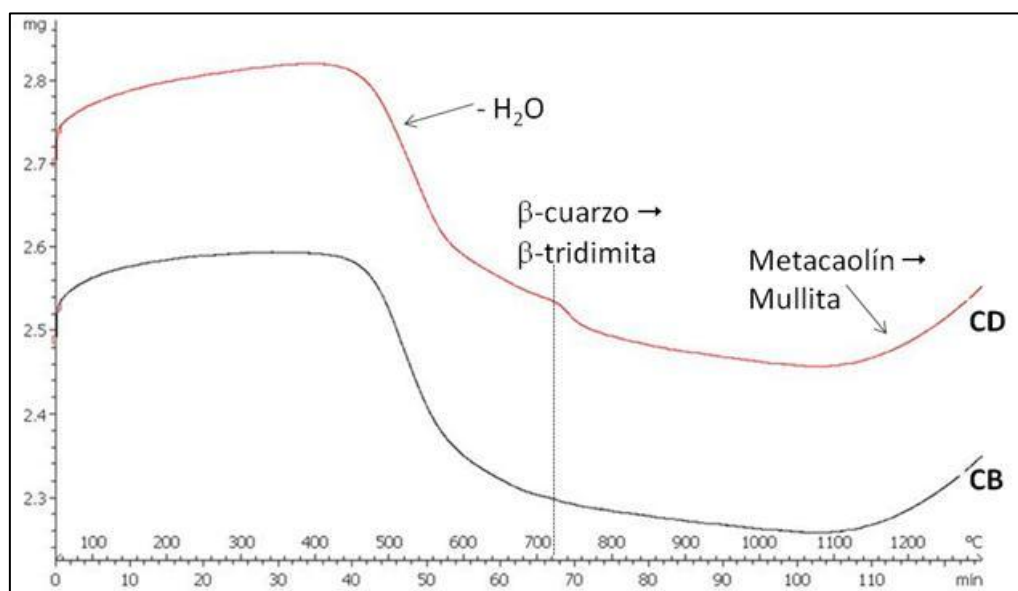




**Tabla 1.** Composición química de caolín beige (CB) y caolín blanco tratado por asentamiento-dispersión (CD).

Muestra	% en peso			
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
CB	2.53	2.42	48.18	39.46
CD	1.25	2.39	35.63	52.30

En los difractogramas correspondientes al intervalo de 100 a 500°C, los picos se ensanchan y disminuyen su intensidad, lo que sugiere una disminución de la cristalinidad de la caolinita, que se hace más notorio al cambiar de la muestra en 400°C a la de 500°C. Esto se atribuye a un proceso de deshidroxilación de la caolinita que comienza alrededor de 440°C, lo cual se observa en el termograma de la figura 2.



**Figura 2.** Análisis termogravimétrico de los caolines beige (CB) y blanco (CD).

A partir de 600°C se observa la desaparición de los picos asociados con la caolinita y la aparición de nuevos picos atribuidos a la formación de cuarzo y probablemente la transición de caolinita a metacaolinita, la cual es debida al proceso de deshidroxilación que termina hasta los 700°C aproximadamente. En el termograma de la muestra CD se observa un pico exotérmico alrededor de 720°C, asociado con la transición estructural del



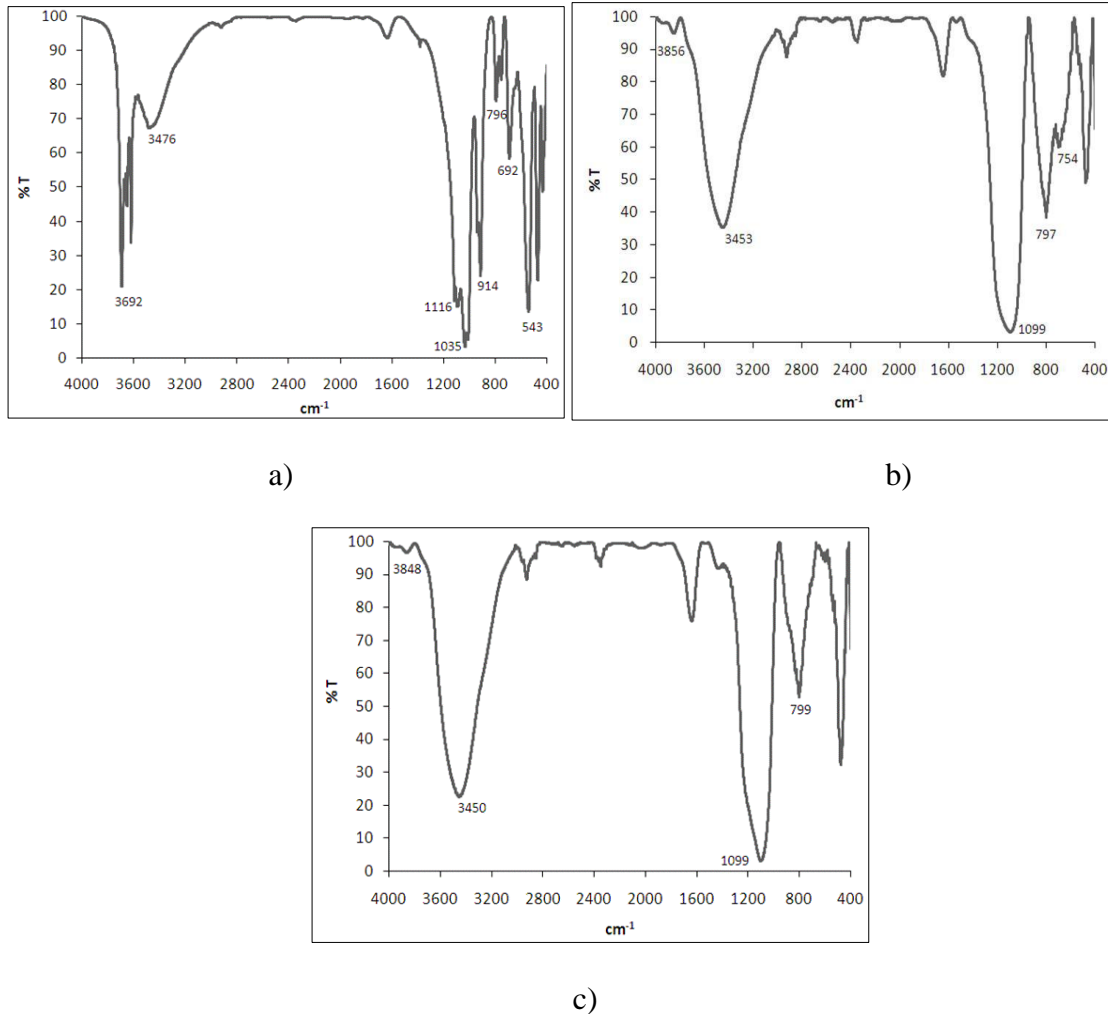
SiO<sub>2</sub> de la fase de cuarzo a tridimita. Finalmente, después en las muestras a 900 y 1000°C se observan nuevos picos en 23, 28 y 68° asociados con la formación de la fase mulita, la cual se puede corroborar por el proceso exotérmico observado en el análisis termogravimétrico a partir de 980°C. En la tabla 2 se describen las reacciones ocurridas durante las transiciones estructurales de la caolinita.

**Tabla 2.** Reacciones químicas ocurridas en las transiciones de la caolinita a diferentes temperaturas.

T (°C)	Reacción	Transformación
440- 680	$2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Caolinita → Metacaolinita
~ 720	$\beta\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	$\beta\text{-cuarzo} \rightarrow \beta\text{-}$ tridimita
~ 1000	$2(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \rightarrow 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 +$ $\text{SiO}_2$ $2(3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3) \rightarrow 2(2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3) +$ $5\text{SiO}_2$	Metacaolinita → Mulita

Por otro lado, los espectros de infrarrojo muestran un cambio importante de la caolinita a 200°C, figura 3a, después de calcinarse a 600°C, figura 3b, como se observó mediante difracción de rayos X. Esta última aún sufre alteraciones, las cuales se denotan por la banda alrededor de 1099cm<sup>-1</sup>, asociada al modo de vibración del enlace Si-O, lo que corrobora la transición de la fase metacaolinita a mulita.

A 200°C, se observan dos bandas a 760 y 796 cm<sup>-1</sup> atribuidas a vibraciones traslacionales de los grupos OH. La banda en 914 cm<sup>-1</sup> se debe al doblamiento del enlace O-H. La banda intensa alrededor de 1035 cm<sup>-1</sup> está asociada con las vibraciones en el plano de los grupos Si-O-Si, mientras que la banda en 1116 cm<sup>-1</sup> se debe al estiramiento del enlace Si-O. La banda alrededor de 3476 cm<sup>-1</sup> es característica de los grupos OH. Finalmente, alrededor de 3692 cm<sup>-1</sup> se observa una banda intensa asociada con los enlaces Al-O terminales [13-14].



**Figura 2.** Espectros infrarrojo de las muestras de caolín beige a 200, 600 y 1100°C.

En los espectros a 600 y 1100°C, se observa un ensanchamiento de las bandas alrededor de 754, 797 y 3450  $\text{cm}^{-1}$  asociadas con la presencia de grupos OH, lo que denota una alteración significativa de la superficie de la caolinita. Mientras que la banda alrededor de 1090 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ , atribuida con el estiramiento del enlace Si-O sugiere la formación de una mayor cantidad de cuarzo al ocurrir la transición de metacaolinita a mulita, como se había analizado anteriormente.



## CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X de las muestras de caolín calcinadas nos sugieren una influencia importante de la temperatura en la estructura del mineral, el cual experimenta dos transiciones importantes: de caolín a metacaolín a partir de 440°C y de metacaolín a mulita a partir de 980°C, aproximadamente. Lo anterior sugiere que si se desea emplear caolín como soporte en la producción de NTC, sería adecuado considerar un tratamiento térmico previo de este mineral para formar la fase mulita, la cual es altamente termoestable.

## REFERENCIAS

1. Zong-Xiang, X., Jing-Dong, L., Dai-Wei, L. (2005) *Matter. Sci. Eng. B*, 123, 102-106.
2. Vander Wal, R.L., Ticich, T.M., Curtis, V.E. (2001) *Carbon*, 39, 2277-2289.
3. He, N, Kuang, Y., Dai, Q., Miao, Y., Zhang, A., Wang, X. (1999) *Mater. Sci. Eng. C* 8-9, 151-157.
4. Sui, Y., Cui, B., Guardian, R., Acosta, D., Martínez, L., Perez, R. (2002) *Carbon* 40, 1011-1016.
5. Chen, P., Zhang, H. B., Lin, G. D., Hong, Q., Tsai, K. R. (1997) *Carbon* 35, 1495-1501.
6. Hernadi, K., Fonseca, A., Nagy, J.B., Bernaerts, D., Lucas, A. (1997) *Carbon* 34, 1249-1257.
7. Bergaya, E., Theng, B. K. G., Lagaly, G. (2008) *Handbooy of Clay Science, Developments in Clay Science*, 1, Elsevier. pp. 3-50
8. Cordier, A., Flahaut, E., Viazzi, C., Laurent, Ch., Peigney, A., (2005) *J. Mater. Chem.*, 15, 4041-4050.
9. Ambroise, J., Maximilien, S., Pera, J. (1994) *Adv. Cem. Bas. Mat.*, 1, 161-165.
10. Pitak, N. V. (1997) *Refractories and Industrial Ceramics*, 38, 7-8.
11. Tulyaganov, D. U., Olhero, S. M. H., M. J. Ribeiro, M. J., Ferreira, J. M. F., Labrincha, J. A. (2003) *J. Mater. Syn. Proces.*, 10, 6, 311-318.
12. Pogrebenkova, V. V., Vakalova, T. V., Gorbatenko, V. V., Grekhova, M. V. (2010) *Refractories and Industrial Ceramics*, 51, 3, 197-201.
13. Cheng, H., Yang, J., Frost, L., Liu, Q., Zhang, Z. (2011) *J. Therm. Anal. Calor.*, 103, 507-513.
14. Chacon, Z., Laverde, D., Pedraza, J. (2008) *Dyna*, 154, 73-78.



## COMPORTAMIENTO CRÍTICO DE LA VISCOSIDAD EFECTIVA EN FLUIDOS MAGNETO-REOLÓGICOS BAJO PERTURBACIONES PERIÓDICAS

Donado Pérez Fernando

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo – AAFM- Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca Hidalgo, 42184, México.

40

Un fluido magneto-reológico es un material compuesto a base de partículas magnéticas y un líquido de baja susceptibilidad magnética. Este material se caracteriza porque sus propiedades mecánicas pueden ser moduladas reversiblemente por medio de la aplicación de un campo magnético estático. En este trabajo estudiamos el comportamiento de la viscosidad efectiva de un fluido magneto-reológico base de magnetita mineral y aceite tipo Dexron cuando además de un campo estático introducimos un campo magnético transversal de baja amplitud, al que consideramos como perturbación. Encontramos que el material sufre cambios en sus propiedades físicas que dependen sensiblemente de las características de los campos especialmente del campo perturbativo. En particular la dependencia de la viscosidad efectiva como función de la frecuencia de la perturbación presenta un comportamiento crítico. Proponemos un número de Mason, razón entre las fuerzas magnética y viscosa, apropiado para este sistema y mostramos que el comportamiento crítico de la viscosidad efectiva está determinado por este número. Los resultados mostrados pueden contribuir a la implementación de nuevos dispositivos mecánicos basados en las propiedades de los fluidos magneto-reológicos.



## INTRODUCCIÓN

Un fluido magneto-reológico es un material compuesto a base de partículas magnetizables y un líquido de baja susceptibilidad magnética. Este material compuesto se caracteriza porque sus propiedades mecánicas pueden ser moduladas reversiblemente por medio de la aplicación de un campo magnético externo [1,2,3].

En un fluido MR diluido en presencia de un campo magnético estático se forman cadenas de partículas orientadas en dirección del campo magnético; estas son las responsables de los cambios en las propiedades físicas del material compuesto. Cuando simultáneamente se introduce la muestra a un campo estático y a un campo senoidal de baja amplitud, transversal al campo estático, también se forman cadenas de partículas, que en este caso describen oscilaciones angulares alrededor de la dirección del campo estático [1,4]. Durante este movimiento las cadenas “barren” el espacio a su alrededor; los extremos de las diferentes cadenas consiguen acercarse más entre sí, y frecuentemente logran unirse para formar cadenas más grandes y más gruesas que cuando no hay perturbación. El efecto neto de la perturbación sobre el tamaño de las cadenas es como si la concentración efectiva de la dispersión fuera mayor, aunque por supuesto, disminuye el número de cadenas. El mayor tamaño de las cadenas está asociado a mayores cambios en el comportamiento reológico del sistema. Así el estudio de la agregación de las partículas debido al campo efectivo, que es un campo oscilatorio, puede sentar las bases para mejorar el desempeño de un fluido MR en aplicaciones tecnológicas.

Al oscilar, las cadenas experimentan fuerzas de fricción, mientras mayor sea la amplitud de la oscilación, a una frecuencia dada, las fuerzas de fricción son más intensas y pueden incluso romper las cadenas. Sin embargo, si la amplitud se mantiene baja, las cadenas se mantienen estables. La relación entre la fuerza viscosa comparada con la magnética depende principalmente de la rapidez angular, la viscosidad del líquido donde están dispersas las partículas y la magnetización de las partículas. Para determinadas condiciones dominan las fuerzas viscosas y para otras las magnéticas, por lo que es de suponer la existencia de un umbral donde las fuerzas son equiparables y que ahí se presente un comportamiento crítico. En este trabajo mostramos que el sistema tiene un comportamiento crítico como función de la frecuencia y lo analizamos en términos del número de Mason. Proponemos una función del número de Mason cuyo comportamiento es similar al encontrado para la viscosidad efectiva.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Preparamos dispersiones de magnetita mineral en aceite tipo Dexron. Las partículas son de 65 micras de diámetro en promedio con una dispersión estándar de 15 micras. La viscosidad del líquido soporte es de 70 cP. La concentración de las partículas se mide en términos de la fracción de volumen ocupado por las partículas en el volumen total.



El campo magnético estático se genera por medio de un par de bobinas en la configuración de Helmholtz; de forma similar se genera transversalmente el campo senoidal. Ambos pares de bobinas están unidos rígidamente. Este conjunto de bobinas se usa tanto para microscopía óptica como para realizar experimentos de reología.

Las observaciones ópticas se realizan por medio de un microscopio óptico MEIJI el cual tiene adaptado una cámara digital Diagnostic Instruments. El conjunto de bobinas se coloca de tal forma que ambos campos están sobre el plano horizontal.

La viscosidad se midió por medio de un viscosímetro LV III Ultra de Brookfield. Las bobinas se colocan de tal forma que el campo estático está sobre la vertical y el campo senoidal sobre el plano horizontal. En la Fig. 1 se observa el conjunto de bobinas que se usaron en los experimentos descritos en el presente trabajo, también se observa parte del viscosímetro.

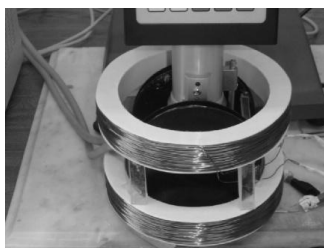


Figura 1: Bobinas de Helmholtz que producen el campo estático y el campo senoidal. La geometría cono-plato del viscosímetro se encuentra localizada en el centro del conjunto de bobinas.

Para realizar los experimentos de agregación primero se dispersan las partículas de la muestra mecánicamente. Enseguida se aplican los campos simultáneamente durante 200 s y luego se apagan los campos. Se procede entonces a tomar fotografías de los agregados. Dado que el campo visual del microscopio abarca solo un cuarto del área total de la muestra, se toman cuatro fotografías adyacentes que luego se unen, esto es con el fin de promediar la longitud de varias cadenas en las mismas condiciones.

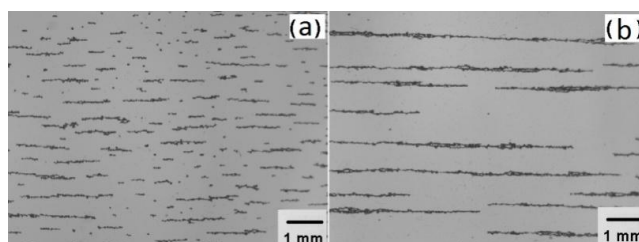


Figura 2: En (a) se muestran las cadenas que se obtienen luego de aplicar un campo estático de 80 G. En (b) se muestran las cadenas cuando además del campo estático está presente un campo senoidal cuyo valor cuadrático medio es el 15 % del campo estático.



Las fotos se analizan por medio del software Sigma Scan Pro 5 para determinar la longitud promedio de las cadenas.

Usando los resultados de viscosidad como función del tiempo se obtienen los valores de la viscosidad reducida, siendo ésta la razón entre la diferencia de la viscosidad medida en presencia del campo y la correspondiente sin campo, y la viscosidad en ausencia del campo magnético. Para un tiempo dado se extrae el valor de la viscosidad reducida y se compara con la obtenida para otras frecuencias. Se repite el experimento para otros valores del campo estático y nuevamente se realiza un barrido en frecuencia.

## RESULTADOS

En la Fig. 2 (a) observamos las cadenas formadas por las partículas cuando el sistema se expone a un campo magnético estático. En la Fig. 2 (b) se observa la clase de cadenas cuando se aplican simultáneamente los campos magnéticos, nótese la clara diferencia en la longitud de los agregados. Esta notable diferencia en la longitud promedio de los agregados debería reflejarse en la viscosidad del sistema.

En la Fig. 3, derecha, observamos el comportamiento de la viscosidad reducida como función de la frecuencia. El campo estático es de 80 G y el campo senoidal tiene una amplitud máxima de 17 G cuya raíz cuadrática media corresponde al 15 % del campo estático. El comportamiento de la viscosidad reducida presenta un máximo alrededor de una frecuencia de 3.1 Hz. Por debajo de esa frecuencia la viscosidad crece y por encima la viscosidad disminuye.

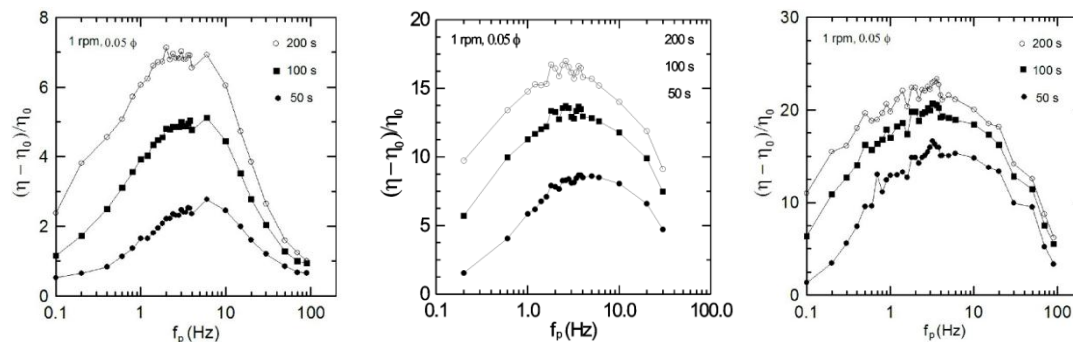


Figura 3: Izquierda, centro y derecha, corresponden a la viscosidad reducida como función de la frecuencia para 3 valores del campo estático, 60, 70 y 80 G, respectivamente.

Si cambiamos la intensidad del campo estático, ahora en 70 G obtenemos la Fig. 3, centro. Observamos un comportamiento similar al correspondiente al campo de 80 G; sin





embargo, el máximo de la longitud promedio de las cadenas se alcanza a una frecuencia menor. La Fig. 3, izquierda, en la cual el campo es aun más bajo, 60 G, confirma la tendencia: a menor campo estático, menor es la frecuencia en la que la longitud promedio de cadenas alcanza el máximo.

Se observan en las curvas fluctuaciones cerca de los puntos máximos, estas fluctuaciones no se deben a las incertidumbres asociadas al viscosímetro, ya que estas son muy pequeñas y no se muestran en la grafica. El origen de las fluctuaciones proviene de fenómenos deslizamiento y rompimiento de cadenas, ambos fenómenos inherentes a un sistema bajo esfuerzo cortante, que cerca del punto crítico son más evidentes dado que está ocurriendo una transición de un régimen dominado por las fuerzas magnéticas a otro dominado por las fuerzas viscosas. Por tal motivo la descripción física del comportamiento cerca del punto crítico resulta muy complicada; sin embargo, el comportamiento global no deja lugar a dudas de la existencia de un máximo global y que este máximo global depende de la intensidad del campo estático.

## DISCUSIÓN TEÓRICA

La existencia de comportamientos críticos en sistemas de partículas magnéticas dispersas en fluidos se ha observado en experimentos. Por ejemplo, cuando se obtiene una curva de esfuerzo cortante contra la rapidez de corte, conocida como reograma, se observa que para una frecuencia característica ocurre un cambio repentino en la pendiente del reograma; éste está asociado a una transición estructural de una fase análoga a la fase nemática de los cristales líquidos a una fase isotrópica. En dispersiones expuestas a campos rotantes se ha observado la formación de cadenas que giran siguiendo al campo. La longitud promedio de las cadenas presenta una importante disminución cuando el campo gira más rápido que una frecuencia característica. Ahora hemos de observar que tanto en el primer como en el segundo ejemplo, el comportamiento crítico sucede cuando las fuerzas viscosas tienen efectos mayores que las magnéticas. Un parámetro que mide la importancia relativa entre estas fuerzas es el llamado número de Mason. Este está definido para un par de partículas que están unidas debido al efecto de un campo externo y que se mueve respecto al líquido. Se ha observado que el comportamiento para un sistema de partículas que está formado por cadenas está gobernado claramente por este número aun cuando está definido para un par de partículas.

En sistemas con campo rotante el número de Mason,  $\eta$ , está definido por

$$\eta = \frac{12^2 \eta \omega}{\mu_o M^2},$$

donde  $\omega$  es la frecuencia del campo rotante  $\eta$  es la viscosidad del líquido soporte,  $\mu_o$  es la permeabilidad magnética y M es la magnetización.



Nosotros hemos estudiado un sistema donde el campo magnético es un campo angularmente oscilante. En este sistema también se forman cadenas de partículas que siguen la dirección del campo, en nuestro caso las cadenas oscilan angularmente y describen durante su movimiento una forma de “X”. En promedio las cadenas se mantienen orientadas en dirección del campo estático pero las oscilaciones les permiten, bajo ciertas condiciones, frecuentemente acercarse a otras cadenas y colapsarse con ellas para formar cadenas más grandes y más gruesas. En este caso hemos propuesto un número de masón de la siguiente forma

$$\eta = \frac{12^2 \eta (2\pi) f_p \psi_{\max} | \cos (2\pi f_p t) |}{\mu_o M^2},$$

donde  $f_p$  es la frecuencia del campo senoidal,  $\psi_{\max}$  es la amplitud de la oscilación de las cadenas y  $t$  es el tiempo. Se observa que este número de Mason depende del tiempo, además siempre está definido positivo porque la expresión se refiere a una razón entre las magnitudes de las fuerzas. El comportamiento del promedio temporal del número de Mason como función de la frecuencia no presenta un comportamiento crítico, más aún, su comportamiento es lineal. Por lo tanto el promedio simple del número de Mason no es adecuado para describir el comportamiento global de la viscosidad reducida.

En busca de una función del número de Mason que tenga un comportamiento similar o al menos cualitativamente similar al de la viscosidad reducida, hemos retomado y adaptado a nuestro sistema algunos resultados provenientes de sistemas bajo campos rotantes. Esencialmente esto lo podemos realizar porque nuestro sistema puede considerarse, en pequeños intervalos de tiempo, como un sistema rotante.

En la literatura pueden encontrarse expresiones para la posición angular de partículas alargadas que poseen momentos dipolares permanentes y que están expuestas a un campo rotante [4]. Esta expresión también ha sido usada para el estudio de partículas con momento dipolar magnético inducido en un campo rotante, aunque en este último caso solo es aplicable mientras las partículas se mueven en sincronía con el campo. Por otra parte, algunos estudios muestran que el número de Mason puede ser considerado como una frecuencia adimensional en expresiones de movimiento en términos de distancia y tiempo adimensionales [5]. Entonces proponemos para nuestro presente estudio una expresión para la posición angular de cadenas de partículas expuestas a un campo rotante, esto es

$$\frac{d\psi}{d\tau} = \frac{MH}{\alpha} \sin (\eta \tau - \psi),$$

donde  $\eta$  es el numero de Mason,  $\tau$  es un tiempo adimensional,  $\psi$  es la posición angular y  $\alpha$  es un coeficiente de rozamiento. Esta expresión puede reescribirse usando la diferencia de fase entre el campo rotante y la dirección de las cadenas  $\beta$ , esto es



$$\frac{d\beta}{d\tau} = \eta - \eta_c \sin(\beta),$$

donde  $\eta_c$  es el número de Mason crítico.

Hemos realizado un análisis numérico de esta última ecuación y hemos obtenido curvas del comportamiento tanto de la diferencia de fase como de la posición angular, obtenida a través de la relación entre ellas. Obtuvimos las siguientes graficas.

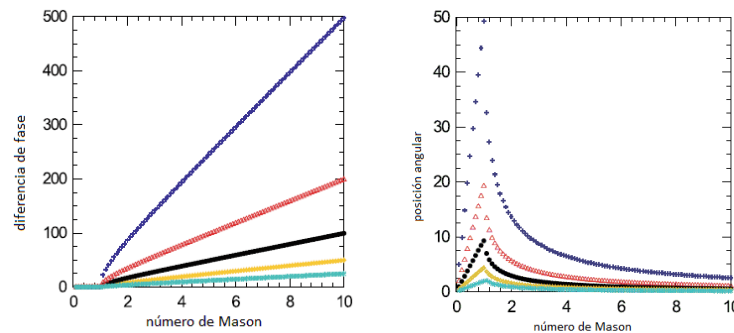


Figura 4: Izquierda, diferencia de fase como función del número de Mason para diferentes tiempos de simulación. Derecha, posición angular para las mismas condiciones que la figura de la izquierda.

Se observa que la diferencia de fase cambia notablemente solo cuando el número de Mason es mayor a la unidad. Esto significa que cuando el número de Mason es menor a la unidad las cadenas se mueven en sincronía con el campo, las cadenas no se retrasan. En cambio cuando el número de Mason es mayor a la unidad, observamos que la diferencia de fase crece rápidamente, las cadenas se retrasan respecto del campo y la rapidez con que rotan es cada vez menor y frecuentemente se llega a la situación cuando las cadenas se rompen debido a la interacción magnética.

Basados en estos resultados, proponemos la siguiente descripción para la dinámica de las cadenas en un medio expuesto a campo oscilatorio: durante los intervalos de tiempo cuando el número de Mason es menor que la unidad, las cadenas siguen al campo y se mueven en sincronía con él. Las cadenas oscilan y la agregación lateral es favorecida. En cambio en los intervalos donde el número de Mason es mayor a la unidad las cadenas se retrasan respecto del campo, no se mueven en sincronía con él y la amplitud de la oscilación es pequeña, esto último no favorece la agregación lateral.

Esta descripción de la dinámica de las cadenas en un campo oscilatorio está acorde con los resultados experimentales acerca de la longitud promedio de cadenas en un campo oscilatorio, como podemos observar en la siguiente grafica.

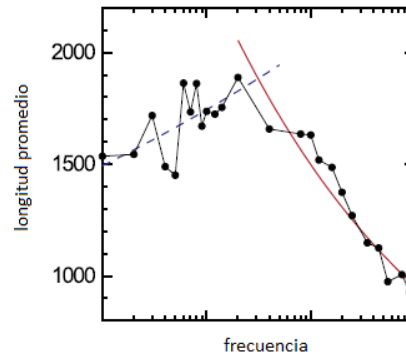


Figura 5: Promedio de la longitud de cadenas como función de la frecuencia.

Dado que la formación de las cadenas determina las propiedades mecánicas, entre ellas la viscosidad, la viscosidad se ve afectada también por la perturbación.

Así la propuesta para el promedio del número de Mason  $\bar{\eta}$  es como sigue

$$\bar{\eta} = \frac{1}{T} \int_0^T \kappa \eta dt$$

En esta expresión del promedio del numero de Mason el factor  $\kappa$  es cero si el número de Mason es mayor que la unidad y es igual a 1 si el numero de Mason es menor que la unidad. Si realizamos este promedio obtenemos la grafica que a continuación presentamos.

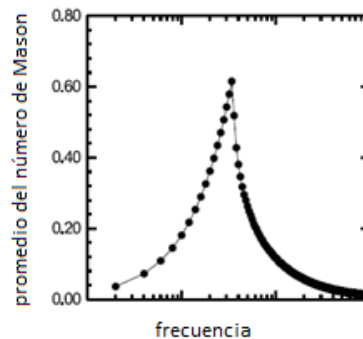


Figura 6: Promedio del numero de Mason como función de la frecuencia.

Lo interesante de esta grafica es que presenta un máximo alrededor de una frecuencia que prácticamente coincide con la correspondiente a la viscosidad reducida y a la de agregación.

Observando nuevamente las graficas de la longitud promedio de los agregados, la viscosidad reducida y el promedio del número de Mason que hemos propuesto,



encontramos que coinciden en que presentan un máximo alrededor de una frecuencia del campo oscilatorio y que las respectivas frecuencias son muy cercanas entre sí. La diferencia más notable entre el promedio del número de Mason y las curvas experimentales, puede observarse en las concavidades de las curvas. Para lograr un mejor acuerdo quizá sea necesario mejorar la propuesta para el promedio tomando en consideración que la transición no es abrupta y por lo tanto el factor  $k$  de la propuesta quizá deba ser una función continua. En todo caso esta primera aproximación resulta adecuada para nuestro sistema.

En el caso de la medición de la viscosidad reducida es de notar que la frecuencia a la que se alcanza el máximo coincide más o menos con la de agregación y el promedio del número de Mason porque se usó una rapidez de corte pequeña. Para rapideces de corte mayores se espera que las frecuencias a los que ocurren los máximos sean diferentes.

## CONCLUSIONES

Encontramos que el material sufre cambios en sus propiedades físicas que dependen sensiblemente de las características de los campos, especialmente del campo perturbativo. En particular la dependencia de la viscosidad efectiva como función de la frecuencia de la perturbación presenta un comportamiento crítico. Hemos propuesto una función del número de Mason que presenta cualitativamente el mismo comportamiento como función de la frecuencia como el mostrado por la viscosidad reducida. Esta propuesta está basada en observaciones para un sistema de cadenas rotantes, que es un sistema cercano pero diferente. De acuerdo con el presente trabajo, el uso de perturbaciones magnéticas induce un nuevo mecanismo de control estructural y consecuentemente de las propiedades físicas en los fluidos MR. Este mecanismo puede contribuir a encontrar un procedimiento para causar mayores cambios en las propiedades físicas de los fluidos magneto-reológicos. Esto será de gran beneficio en la implementación de nuevos dispositivos mecánicos basados en las propiedades de los fluidos magneto-reológicos. Los estudios aquí realizados podrían en principio ser repetidos con adecuados cambios en otros sistemas similares, entre tales sistemas encontramos los fluidos electro-reológicos.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de CONACyT, convenio 80629.



## REFERENCIAS

- [1] F. Donado, U. Sandoval, and J.L. Carrillo, Phys. Rev. E **79**, 011406 (2009)
- [2] M. Chaker, N. Breslin and J. Liu, Proc. 7th. Int. Conf. on ER Fluids and MR Suspensions, Ed. R Tao (World Scientific, Singapore, 2000 ) pag. 366
- [3] E.M. Furst and A.P. Gast, Phys. Rev. E. **62** 6916 (2000)
- [4] U. Sandoval, J.L. Carrillo, and F. Donado, Rev. Mex. Fis. E **56** (1) 123 (2010)
- [5] A. Cebers and M. Ozols, Phys. Rev. E **73**, 021505 (2006).
- [6] S. Melle, O.G. Calderon, M.A. Rubio, and G.G. Fuller, Phys. Rev. E **68**, 041503 (2003)



## EFFECTO DEL CROMO EN LA VENTANA DE PROCESAMIENTO PARA EL AUSTEMPERIZADO DE UN HIERRO NODULAR

HERNÁNDEZ HERNANDEZ R.A.<sup>1</sup>, BEDOLLA JACUINDE A<sup>2</sup>., GONZÁLES  
FUENTES A.<sup>2</sup>, PÉREZ MORQUECHO J.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo., México., C.P. 42184.

<sup>2</sup>Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Instituto de Investigaciones Metalúrgicas. Av. Francisco J. Mujica S/N Ciudad Universitaria. Morelia, Michoacán México C.P. 58030, e-mail: angelitofox3@hotmail.com

A partir de los años 80, se comenzó a aplicar un tratamiento térmico relativamente nuevo en hierros nodulares, el Austempering o Austemperizado. La característica fundamental del tratamiento térmico es donde la aleación presentará una estructura, que en sus orígenes fue confundida con la bainita, y que hoy se sabe es una mezcla de austenita residual y ferrita, conocida como Ausferrita, que es la estructura óptima del Hierro Dúctil Austemperizado (HDA).

La estructura se produce mediante la transformación isotérmica en un hierro nodular a temperatura determinada y por tiempo específico. Una limitante en el tratamiento térmico, es que para un adecuado tratamiento y para obtener propiedades mecánicas óptimas, es necesario desarrollar el tratamiento en un rango de tiempos bastante estrecho (ventana de procesamiento), lo cual es muy problemático a nivel industrial.

Las propiedades mecánicas obtenidas en este tipo de aleaciones son bastante altas comparadas con aleaciones coladas, o, a las cuales se les han aplicado otros tratamientos térmicos. La razón de esto, es precisamente la estructura ausferrítica que presenta; dicha estructura sólo puede obtenerse en hierros y no en aceros ya que en estos últimos el contenido de silicio es bastante bajo, mientras que en hierros la presencia de altos contenidos de silicio contribuye a la obtención de dicha estructura.

En este trabajo se estudia el efecto de adiciones pequeñas de cromo sobre la ventana de procesamiento, esto con miras a obtener una mejoría en propiedades mecánicas y tribológicas de un hierro nodular, mediante la aplicación de un tratamiento térmico de austemperizado, no existe información referencial acerca del efecto del cromo en el austemperizado porque en presencia de carbono se tienden a formar carburos; sin embargo, en contenidos bajos, como en este caso, se evitó la formación de dichos carburos.



## I. INTRODUCCIÓN

La producción de piezas de hierro gris, uno de los materiales ingenieriles antiguamente más utilizados por el hombre, hasta el final del siglo XIX, estaba basada en la experiencia empírica. Su estructura metalográfica estaba determinada por ser una mezcla de acero ( $\text{Fe}_3\text{C}$  y  $\text{Fe}$ ) y grafito cristalino, este último en forma de hojuelas. La presencia combinada de agudas hojuelas de grafito y la dureza y fragilidad del carburo de hierro, proporcionaban al material alta fragilidad y una máxima elongación de entre 0.1 y 0.5 %, además de una relativa baja resistencia a la tensión, normalmente debajo de 35 Pa [1].

Utilizando elementos modificadores de la morfología del grafito, tales como Mg y Ce, a partir de la década de los 50 se comenzó a producir comercialmente hierro nodular, cuya característica metalográfica en comparación con el hierro gris, es la forma del grafito, presentándose en el hierro nodular en forma de esferas o nódulos, de ahí su nombre de nodular. En la década de los 60 este material, relativamente nuevo, alcanza los mayores niveles de producción, y la industria (especialmente la automotriz) tiende hacia el cambio de los materiales antes utilizados (en algunas piezas, hierro gris y acero, por el hierro nodular) [1, 2, 3].

Desde entonces, el hierro nodular ha venido sustituyendo al acero en varios usos, porque cumple con características tales como alta resistencia, buena ductilidad y resistencia al impacto, características que no posee el hierro gris; en el hierro maleable, estas pueden obtenerse, pero su producción implica tratamiento térmico, mientras que estas propiedades en el hierro nodular se obtienen en condiciones de colada. Piezas con propiedades aún mejores pueden ser obtenidas con acero, pero no en condiciones de colada, sino por forja del mismo, lo cual implica un aumento en el costo de procesamiento del material [3].

Muchas veces es necesario producir piezas de hierro nodular con altas propiedades de resistencia, de tal manera que puedan soportar el esfuerzo a que serán sometidas durante su vida útil, en el hierro nodular es posible incrementar la resistencia mecánica, ya sea por tratamiento térmico o por modificación de la composición química base, esto para una sección o espesor determinado [3, 4].

A partir de los años 80, se comenzó a aplicar un tratamiento térmico relativamente nuevo en hierros nodulares, el Austempering o Austemperizado. La característica fundamental del tratamiento térmico es donde la aleación presenta una estructura, que en sus orígenes fue confundida con la bainita, y que hoy se sabe es una mezcla de austenita residual y ferrita, conocida como Ausferrita, que es la estructura óptima del Hierro Dúctil Austemperizado (HDA).

La estructura se produce mediante la transformación isotérmica en un hierro nodular a temperatura determinada y por tiempo específico. Una limitante en el tratamiento térmico, es que para un adecuado tratamiento y para obtener propiedades mecánicas óptimas, es necesario desarrollarlo en un rango de tiempos bastante estrecho (ventana de procesamiento), lo cual es muy problemático a nivel industrial.

Las propiedades mecánicas obtenidas en este tipo de aleaciones son bastante altas comparadas con aleaciones coladas, o, a las cuales se les han aplicado otros tratamientos





térmicos. La razón de esto, es precisamente la estructura ausferrítica que presenta; dicha estructura sólo puede obtenerse en hierros y no en aceros ya que en estos últimos el contenido de silicio es bastante bajo, mientras que en hierros la presencia de altos contenidos de silicio contribuye a la obtención de dicha estructura [4].

Mediante este tratamiento térmico se busca aumentar también la resistencia al desgaste en los hierros, ya que por antecedentes se sabe que esta estructura responde muy bien bajo condiciones de desgaste severo.

A la fecha el hierro dúctil austemperizado (HDA) se usa en diversas piezas mecánicas como engranes, ruedas para locomotoras y partes de suspensión en las mismas, piñones y engranes de gran dimensión para uso industrial y cigüeñales, cadenas en la industria minera, placas de recubrimiento de trituradoras y molinos, propelas y carcasas en bombas de transporte de lodos, etc.

Las ventajas del HDA son la obtención de piezas vaciadas en moldes con la forma prácticamente deseada; su aptitud para fundición; menor peso específico que los aceros; buena atenuación al ruido; buena resistencia a la fricción, lo que significa menos desgaste de la superficie. Por consiguiente, los beneficios económicos pueden ser los siguientes: menores costos en materias primas y ahorros hasta en un 30% de energía cuando es usado para la producción de piezas automotrices.

El objetivo principal del presente trabajo es estudiar el efecto de adiciones pequeñas de cromo sobre la ventana de procesamiento, esto con miras a obtener una mejoría en propiedades mecánicas y tribológicas de un hierro nodular, mediante la aplicación de un tratamiento térmico de austemperizado, no existe información referencial acerca del efecto del cromo en el austemperizado porque en presencia de carbono se tienden a formar carburos; sin embargo, en contenidos bajos, como en este caso, se espera evitar la formación de dichos carburos [4].

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La composición química base deseada del hierro nodular, requerido para el presente trabajo, es una composición aproximada a la eutéctica, es un hierro de composición comercial: ~3%C, ~3%Si, ~0.5%Mn, ~0.3%Mo, ~0.3%Cu; además de contenidos de cromo en el rango de 0% hasta 0.5%. La fabricación del hierro nodular con dicha composición, se realizó en un horno de inducción de 250 kilogramos (sin marca), a partir de materiales comerciales de alta pureza en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la U.M.S.N.H. Se utilizaron materias primas de alta pureza para evitar la introducción de elementos que pudieran alterar la composición química del hierro. El principal material utilizado es una aleación comercial, llamada metal sorel, cuya composición química es mostrada en la siguiente tabla.



Tabla 1. Composición química del metal sorel.

ELEMENTO	CONTENIDO (% en peso)
Carbono	3.99
Azufre	0.005
Fósforo	0.007
Silicio	0.168
Manganeso	0.008
Hierro	95.822

Se utilizaron cobre y cromo electrolítico (99.9% de pureza), manganeso puro, ferro-molibdeno (56% Mo), y se adicionó silicio puro. Se fabricaron 200 Kg de hierro nodular para obtener 10 lingotes tipo “T block”.

La cuantificación de fases en el hierro nodular (en condiciones de colada) se realizó mediante fotografías digitales, tomadas a diferentes magnificaciones y con la ayuda de un software analizador de imágenes (SIGMASCAN V 5.0). Las fotografías fueron tomadas mediante una cámara digital Nikon Colpix 9500, adaptada directamente al microscopio metalográfico Nikon Epiphot 300.

El tratamiento térmico de homogenización se realizó en un horno de resistencias eléctricas (marca Felisa, modelo 300 E) por tres días a 1000 °C posteriormente el material fue extraído del horno y enfriado rápidamente en agua fría para evitar difusión durante el enfriamiento.

El tratamiento térmico de austemperizado se realizó mediante dos hornos de resistencia eléctrica acoplados (marca Felisa, modelo 300 E), a 1000 °C por 40 min en uno de los hornos e inmediatamente templadas hasta 350°C en un baño de sales (Nitrato de potasio y Nitrato de sodio a 50%) colocado en el otro horno.

La cuantificación del contenido de austenita residual se midió por difracción de rayos X. Para tal efecto se utilizó un difractómetro SIEMENS 5000, utilizando radiación Cu-K $\alpha$  en un rango de  $2\theta$  de 30° a 130°.

La estructura del material austemperizado se observó mediante el microscopio óptico y el microscopio electrónico de barrido utilizando un Jeol 6400, operado a 20 kV para fotografía y microanálisis.

Los ensayos de dureza del material fueron realizados en las muestras metalográficas atacadas con Nital 2%. Se utilizó un durómetro marca Officine Galileo, modelo A 200, en la escala Rockwell C con 150 kilogramos de carga y un indentador de diamante, típico de esta escala. La resistencia a la tensión y a la cedencia fueron medidas mediante el ensayo de tensión en una máquina universal Shimadzu UH-300kNI, en probetas de dimensiones estándar (ASTM 897M). El desarrollo experimental se muestra en la figura 1.

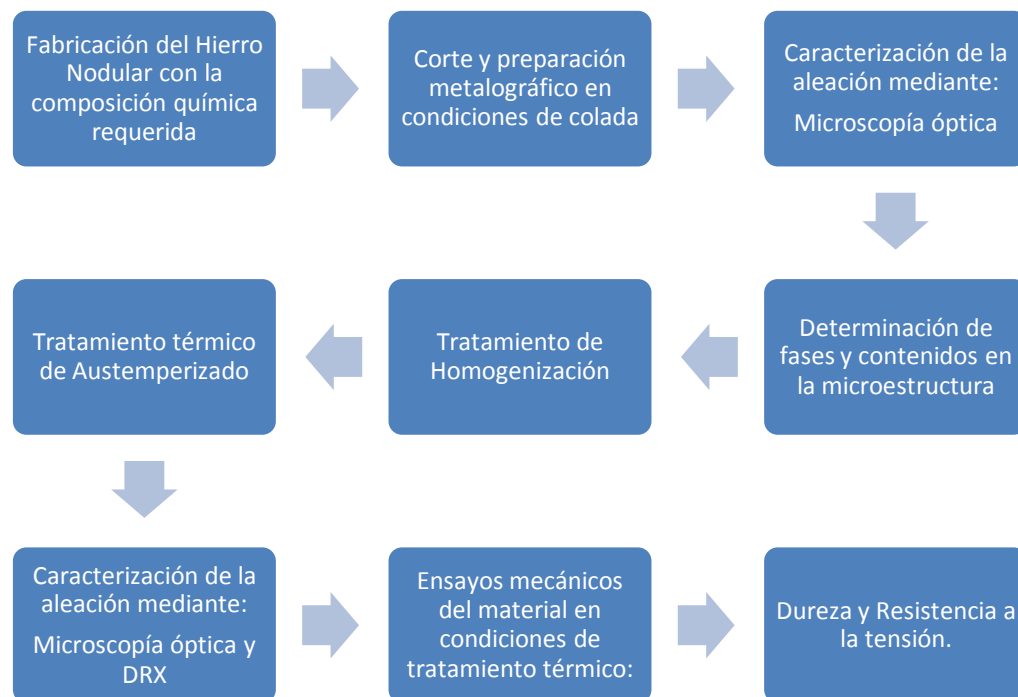


Figura 1. Esquema del desarrollo experimental

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### III.1. Composición química

La composición química del material experimental se muestra en la tabla 2. El análisis químico fue realizado por espectrometría de emisión óptica en la empresa ARBOMEX en Celaya Gto. Cabe señalar que se fabricaron cinco hierros con diferentes adiciones de cromo, sin embargo, al final se seleccionaron sólo tres de ellos, ya que los otros dos presentaron morfologías de grafito degenerado, por lo que no fueron considerados nodulares. Así que al final sólo se seleccionaron los tres hierros que presentaron una buena nodularidad, los cuales se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Hoja de laboratorio de la composición química de los hierros nodulares

ARBOMEX		LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO																	
Partes de Precisión Fundidas y Maquinadas		*ANALISIS DE MUESTRAS REALIZADO EN EQUIPO ESPECTRO DE EMISION OPTICA MARCA: SPECTRO M-8																	
		% DE C Y S REALIZADO EN DETERMINADOR MARCA :ELTRA CS-800																	
MUESTRA #	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Mg	Sn	P	Al	Pb	Ti	V	B	Co	Ca	C	S	
1	3.15	0.68	0.029	0.39	0.022	0.46	0.066	0.005	0.032	0.029	0.002	0.012	0.024	0.001	0.019	0.002	3.123	0.011	
2	3.13	0.78	0.18	0.35	0.025	0.5	0.049	0.007	0.029	0.049	0.002	0.014	0.025	0.001	0.020	0.003	3.311	0.008	
3	3.31	0.71	0.39	0.35	0.022	0.45	0.026	0.004	0.023	0.023	0.002	0.012	0.023	0.001	0.018	0.001	3.001	0.013	
ANALISTA: J.GPE. VARGAS CAÑADA																			
Vo.Bo.: RUBEN EQUIHUA M.																			

En el caso del material seleccionado para el trabajo, existe una muy buena homogeneidad en la composición química, como se puede observar para los contenidos de manganeso,



molibdeno, cobre, etc. aparentemente los contenidos de silicio y carbono parecen un poco diferentes, sin embargo, el contenido de carbono equivalente ( $CE = \%C + \frac{1}{3} \%Si$ ) es muy similar al final. Este contenido de carbono equivalente define el camino de solidificación de las aleaciones, así que con esto se garantiza una composición química similar en los hierros experimentales. Por otra parte, los contenidos de magnesio y de azufre residual están dentro de los límites especificados para la obtención de hierros de buena nodularidad. Lo que si se observa claramente es una diferencia en los contenidos de cromo. En el primer hierro se tiene 0.029% lo cual es prácticamente despreciable, ya que se presume que en esas cantidades no presenta ninguna influencia, el hierro número dos tiene 0.18% y el hierro número tres 0.39%. Así que en esas condiciones es posible atribuir a la diferencia en contenido de cromo, las diferencias obtenidas en microestructura y propiedades observadas en los hierros durante el presente estudio. En la composición química se puede observar también la presencia de trazas de otros elementos que, en esas cantidades no tienen ningún efecto significativo ni sobre la estructura ni sobre las propiedades del material [5].

### III.2. Microestructura de colada

La figura 2 muestra la estructura de los tres hierros en condiciones de colada y en condiciones de pulido únicamente. Esto con el objeto de observar sólo la morfología del grafito contrastada con la matriz bajo el microscopio óptico. En esta figura se observa la gran similitud que hay en la estructura, forma, tamaño y volumen de grafito en los diferentes hierros. En la tabla 3 se muestran las mediciones hechas por análisis de imágenes de nodularidad, contenido de nódulos por unidad de área, tamaño de los nódulos y volumen de grafito para los tres hierros. Estos resultados indican que las pequeñas diferencias en el contenido de cromo no afectan a estos valores.

Es sabido que la nodularidad depende en gran medida del nivel de desulfuración y de la presencia de magnesio residual en el hierro [6]. En los tres materiales esos valores de magnesio y azufre son similares. El contenido de nódulos y su tamaño dependen de la efectividad de inoculación, así como de la velocidad de enfriamiento durante el proceso de solidificación, para este caso, los tres hierros fueron vaciados sin una post-inoculación después del tratamiento de nodulización, vaciados a la misma temperatura ( $1450^{\circ}C$ ) monitoreada por el pirómetro y solidificados en condiciones muy similares (moldes de arena).

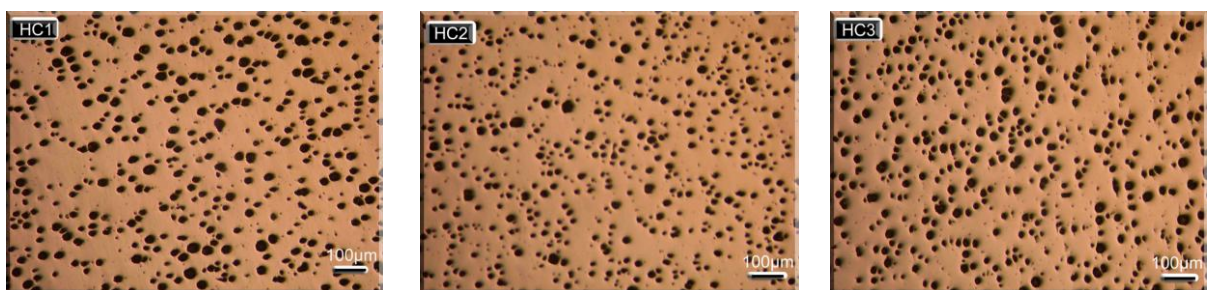


Figura 2. Aspecto general de los nódulos de grafito en los hierros experimentales. (HC1) hierro colado sin cromo, (HC2) hierro colado con 0.2%Cr y (HC3) hierro colado con 0.4%Cr.



Por otra parte, el volumen de grafito precipitado también es en gran medida función del proceso de inoculación y de la velocidad de enfriamiento, la generación de mayor cantidad de centros de nucleación genera un mayor volumen de grafito durante la solidificación eutéctica, sin embargo, algunos elementos químicos también pueden influir en este factor, tal es el caso del silicio [6]. Sin embargo, la combinación de silicio y carbono (CE) es homogénea por lo que es lógico que se tengan valores similares en el volumen de grafito. La homogeneidad en estos valores es muy importante, ya que el tratamiento térmico a desarrollar involucra un proceso de difusión de carbono que es el que gobierna los procesos de transformación [7]. Este proceso de difusión se realiza de la matriz a los nódulos o bien de los nódulos a la matriz, y si el número de nódulos es similar en los tres hierros, quiere decir que las distancias de difusión que el carbono deberá viajar serán las mismas en las tres aleaciones. En estas condiciones, se podrán atribuir las diferencias en microestructura a los efectos de segregación y difusivos del elemento cromo [7, 8].

Tabla 3. Características de los nódulos en los tres hierros utilizados, medidas por análisis de imágenes en fotografías de microscopía óptica.

MUESTRA	Nodularidad (%) (Factor de forma)	Nod/mm <sup>2</sup>	Diámetro de Nódulos (µm)	Volumen de grafito (%)
Hierro 1 (0% Cr)	73	327	24	17
Hierro 2 (0.2% Cr)	76	341	21	14
Hierro 3 (0.4% Cr)	70	351	23	16

El efecto del cromo sí puede causar diferencia en la estructura de la matriz de los hierros [9]. Las fotografías de la figura 3, muestran la microestructura de los tres hierros en condiciones pulidas y atacadas para revelar la matriz, muestran una variación poco perceptible visualmente en las cantidades de las fases perlita y ferrita. Sin embargo, las mediciones realizadas por análisis de imágenes (tabla 4), sí muestran variación. Para el hierro 1 y considerando sólo la estructura de la matriz sin involucrar el grafito, la matriz es 58% ferrita y 42% perlita, para el hierro 2 con 0.2% Cr, el contenido de ferrita es de 54% y de perlita de 46%, mientras que para el hierro 3 con 0.4% Cr, el contenido de perlita es de aproximadamente 50% y de ferrita 50%. En este caso es bien sabido que el cromo por ser un elemento formador de carburos tiene una tendencia a la estabilización de la fase perlita de manera que durante la solidificación y el enfriamiento, los efectos segregantes de este elemento dan pauta a una mayor formación de perlita durante la transformación eutécticoide [9, 10].

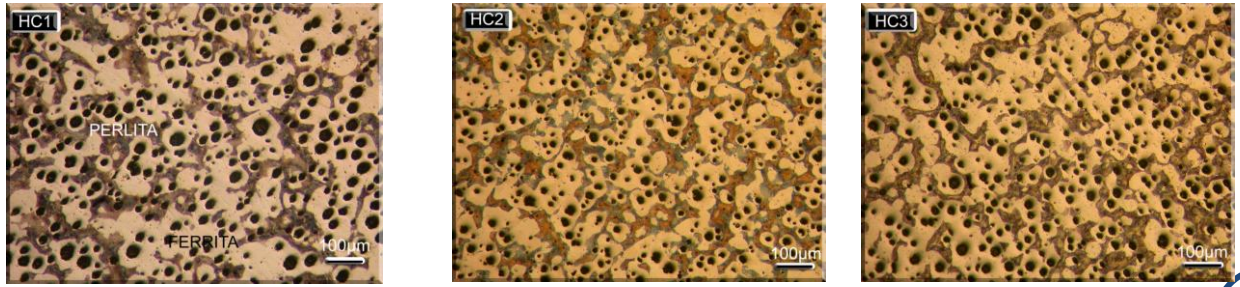


Figura 3. Aspecto general de la estructura de la matriz de los tres hierros experimentales. (HC1) hierro sin cromo, (HC2) hierro con 0.2%Cr y (HC3) hierro con 0.4%Cr.

Tabla 4. Contenido de las fases ferrita y perlita en los tres hierros utilizados, medidas por análisis de imágenes en fotografías de microscopía óptica.

MUESTRA	Volumen de Ferrita (%)	Volumen de Perlita (%)
Hierro 1 0% Cr	58	42
Hierro 2 0.2% Cr	54	46
Hierro 3 0.4% Cr	50	50

### III.3. Microestructura homogenizada

El material en estudio fue sometido a un tratamiento térmico de homogenización por 72 horas a 1000°C. El objetivo de este tratamiento es el de eliminar la segregación de elementos químicos que se presentan de manera natural durante la solidificación. El objetivo de este tratamiento es el de eliminar la segregación de elementos químicos que se presentan de manera natural durante la solidificación [10]. Después de cumplido este periodo de homogenización, el material fue templado en agua para llevar la temperatura hasta la ambiente de una manera rápida y así evitar posibles segregaciones durante el enfriamiento. La estructura resultante es una matriz totalmente martensítica tal como se puede observar en las fotomicrografías de las figura 4.

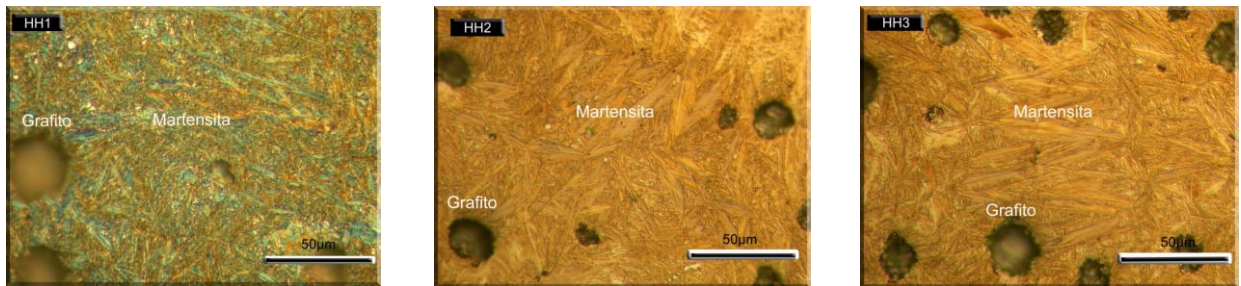


Figura 4. Fotografías de microscopio óptico mostrando la estructura martensítica del hierro con 0.4%Cr después del tratamiento térmico de homogenización.

#### III.4. Microestructura del hierro austemperizado homogenizado

Los tres hierros homogenizados con diferentes contenidos de cromo fueron sometidos a un calentamiento a 1000°C por 40 min y después templadas hasta 350°C; se dejaron transformar a esa temperatura por tiempos que fueron de 5 hasta 150 minutos. La figura 5, muestra fotomicrografías del microscopio óptico donde se muestra la microestructura de los hierros homogenizados; sin cromo (HH1), con 0.2% de cromo (HH2), 0.4% cromo (HH3) todas a un tiempo de 60 minutos. Se observó que prácticamente desde la primera muestra austemperizada a los 5 minutos mostraron una estructura totalmente ausferrítica.

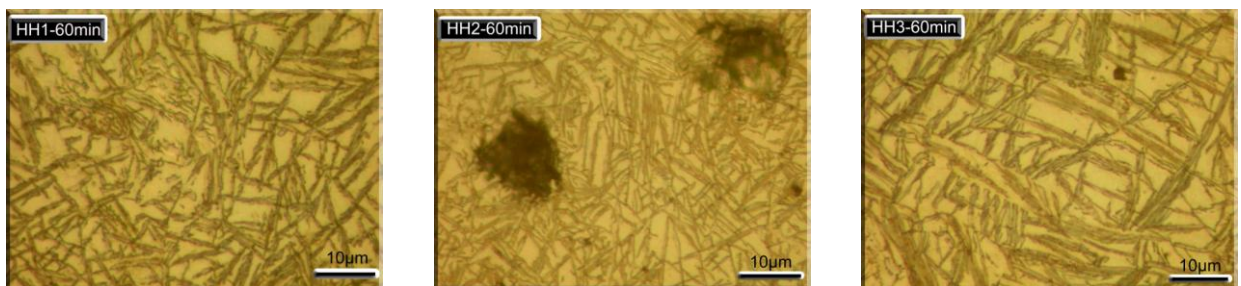


Figura 5. Fotografías de microscopio óptico mostrando la microestructura de los hierros homogenizados austemperizados sin cromo (HH1), con 0.2% de cromo (HH2), 0.4% cromo (HH3) todas a un tiempo de 60 minutos.

Para el hierro homogenizado sin cromo, la transformación de austenita es mínima durante los primeros 10 minutos, por lo que durante el posterior enfriamiento hay una transformación a mezclas de martensita, ferrita y austenita retenida como se verá más adelante. En el caso de los hierros homogenizados con cromo, la transformación de la fase austenita se ve acelerada desde tiempos cortos de austemperizado, de manera que aquí la estructura ausferrítica se obtiene desde esos tiempos cortos. El hecho de que la composición química sea muy homogénea en toda la matriz de los hierros, da la pauta a esperar que las propiedades mecánicas sean de la misma manera muy homogéneas en cada hierro sin mucha influencia del tiempo de austemperizado a que fueron sometidos [10].



### III.5. Contenidos de austenita residual hierro austemperizado homogenizado

La figura 6, muestra los resultados del cálculo de austenita en la estructura final de los hierros homogenizados después de haber sido austemperizados. En realidad no se observa una tendencia clara en la variación de austenita para los diferentes tiempos de austemperizado, pero para los diferentes contenidos de cromo sí se observa. A mayor contenido de cromo, el contenido de austenita residual es menor; sin embargo, no se observa una posible caída en el contenido de austenita después del tiempo más largo de austemperizado. Quizá este efecto de disminución se presente a tiempos de austemperizado mucho más largos debido a que la composición química en todo el hierro es mu

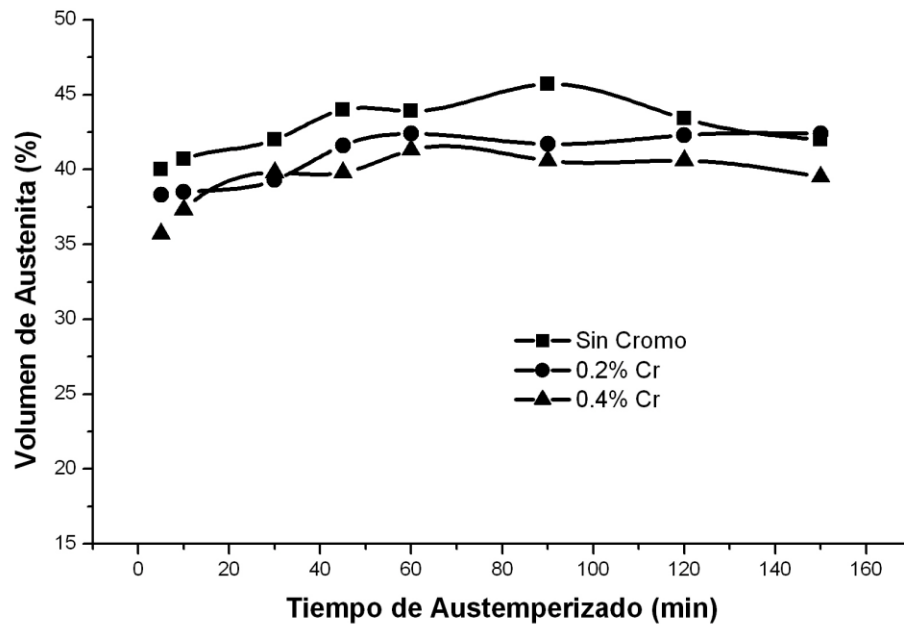


Figura 6. Volumen de austenita en función del tiempo de austemperizado (hierro homogenizado).

Lo interesante de estos resultados es observar los máximos de austenita en los tres hierros en una gráfica tridimensional, como se muestra en la figura 7. La superficie oscura indica los valores máximos de austenita y se observa ligeramente que los contenidos son máximos en el hierro sin cromo, prácticamente para todos los tiempos de austemperizado, disminuyendo al aumentar el contenido de cromo y básicamente se concentran al centro de la gráfica. Esta superficie representa la etapa intermedia entre la etapa I de transformación de austenita a ferrita y la etapa II de transformación de austenita a bainita [11]. El hecho de que no aparezca la etapa II, donde existiría la formación de bainita por la precipitación de carburos secundarios, puede ser debida a que el grado de homogenización es tal que la concentración de cromo es muy baja en cada punto de la matriz y se requiere de tiempos muy largos para que éste se pueda difundir hasta los sitios adecuados para precipitar los carburos que dan lugar a la transformación bainítica característica de la etapa II en el austemperizado de hierros nodulares [11, 12]. En estas





condiciones, la ventana de procesamiento no es completamente clara pero se observa un ligero cierre de esta a medida que incrementa el contenido de cromo.

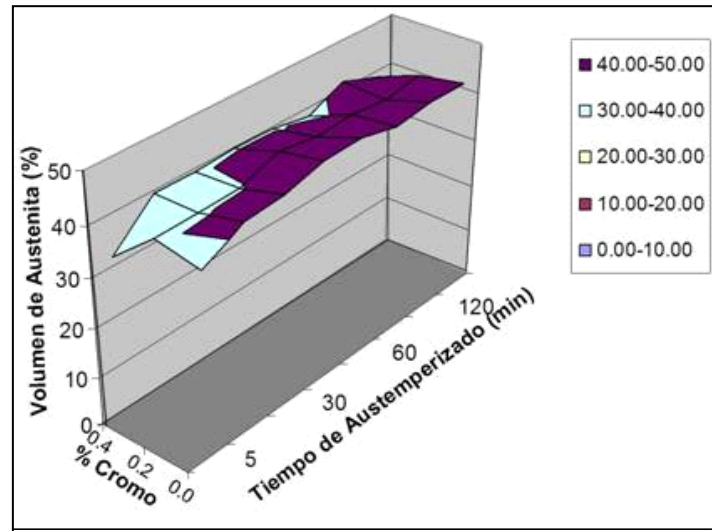


Figura 7. Representación tridimensional del volumen de austenita en función del tiempo de austemperizado para ilustrar el efecto del contenido de cromo sobre la ventana de procesamiento (hierro homogenizado).

### III.6. Propiedades mecánicas hierro austemperizado homogenizado

La figura 8, muestra la variación de dureza en función del tiempo de austemperizado, la tendencia es, mayor dureza a menores tiempos de austemperizado, debido a menores contenidos de austenita residual y quizá mayores contenidos de martensita [13]. A tiempos mayores de austemperizado la dureza no muestra tendencia, lo cual se explica por los volúmenes constantes de austenita.

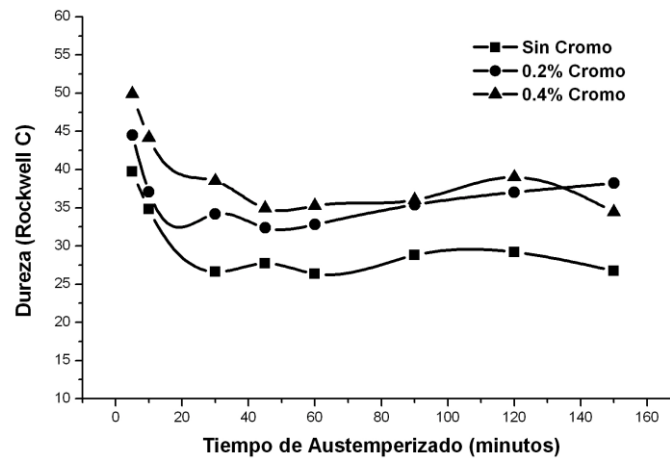


Figura 8. Dureza de los hierros con diferentes contenidos de cromo en función del tiempo de austemperizado (hierro homogenizado).



De la misma forma la resistencia a la tensión (figura 9), presenta un comportamiento muy similar. Valores de resistencia mayores para tiempos cortos de austemperizado, debidos a la presencia de mayores cantidades de martensita, y se obtiene una resistencia generalmente mayor, para el hierro con mayor contenido de cromo [15].

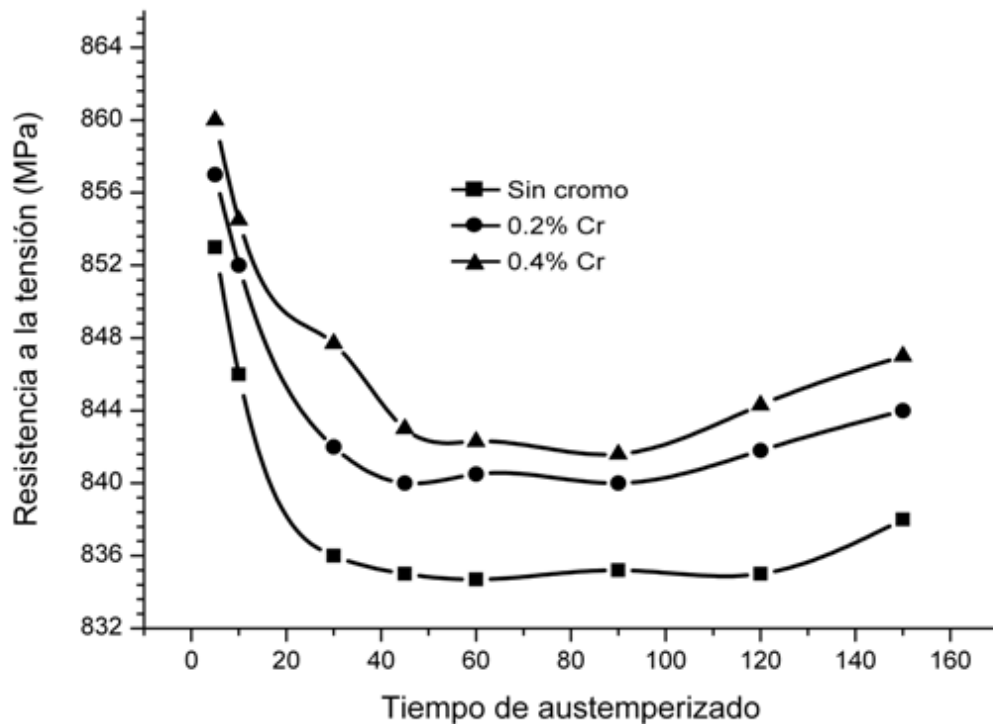


Figura 9. Resistencia última a la tensión de los hierros con diferentes contenidos de cromo en función del tiempo de austemperizado (hierro homogenizado).

La figura 10 muestra la resistencia a la cedencia junto con la resistencia a la tensión en una escala más amplia, donde las variaciones en resistencia a la tensión en realidad se ven insignificantes. Se observa también que el comportamiento de la resistencia a la cedencia es similar al de la resistencia a la tensión, y que la diferencia en resistencia a la tensión y a la cedencia es más estrecha para tiempos cortos de austemperizado y esta diferencia se amplía para tiempos más largos. Este comportamiento indica también que el material tiende a ser más frágil [15, 16]. La figura 11, muestra la ductilidad de los hierros para los diferentes tiempos de austemperizado y se muestra claramente que esta ductilidad es menor a menores tiempos de tratamiento.

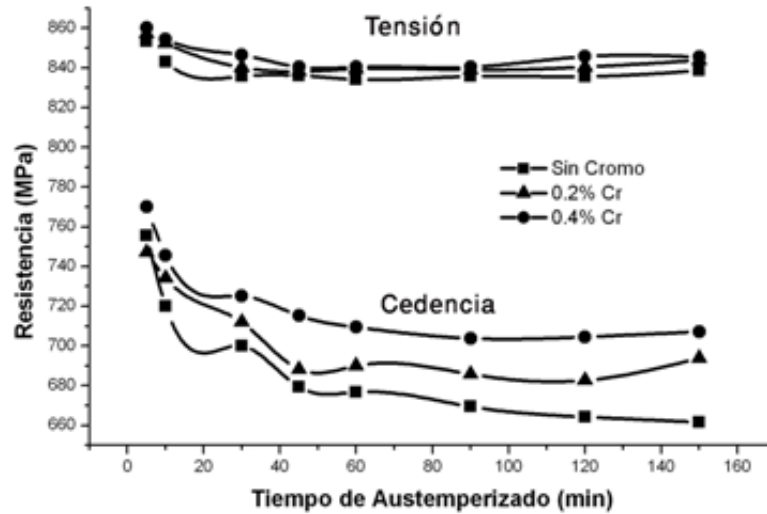


Figura 10. Resistencia última a la tensión y resistencia a la cedencia de los hierros con diferentes contenidos de cromo en función del tiempo de austemperizado (hierro homogenizado).

A pesar de la homogenización que se dio a los hierros previo al tratamiento de austemperizado, hay ciertas variaciones en las propiedades mecánicas así como en la microestructura; sin embargo, tales diferencias son menores cuando el material se compara con composiciones similarmente austemperizadas pero sin una homogenización previa [15, 16], dando así lugar al efecto de segregación química.

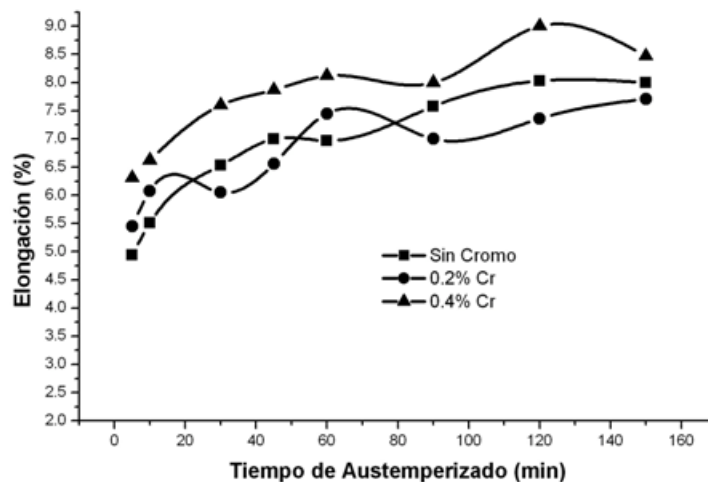


Figura 11. Ductilidad de los hierros con diferentes contenidos de cromo en función del tiempo de austemperizado (hierro homogenizado).



## CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos en el presente trabajo, se pueden escribir las siguientes conclusiones:

1.- Para los diferentes contenidos de cromo utilizados (0.0, 0.2 y 0.4%) se observó una completa disolución de cromo en la matriz del material pues no se observó la formación masiva de carburos de cromo a pesar de que el contenido de carbono es alto en el hierro.

2.- En el presente trabajo no se observó efecto alguno del cromo sobre el número de nódulos y el grado de nodularidad en el material experimental. Es pues presumible que este elemento no ejerce influencia sobre estos, y que esto depende de otros factores como la velocidad de enfriamiento, nivel de inoculación, eficiencia del inoculante y composición del metal base.

3.- Al ser homogenizado el material previo al tratamiento de austemperizado, la etapa I de la reacción de austemperizado se ve acelerada y la etapa II se ve muy retrasada, por lo que un tratamiento de homogenización sería lo ideal para obtener los máximos contenidos de austenita retenida en este tipo de aleaciones.

4.- Las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión, a la cedencia, y dureza presentan un comportamiento muy similar en tendencia. Los hierros con mayor contenido de cromo son más resistentes y para tiempos cortos de austemperizado la resistencia es aún mayor por la incompleta reacción inicial que produce martensita a esos cortos tiempos.

5.- La ductilidad es menor a cortos tiempos de austemperizado por efecto de la fragilidad producida por tiempos cortos de austemperizado (la resistencia a la cedencia tiende a ser próxima a la resistencia a la tensión, es decir, el material tiende a ser más frágil a esos tiempos). Con esto se puede asegurar que debe haber algunas zonas martensíticas debido al corto tiempo de transformación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bedolla J. Arnoldo. "Efecto del vanadio sobre las propiedades mecánicas y la microestructura del hierro nodular" Tesis UMSNH., pp. 1-2., 2000
- [2] I Minkoff, Ed. John Wiley and Sons. "The Physical Metallurgy of Cast Iron", 1a Edition, Chichester U.K., pp. 23-25., 1983
- [3] Hernández Arroyo Maricela., "Hierro Dúctil Austemperizado" 1ª Edición., pp., 5-12., 2001
- [4] Ductile Iron Handbook. Chapter 4, "Composition of Ductile Irons"., Edited by AFS ., pp. 67-109., 2000
- [5] J. V Dawson, "Magnesium Requeriments in Ductile Iron", AFS Transactions., vol. 100, pp. 325-332., 1992
- [6] T.N. Rouns, K.B. Rundman and D.M. Moore, "On the Structure and Properties of Austempered Ductile Cast Iron" AFS Transactions, pp 121., 1984



- [7] B.V Kovacs. "Austempered Ductile Iron: Fact and Fiction", Modern Casting., pp 38., 1990.
- [8] B. Kovacs., "Heat Treating of Austempered Ductile Iron", AFS Transactions, pp75., 1991.
- [9] T.S. Shih, C.S. Chang, L.Z. Hwang and C.R Loper Jr., "Mechanical Properties and Microstructures of Austempered Ductile Irons", AFS Transactions, pp75., 1991.
- [10] D. Krishnaraj, A.R. Krause, B. Kovacs and S.K. Putatunda., "Structure and Properties of ADI as Affected by Low Alloy Additions", AFS Transactions, pp100., 1992.
- [11] G.P. Faubert, D.J. Moore and K.B. Rundman., "Heavy-Section ADI: Tensile Properties in the As-Cast", AFS Transactions, pp. 109., 1991.
- [12] M. Gagne. "Effect on Mn and Si on the Quality of Heavy Section ADI Castings", AFS Transactions, pp. 71., 1987
- [13] J. Janowak. "ADI: Beyond the Metallurgical Mystique", Modern Casting, pp. 34, Jan 1985.
- [14] D.J. Moore, T.N. Rouns and K.B. Rundman., "Structure and Mechanical Properties of Austempered Ductile Iron", AFS Transactions, pp. 103., 1985
- [15] J.F. Janowak and P.A. Morton. "A Guide to Mechanical Properties Possible by Austempering 1.5%Ni-0.3%Mo Ductile Iron", AFS Transactions, pp. 120., 1984
- [16] J.C. Liu and R Elliot. "The Influence of Cast Structure on the Austempering of Ductile Iron", International Journal of Cast Metals Research, Vol. 11, pp. 413-417., 1999.



## EFFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS EN LA OBTENCIÓN DE COMPUESTOS DE NiO y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Ham-Hernández S.<sup>1</sup>, Bolarín-Miró A.M.<sup>1</sup>, Sánchez-De Jesús F.<sup>1</sup>, J.A Aguilar-Garib<sup>1</sup>,  
Hernández-Cruz L. E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo – AACTyM. Carr. Pachuca-Tulancingo  
Km. 4.5, Pachuca Hidalgo, 42184, México.

<sup>2</sup> Universidad Autónoma de Nuevo León – FIME. Cd. Universitaria, San Nicolás de los  
Garza, Apartado Postal 076 F, NL 66450, México

Las manganitas de níquel del tipo NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son ampliamente utilizadas en el campo de la electrocerámica debido a sus propiedades de semiconducción eléctrica, que las convierten en un material útil para la fabricación de termistores. Son diversos los aspectos de procesamiento que deben controlarse para su correcto desempeño, siendo de suma importancia, los relacionados con su distribución de tamaños de partícula y su capacidad de conservar sus fases estables. En este trabajo se presentan los resultados derivados de la obtención de la manganita NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mediante molienda mecánica y la aplicación posterior de tratamientos térmicos. Se realizaron pruebas de caracterización mediante difracción de rayos X, para el estudio de la evolución microestructural y de la formación de fases, así como de difracción de luz láser para evaluar los tamaños de partícula de los polvos de NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> obtenidos. Los resultados muestran que es posible obtener manganitas con fórmula NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, con estructura tetragonal y un tamaño medio de partícula de 18.22 micrómetros. Lo anterior se logró aplicando molienda mecánica de alta energía durante 3 horas, de los polvos precursores y posteriormente 1 h de tratamiento térmico a 1000°C.



## 1. INTRODUCCIÓN

La electrocerámica es un área de investigación que ha adquirido gran importancia en las últimas décadas, debido al impacto que esta tiene en el desarrollo de nuevas tecnologías. Las manganitas de níquel son un ejemplo de éste tipo de materiales; son compuestos de base óxido de manganeso que al incorporarles elementos de cationes divalentes como el Ni, Fe o Co, presentan propiedades de semiconducción eléctrica y se comportan como un termistor de coeficiente negativo de temperatura (NTC) [1], es decir, disminuyen su resistividad eléctrica, conforme aumenta su temperatura [2].

## 2. DESCRIPCIÓN TEÓRICA

El método de obtención de las manganitas influye en gran medida en las propiedades finales del material [3]. Algunos de los métodos químicos más usados en la producción de manganitas son, sol-gel, o co-precipitación, en este sentido se han encontrado diversas publicaciones que versan sobre la obtención de manganitas base Ni, Cu y Co [4, 5-9]. Por otro lado, en éste trabajo se utilizó la técnica de mecano-síntesis para producir manganitas de Ni; debido a que resulta un proceso versátil y efectivo; se ha utilizado exitosamente en la producción de diversos materiales cerámicos [10 y 11], incluso para perovskitas reportadas como difíciles de obtener [12].

La mecano-síntesis está basada en propiciar reacciones en estado sólido a temperatura ambiente, activadas con la energía provista por la molienda mecánica, principalmente de impacto [13]. En algunos casos los productos pueden ser obtenidos de manera eficaz y eficiente, pero en otros no es posible obtenerlos de manera directa, sin embargo la mecano-síntesis puede contribuir a reducir las temperatura requeridas en los tratamiento térmicos que se aplican en el método tradicional [14 y 15]

## 3. DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL

En un molino SPEX 8000D, se realizó la molienda mecánica de los polvos precursores de NiO y MnO de la marca Sigma-Aldrich con un 99.9% de pureza. Proporciones estequiométricas de los polvos de partida, se introdujeron en contenedores de acero de 60 cm<sup>3</sup> de capacidad junto con balines de acero de 12.7 mm de diámetro, el tiempo de molienda empleado fue de 3 horas a temperatura ambiente y con atmósfera de aire; la relación bolas:polvo:utilizada fue de 10:1. Posteriormente los productos de molienda fueron sometidos a tratamientos térmicos, suministrando calor hasta alcanzar temperaturas máximas de 900 y 1000°C durante 1 hora para ambos casos, con la finalidad de observar el efecto de la temperatura sobre la mecano-síntesis, en la formación de la manganita de Ni.

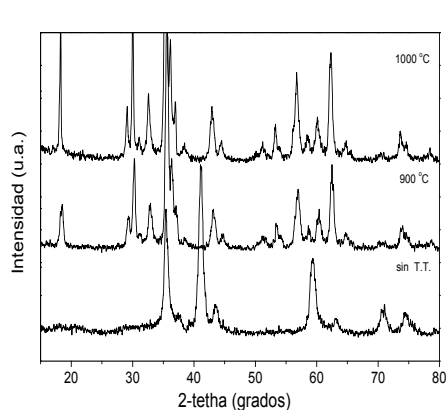
Se utilizó un difractómetro Bruker D8 Advance, con un paso de 0.02° en el rango de 10-80° (2θ) con radiación de Cu-Kα ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ), para evaluar al estructura cristalina de cada una de las muestras. Adicionalmente se tomaron micrografías de las muestras con un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca JEOL, modelo JSM 6300, equipado con un sistema de captura y digitalización de imagen, con amplificación nominal de



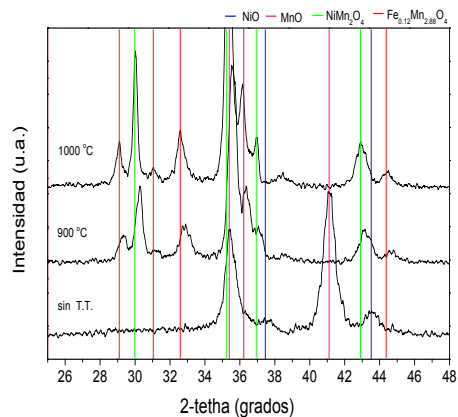
300,000 X y resolución de 3 a 4 nm. Finalmente, se determinó el tamaño de partícula con un equipo de difracción de luz láser marca Beckman Coulter, modelo LS 13320, con un software Microsoft Windows-Based LS 13320.

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los difractogramas de los materiales obtenidos al cabo de 3 h. de molienda, con y sin tratamiento térmico; una ampliificación de éstos difractogramas, mostrados en la Fig. 2, permiten apreciar que los picos asociados con los planos cristalográficos correspondientes al NiO decrecen cuando se muelen solamente; y con los tratamientos térmicos, existe formación de NiMnO<sub>4</sub>, manganita de níquel y presencia de FeNiMnO<sub>4</sub>, manganita de hierro; esto se atribuye a que la molienda mecánica aporta energía suficiente para que los enlaces del NiO se rompan pero no los del MnO.



**Fig. 1** Difractogramas de mezclas de NiO+MnO molidas durante 3 h y tratadas térmicamente a diferentes temperaturas

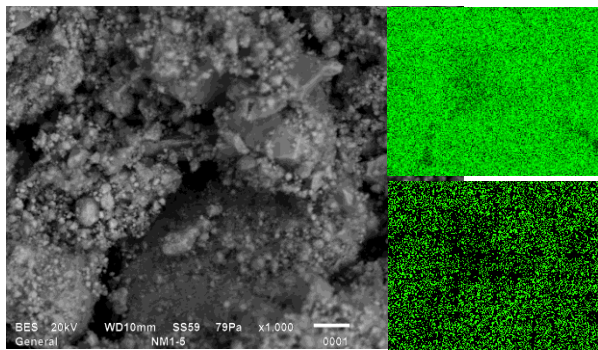


**Fig. 2** Amplificación del difractograma entre 26-46°, donde se identifican las fases presentes en los materiales.

Aunado a esta situación también debe tomarse en cuenta el aspecto estérico, que favorece la inserción de los iones de Ni<sup>2+</sup>, cuyo radio es menor que el del Mn, en la estructura del MnO, finalmente al suministrar calor a través del tratamiento térmico, se forma la manganita de níquel (NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), notándose también un pico que indica la presencia de la manganita de hierro (Fe<sub>0.12</sub>Mn<sub>2.88</sub>O<sub>4</sub>), cuya formación se atribuye al Fe procedente del material de los medios de molienda, viales y bolas.; ambas manganitas tiene una estructura tetragonal. La formación de éstos compuestos tiene lugar en condiciones fuera de equilibrio que es una de las características de los procesos de síntesis por activación mecánica.

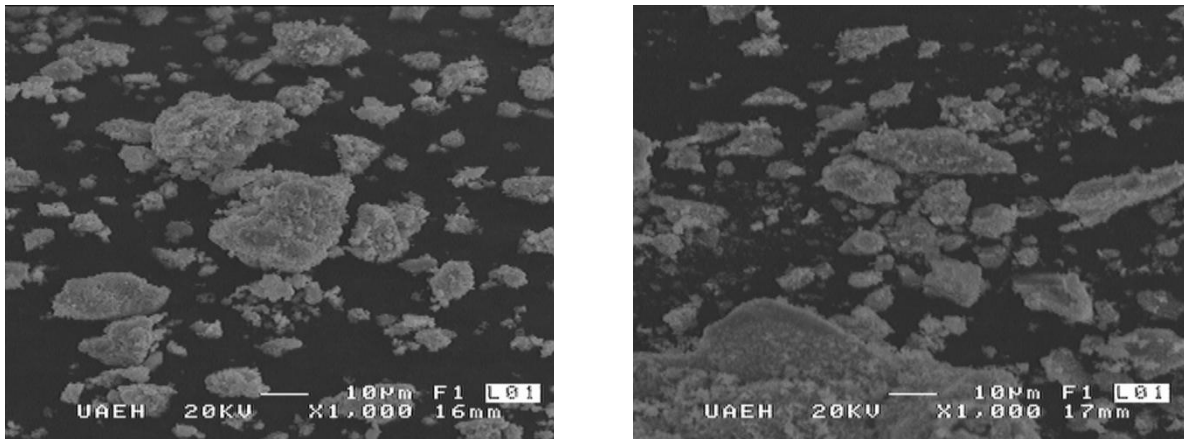
En la Fig. 3 se presenta un micrografía de la mezcla molida sin tratamiento térmico, es posible apreciar que las partículas presentan una morfología irregular y un refinamiento del tamaño de partícula promedio, desde 0.375 µm hasta 256.9 µm, lo que se asocia a la fractura y desgaste por efecto de la molienda mecánica. Adicionalmente se observan grandes diferencias de tamaño entre las partículas, lo que sugiere una amplia distribución de tamaños de partícula.





**Fig. 3** Micrografía en SEM de la mezcla de polvos (NiO+MnO) después de 3 horas de molienda. Se muestra a la derecha el mapeo de Mn y Ni. En esta imagen se aprecia una distribución homogénea de los elementos químicos en las partículas de polvo.

En la Fig. 4 (a) y (b) se muestran las micrográficas de cada una de las muestras molidas y tratadas térmicamente, particularmente es posible observar tamaños de partícula pequeños, menores a los 10  $\mu\text{m}$  pero al mismo tiempo hay presencia de aglomerados, probablemente debido a la difusión y sinterización ocasionada por los tratamientos térmicos.



**Fig. 4** Micrografía en SEM de la mezcla de polvos (NiO+MnO) molida durante 3 horas tratada térmicamente a (a) 900 °C y (b) 1000°C.

Los resultados de la medición de tamaño medio de partícula se muestran en la Fig. 5, donde se observa un comportamiento fluctuante en función del tratamiento térmico realizado sobre el material (polvo) molido.

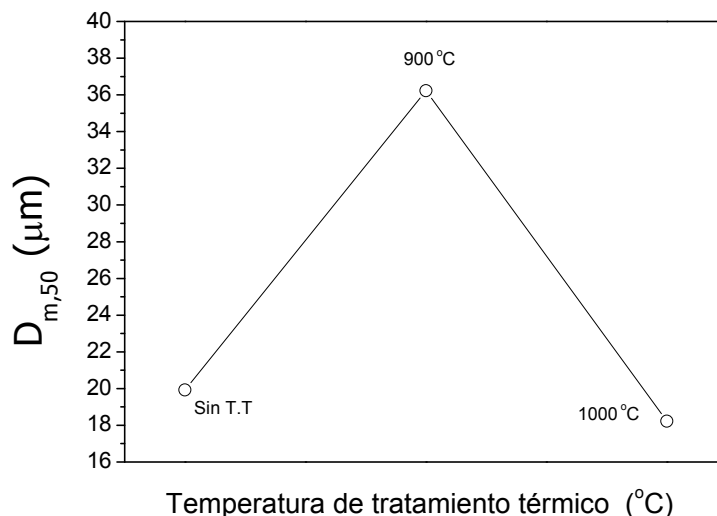


Fig. 5. Diámetro medio de partícula en función del tratamiento térmico

Se puede extraer de la Figura 5 que por molienda se consigue reducir el tamaño medio de partícula hasta 19.92 µm. Al aplicar un tratamiento térmico hasta 900 °C, da origen a un aumento de tamaño que se atribuye a la soldadura entre partículas y especialmente al crecimiento de grano por la difusión at, es decir a la formación de aglomerados, al mismo tiempo se presenta una difusión parcial entre las partículas de los polvos molidos lo que dan origen a la formación parcial de NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Cuando el tratamiento térmico se realiza hasta 1000°C, la mayor cantidad de energía térmica promueve la difusión total entre partículas, haciendo desaparecer una gran cantidad de aglomerados quedando partículas individuales, las cuales en este punto prácticamente son de NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y una poca cantidad de Fe<sub>0.12</sub>Mn<sub>2.88</sub>O<sub>4</sub>, pero de menor tamaño que los aglomerados formados a 900 °C

## 5. CONCLUSIONES

En éste trabajo se demuestra que es posible la síntesis de manganitas de níquel del tipo NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, con un método combinado de molienda mecánica durante 3 horas y tratamiento térmico hasta 1000°C durante una hora, obteniéndose polvo con un tamaño medio de partícula de 18.22 micrómetros. Al mismo tiempo, como producto secundario e inesperado, la molienda mecánica apporto Fe de los medios de molienda propiciando, la formación de la manganita de hierro Fe<sub>0.12</sub>Mn<sub>2.88</sub>O<sub>4</sub>, no obstante tal como se mencionó anteriormente, el Fe es uno de los elementos que le puede conferir propiedades benéficas a las manganitas de níquel, cuando actúa como agente dopante y en tal sentido, no se descarta éste método para la producción de éstos materiales.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo de los proyectos CONACyT-Fondo de Ciencia Básica, proyecto clave No. 130413 y FOMIX-CONACyT HGO, proyecto clave No. 129910.



## BIBLIOGRAFÍA

1. E.D. Macklen, Thermistors. Printed in Great Britain by Bell & Bain LTD., Glasgow: Electrochemical Publications Limited, (1979) 57 – 83.
2. R. J. Metz. Electrical properties of N.T.C. thermistors made of manganite ceramics of general spinel structure:  $Mn_{3-x}M_xN_xO_4$  ( $0 \leq x \leq 1$ ; M and N being Ni, Co or Cu). Aging phenomenon study. *Journal of Mat Science*, 35 (2000) 4705 – 4711.
3. S. Fritsch, J. Sarrias, M. Brieu, J. Couderc. Correlation between the structure, microestructure and electrical properties of nickel manganite negative temperature coefficient (NTC) thermistors. *Solid State Ionics*, 109 (1998) 229 – 237.
4. A. Feltz, J. Töpfer, F. Schirmer. Conductivity data and preparation routes for  $NiMn_2O_4$  thermistor ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 9 (1992) 187-191.
5. T. Battault, R. Legros, A. Rousset. Aging of iron manganite negative temperature coefficient thermistors. *Journal of Materials Research*, 13 (1998) 1238 – 1242.
6. A. Rousset, R. Legros. Recent progress in the fabrication of ceramic negative temperature coefficient thermistors. *Journal of the European Ceramic Society*, 13 (1994) 185 – 195.
7. E. Jabry, G. Boissier, A. Rousset, R. Carnet, A. Lagrange. Preparation of semiconducting ceramic (NTC thermistors) by chemical method. *Journal the Physique*, 47 (1986) 843 – 847.
8. C. Drouet, P. Alphonse, A. Rousset. Synthesis and characterization of non-stoichiometric nickel-copper manganites. *Solid State Ionics*, 123 (1999) 25 – 37.
9. T. Battault, R. Legros, A. Beauger, E. Foltran, A. Rousset. Thermistances C.T.N. obtenues par voie chimique et par voie traditionnelle. *Annales De Chimie*, 20 (1995) 403 – 406.
10. M. Algueró J. Ricote, T. Hungría, A. Castro. High-Sensitivity Piezoelectric, Low-Tolerance-Factor Perovskites by Mechanosynthesis. *Journal Chem. Mater.*, 19 (2007) 4982 – 4990.
11. V. Šepelák, I. Bergmann. A. Feldhoff. Et al Nickel Ferrite,  $NiFe_2O_4$ : Mechanosynthesis, Nonequilibrium Cation Distribution, Canted Spin Arrangement, and Magnetic Behavior. *Journal Phys. Chem.*, 111 (2007) 5026 – 5033.
12. A. Moure, T. Hungría, A. Castro. et al. Mechanosynthesis of the Orthorhombic Perovskites  $ErMn_{1-x}Ni_xO_3$  ( $x = 0, 0.1$ ). Processing and Characterization of Nanostructured Ceramics. *Chem. Mater.*, 22 (2010) 2908 – 2915.
13. W. Tae Jeong, J. Hyun Joo, K Sub Lee: *J. Alloys Compd.*, 258 (2003) 294 – 301.
14. K. V. Singh, N. K. Khatri, S. Lokanathan. Mössbauer study of hyperfine interaction in the  $Co_xMn_{3-x-y}Fe_yO_4$  and  $Ni_xMn_{3-x-y}Fe_yO_4$  systems. *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. 18 (1982) 243 – 248.
15. A. M. Bolarín, F. Sánchez, S. Palomares, J. A. Garib, G. Torres. Synthesis of Calcium doped Lanthanum Manganites by Mechanosynthesis. Elsevier. 436 (2007) 335 – 340.



## ESTUDIO DE LA PREPARACIÓN MECÁNICA DE ARCILLAS CAOLÍNÍTCAS

P. Olvera Venegas, F. Legorreta García, L. Hernández Cruz

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hgo., C.P. 42184. Correo e: pattytolvera@gmail.com

71

En el presente trabajo se realizó un estudio referente a la preparación mecánica de arcillas caoliníticas con la finalidad de liberar el caolín de algunas impurezas y obtener la mayor recuperación del mineral caolinítico con tamaño de partícula inferior a  $37\mu\text{m}$ . Las arcillas fueron recolectadas de la mina la Guadalupe, ejido el Carbonero en Huayacocotla Veracruz (México). El procesamiento consistió de un análisis de cribas en seco, trituración, separación por tamaños, un estudio de atricionado y cribado. El mineral de mina, las arcillas atricionadas, así como el producto fino obtenido de la etapa de cribado (tamaño de partícula inferior a  $37\mu\text{m}$ ) fueron caracterizados por Difracción de rayos X (DRX), Análisis de tamaño de partícula (ATP), Microscopia electrónica de barrido (MEB), un análisis cualitativo por EDS y Espectrometría de Absorción Atómica con el objetivo de conocer las características físicas y químicas de los distintos productos.



## INTRODUCCIÓN

El caolín es uno de los materiales arcillosos más utilizados para un gran número de aplicaciones, tales como la cerámica, recubrimiento de papel, relleno de papel, constituyente de pintura, relleno de caucho, relleno de plástico, cementos, etc [1]. Este mineral es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas principalmente. El término caolín se refiere a arcillas en las que predomina el mineral caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [2].

En todo México los municipios que cuentan con el mayor número de yacimientos de caolín son Huayacocotla y Zacualtipán, Veracruz, representado alrededor del 80% a nivel nacional. En el municipio de Huayacocotla, la extracción de este mineral se realiza en los ejidos de Carbonero de Jacales, Palo Bendito, Corral Viejo y Potrero Monrroy [3].

Por otra parte, el objetivo principal del beneficio de las arcillas es reducir el cuarzo libre, “desaneramamiento”, así como la remoción de la mayor parte del hierro, “blanqueo”, ya que la presencia de estas impurezas limitan su aplicación [4]. Dependiendo del contenido de impurezas los procesos de beneficio más utilizados son tamizaje, sedimentación y separación en hidrociclón para eliminar el cuarzo libre [5].

Los procesos de beneficio de arcillas caoliníticas básicamente se clasifican en seco y en húmedo. En el proceso en seco, sólo se remueve la arena, se clasifica el caolín por tamaño y se seca; en el húmedo se realizan además otros pasos que involucran agua para realizar el lavado, obteniendo un producto más fino y de mayor calidad y pureza [2]. La primera etapa para beneficiar el caolín es la preparación mecánica de las arcillas, también conocida como preparación del mineral; en esta etapa se prepara el mineral para la obtención del mineral valioso (o de interés). Además en esta etapa se regula su tamaño ya que es un proceso de separación física de los granos de los minerales valiosos de la ganga, para así producir una porción enriquecida, que contenga la mayor parte de los minerales de interés [6].

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este trabajo es realizar un estudio de la preparación mecánica de arcillas caoliníticas provenientes de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla, Veracruz, realizando la conminución del mineral, un análisis granulométrico en seco y húmedo, una evaluación de las diferentes variables del proceso de atrición y por último el proceso de cribado; con el fin de liberar el caolín de algunas impurezas y obtener la mayor cantidad de mineral de tamaño inferior a  $37 \mu\text{m}$ .

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### Muestreo y obtención del mineral

La materia prima (mineral caolinítico) utilizada en el presente trabajo proviene de la mina La Guadalupe, ejido El Carbonero en Huayacocotla, Veracruz (México), y para su obtención se realizaron visitas de campo en donde se tomó el mineral *in situ*, la toma de las muestras se realizó conjuntamente con la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca, utilizando el método de muestreo selectivo, tomando el mineral que se encontraba en el



frente de la mina en trozos de grandes tamaños. Se tomaron muestras de mineral beige de aproximadamente 100 Kg. Una vez extraída la muestra se aplicó el método de “cono y cuarteo” y posteriormente la muestra obtenida se pasó por el muestreador tipo Jones, este último permitió obtener una muestra homogénea para la siguiente etapa del proceso.

### **Reducción de tamaño y análisis granulométrico del mineral**

En esta etapa del proceso a la muestra obtenida por medio del muestreador tipo Jones se le realizó un análisis de cribas en seco, utilizando cribas de la serie Tyler de los tamaños 2”, 1½”, 1”, ¾”, y ½”, únicamente con la finalidad de determinar el tamaño óptimo de alimentación de la trituradora de quijadas, en esta etapa no se calcularon los porcentajes en peso retenidos en cada malla puesto que no era el objetivo del análisis. Posteriormente el resto de las arcillas fueron pasadas por una trituradora de quijadas modelo Dodge, marca Allis Mineral Systems, las arcillas obtenidas de ésta trituradora se muestrearon nuevamente por cono y cuarteo y con el muestreador tipo Jones para obtener nuevamente una muestra representativa de aproximadamente 180 g. A ésta muestra se le realizó un análisis de cribas en húmedo utilizando cribas de la serie Tyler de los tamaños 30, 35, 50, 70, 100, 120, 140, 230, 270, 325 y 400, con el propósito de separar las partículas de diferentes tamaños, cada uno de los productos fueron secados y pesados para determinar la cantidad de mineral retenido en cada malla. El resto del mineral fue pasado por una quebradora de rodillos marca Quinn Process Equipment Company, obteniendo así, partículas más finas para el proceso posterior.

El principal objetivo de la trituración es la liberación del caolín de las impurezas, además que al disminuir de tamaño los trozos de mineral se obtiene un mejor control y manejo de este para los procesos posteriores [7]. El tamaño de partícula y la distribución de tamaños son factores clave para el uso industrial del caolín. Las arcillas con partículas gruesas difieren de las arcillas con partículas finas en sus propiedades físicas y químicas. La forma de las partículas y la distribución de tamaños también controlan el brillo, la mezcla de viscosidades y opacidad [8].

### **Evaluación de las diferentes variables del proceso de atrición y proceso de cribado**

El mineral obtenido de la trituradora de rodillos fue agregado a una celda de flotación marca Denver con una propela de atricionado de doble aspa, para lo cual, se adicionó agua corriente hasta obtener pulpas homogéneas, se varió el porciento de sólidos (20, 30, y 40% en peso), las revoluciones se mantuvieron constantes (1200 RPM). Se tomaron muestras de las pulpas estudiadas a 10, 20 y 30 minutos de cada prueba, estas fueron pasadas por la malla 400 de la serie Tyler y los productos retenidos en cada malla fueron secados y pesados.

### **Caracterización del mineral y los productos**

El mineral y los productos se caracterizaron química y mineralógicamente empleando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6300 para observar la morfología y los tamaños de las partículas, además se realizó un análisis cualitativo por EDS. La distribución, tamaños de las partículas así como el diámetro medio se caracterizaron con un equipo ATP Beckman & Coulter, modelo LS-13320. Se obtuvieron los difractogramas



del mineral y los productos con un equipo GBC marca MMA. Por último se realizó el análisis químico por espectrofotometría de plasma acoplado (ICP) en un equipo Perkin Elmer, modelo Optima 3000XL para determinar el porcentaje en hierro contenido en el mineral.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Reducción de tamaño y análisis granulométrico del mineral

Mediante el análisis de cribas en seco se determinó que el tamaño óptimo para alimentar la trituradora de quijadas se encontró entre 2 y ¼ de pulgada. Además el mineral que se paso por la trituradora de quijadas se obtuvo en su totalidad a ¼ de pulgada. En la tabla I se puede observar los resultados del análisis de tamaño de partícula en húmedo, nótese que todas las partículas tienen tamaño inferior a 595  $\mu\text{m}$ , además los resultados indican que más del 70% en peso de la muestra presenta tamaños inferiores a 37  $\mu\text{m}$ , el resto de la muestra pertenece a arcillas de tamaño grueso, esto significa que se obtuvo un alto porcentaje de partículas finas. También nótese que existen porcentajes en peso de mayor valor retenidos cuyo diámetro nominal oscila entre -500 +297 y -149 +125  $\mu\text{m}$ .

*Tabla I. Análisis de tamaño de partícula en las arcillas caoliníticas trituradas.*

Malla	Diámetro nominal ( $\mu\text{m}$ )	Peso (Kg)	Peso (%)
-30	+595	0	0.0
-30 +35	-595 +500	0.003	1.7
-35 +50	-500 +297	0.007	3.9
-50 +70	-297 +210	0.008	4.5
-70 +100	-210 +149	0.005	2.8
-100 +120	-149 +125	0.008	4.5
-120 +140	-125 +105	0.003	1.7
-140 +230	-105 +63	0.005	2.8
-230 +270	-63 +53	0.007	3.9
-270 +325	-53 +44	0.005	2.8
-325 +400	-44 +37	0.002	1.1
-400	-37	0.126	70.4
<b>Total</b>		<b>0.179</b>	<b>100</b>



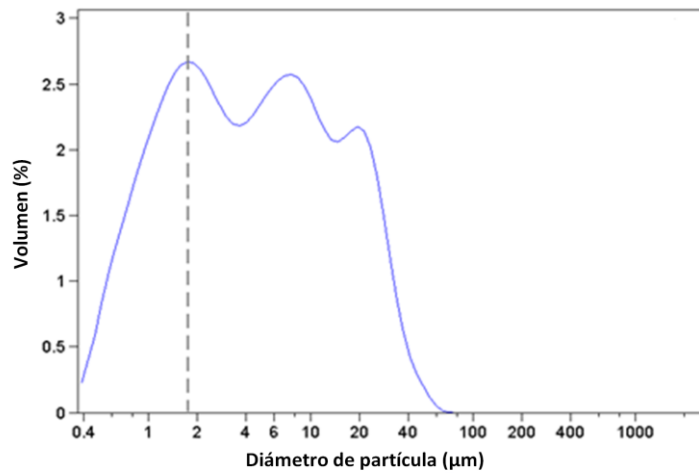
### Evaluación de las diferentes variables del proceso de atrición y proceso de cribado

En la tabla II se observan los resultados de las muestras atricionadas a 20% de sólidos. Si se considera que este material contiene 229 gramos secos de mineral en un litro de pulpa, para este caso y bajo estas condiciones (celda de flotación a 220 RPM) se pone en evidencia que el tiempo no tiene un efecto significativo en el producto que pasó por la malla, sin embargo es importante remarcar que los altos porcentajes de recuperación obtenidos son superiores al 93%, entendiéndose como porcentaje de recuperación, el mineral que pasa por la malla. Al estudiar un porcentaje de sólidos de 30, el material contiene 368 gramos secos de mineral por litro de pulpa, al igual que el caso anterior el tiempo tampoco tiene efecto significativo en el producto que pasó por la malla y sus porcentajes de recuperación obtenidos se encuentran por arriba del 89%. Por último para los resultados de las pruebas realizadas a 40% de sólidos, el material contiene 540 gramos secos de mineral por litro de pulpa. Del mismo modo que en los casos anteriores y bajo las mismas condiciones se ha determinado que el tiempo tampoco tiene efecto significativo en el producto que pasó por la malla y observando una disminución del porcentaje de recuperación del material fino.

**Tabla II.** Evaluación de las diferentes variables del proceso de atrición de arcillas caoliníticas.

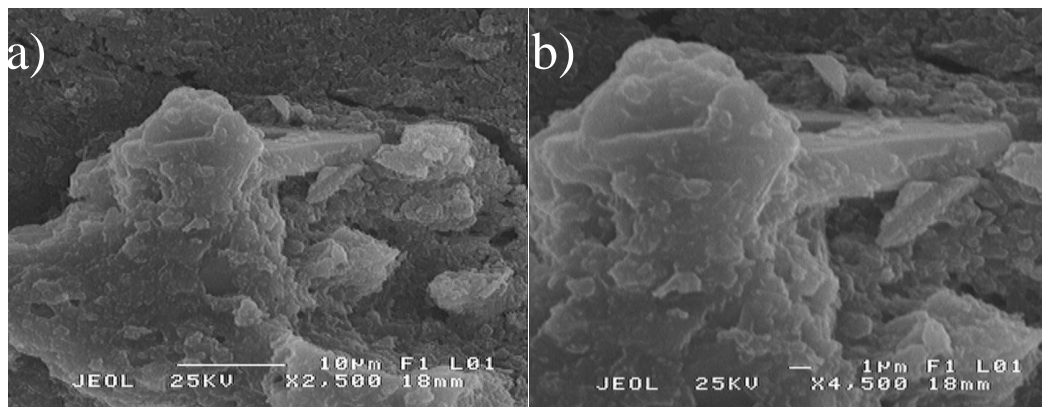
MUESTRA	% DE SÓLIDOS	g SECOS TEÓRICOS POR LITRO	VOLUMEN MUESTRA (mL)	g SECOS TEÓRICOS MUESTREADOS	TIEMPO (min)	PESO SOBRE MALLA (g)	% EN PESO BAJO LA MALLA
1	20	229	230	52.7	10	16	93%
2	20	229	270	61.8	20	17	93.7%
3	20	229	240	55.0	30	16	93.3%
<b>CABEZA</b>	30	368	290	106.7	30	98	66.2%
4	30	368	250	92.0	10	25	90%
5	30	368	310	114.1	20	34	89.0%
6	30	368	230	84.6	30	32	89.5%
<b>CABEZA</b>	40	540	180	97.2	30	96	46.7%
7	40	540	145	78.3	10	28	80.7%
8	40	540	90	48.6	20	16	82.2%
9	40	540	80	43.2	30	24	81.5%





**Figura 1.** Análisis de tamaño de partícula del mineral después del proceso de cribado con el equipo ATP Beckman & Coulter, modelo LS-13320.

Con el equipo analizador de tamaño de partícula (ATP) se corroboró que después del proceso de cribado se obtienen una gran cantidad de partículas finas, véase la figura 1. La curva obtenida muestra que la mayoría de las partículas pertenecen a tamaños de partículas inferiores a 37  $\mu\text{m}$ . También se puede observar que el tamaño promedio es de 1.748  $\mu\text{m}$ . Las partículas fueron sometidas a baño ultrasónico para poder realizar la prueba en el ATP puesto que después de realizar el cribado, secar y pesar el mineral presenta nuevamente aglomeración, sin embargo el tiempo de baño ultrasónico no fue el suficiente y por esta causa en la curva de la figura 1 se presentan otras modas y partículas de tamaño superior a los 37  $\mu\text{m}$ .



**Figura 2.** Micrografía de una muestra de arcillas caoliníticas de tamaño inferior a 37  $\mu\text{m}$ . En la figura 2 a) se puede observar la micrografía de una muestra de mineral de tamaño inferior a 37  $\mu\text{m}$ . Nótese que existe la formación de aglomerados por la unión de una gran cantidad de partículas.

La figura 2 b) muestra una amplificación de la figura 2 a) en donde se puede observar que existe una numerosa cantidad de partículas que oscilan entre 1 y 2  $\mu\text{m}$ , con esto se



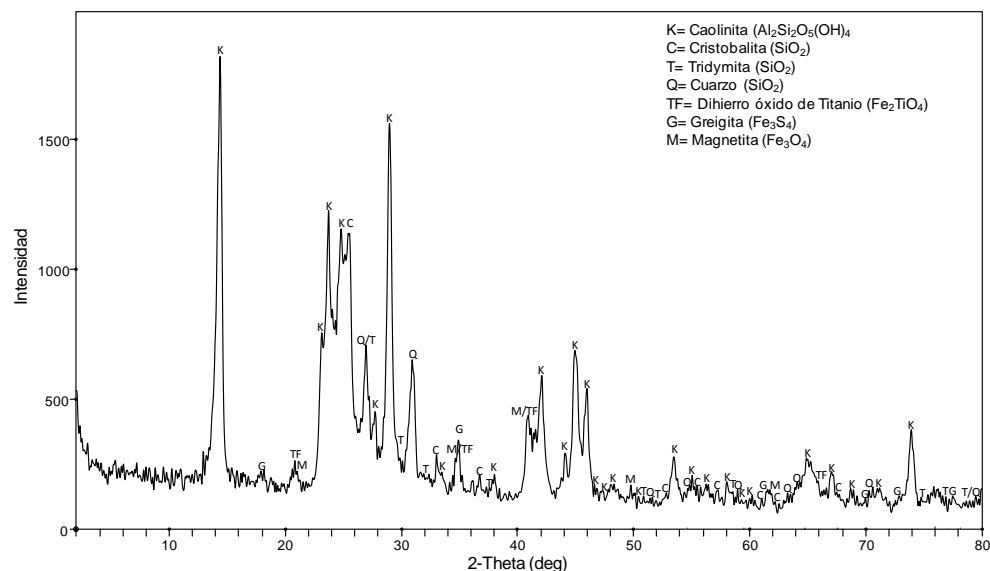
comprueban los resultados arrojados por el equipo analizador de tamaño de partícula en donde se presentó una moda a  $1.87 \mu\text{m}$ .

Por EDS se encontraron los compuestos mineralógicos inherentes de la caolinita como la sílice ( $\text{SiO}_2$ ) y la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) así como algunas impurezas como óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), óxido de potasio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y azufre (S) (Véase Tabla III). Muchos parámetros influyen la utilidad industrial del caolín debido a las impurezas que este presenta como por ejemplo el hierro, determina en gran medida la calidad de los minerales caoliníticos, pues afecta negativamente en sus propiedades térmicas y ópticas. Cantidades tan bajas como 0.4% de hierro férrico pueden ser suficientes para dar color a los depósitos de arcillas. La presencia de impurezas, el contenido de hierro y el color determinan la calidad de las arcillas usadas como materias primas en la manufactura de piezas cerámicas, debido a que las impurezas de hierro (III) reducen su refractariedad y blancura [9].

**Tabla III.** Resultados arrojados por espectroscopia por dispersión de energía de rayos X, de mineral caolinítico tamizado ( $>37 \mu\text{m}$ ).

<b>Fórmula</b>	<b>Mineral fino % Peso</b>
<b><math>\text{SiO}_2</math></b>	60.56
<b><math>\text{Al}_2\text{O}_3</math></b>	35.79
<b><math>\text{Na}_2\text{O}</math></b>	0.18
<b><math>\text{MgO}</math></b>	0.09
<b><math>\text{K}_2\text{O}</math></b>	0.33
<b><math>\text{CaO}</math></b>	0.05
<b><math>\text{TiO}_2</math></b>	1.32
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math></b>	1.36
<b>S</b>	0.32
	<b>100</b>

El difractograma del mineral fino se muestra en la figura 3. Se identificó la fase de la caolinita así como algunas fases de las impurezas como la cristobalita, tridimita, cuarzo, di-hierro óxido de titanio, greigita y magnetita. Los resultados de difracción de rayos X corroboran el análisis por EDS en donde también se identificó que en el mineral también se encuentran presentes algunos óxidos de hierro, óxidos de titanio, óxidos de sílice y sulfuro.



**Figura 3.** *Difractograma de arcillas caoliníticas finas (<37 μm).*

### **Análisis químico**

Se realizó el análisis químico del hierro del mineral fino (<37μm), el mineral contiene 0.78% en peso de hierro como hematita ( $Fe_2O_3$ ). Como ya se mencionó con anterioridad, la calidad de las arcillas y sobre todo las de caolín está medida en función del contenido de hierro, ya que este elemento confiere un indeseable color rojizo a este tipo de materiales; el hierro en el caolín puede encontrarse dentro o fuera de la red cristalina de la caolinita. Cuando se encuentra dentro de la red, su presencia en baja concentración no afecta a la coloración, la presencia de hierro coloidal, en cambio afecta notablemente la blancura de estos minerales cuando calcinan, por lo que su remoción resulta indispensable [10].

### **CONCLUSIONES**

En este trabajo se realizó un estudio de la preparación mecánica y caracterización de arcillas caoliníticas procedentes de Huayacocotla Veracruz, México. La preparación mecánica consistió de un análisis de cribas en seco, trituración, separación por tamaños, un estudio de atricionado y cribado, obteniéndose partículas inferiores a 37 μm y con un tamaño promedio de 1.748 μm. Con el proceso de trituración se logró disgregar los terrones de grandes tamaños separando así el caolín de las impurezas. Al obtener partículas más finas con este proceso, se facilitó el manejo y control de estas para un correcto proceso de atricionado. El análisis de cribas en seco arrojó como resultado el tamaño de partícula para la alimentación de la quebradora de quijadas, que oscila entre 2 y ¼ de pulgada. El tamaño de partícula que entrega esta trituradora es 100% a -¼ de pulgada. Con el análisis de cribas en húmedo se determinó que las arcillas caoliníticas contienen un 70% en peso de arcillas inferiores a 37 μm (materia prima) y el resto pertenece a arcillas gruesas (superiores a 37μm). El atricionado de la pulpa permite obtener recuperaciones superiores al 80% en peso de arcillas finas (inferiores a 37μm), si se hace una comparación con el análisis de cribas en húmedo se puede deducir que con el



proceso de atrición se incrementa la recuperación en peso en un 10%. Los parámetros óptimos del proceso de atrición son: 220 rpm, 2L de pulpa a 30 % de sólidos, con una propela de doble aspa, con un periodo de tiempo de 10 minutos. Por microscopía electrónica de barrido se corroboró el tamaño de partícula inferior a 37  $\mu\text{m}$  y se observó la formación de aglomerados en las arcillas caoliníticas. Además por DRX y EDS se identificaron los compuestos mineralógicos y fases inherentes de la caolinita como los son la alúmina y la sílice así como algunas impurezas como óxidos de hierro, óxidos de titanio, sulfuro, óxidos de calcio, óxidos de potasio y óxidos de magnesio. Por último por análisis químico se determinó el porcentaje en peso de hierro contenido en el mineral, el cual es de 0.78%.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Panda K., Mishra B., Mishra K., Singha K., (2010). Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects”, *ELSEVIER*, pp. 98-104.
- [2] Coordinación General de Minería (2007), Perfil del Mercado de Caolín, Dirección General de Promoción Minera.
- [3] CONACULTA INAH (2004), Los yacimientos de caolín en la región del noreste de Veracruz, son por su cantidad y calidad los más ricos del país”, Portal Veracruz, pp. 15-17.
- [4] Pérez A., Vargas R., Córdoba T. (2009). Beneficio de una Arcilla Caolinítica de la Región de Barichara (Santander) para la Fabricación de Refractarios. *DYNA (Revista de la Facultad de Minas)*. pp. 29-38.
- [5] Ambikadevi V., Latithambika M. (2000). Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite. *Applied clay science* 16. pp. 133-145.
- [6] Wills, B. A. (1987). *Tecnología de procesamiento de minerales, Tratamiento de menas*. Editorial: Limusa. pp. 23-35.
- [7] Olvera V., Vergara G. (2010). Caracterización, Separación Gravimétrica y Cinética de Molienda de las Arenas de Caolín Procedentes de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo. Tesis Lic., Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [8] Siddiqui M., Ahmed Z., Saleemi A. (2005). Evaluation of Swat Kaolin deposits of Pakistan for industrial uses. *Applied Clay Science*. pp. 55-70
- [9] Martínez L., Muñis V., De la Garza R. (2004). Extracción de Hierro de una Arcilla Caolinítica con Ácido Oxálico: Estudio Preliminar Usando un Método Estadístico de Diseño de Experimentos. *Primer Congreso Internacional en Recursos Minerales y Energéticos*. pp 90-98.
- [10] González J., Perino E., Ruíz M. del C. (2003). Blanqueado de arcillas mediante la eliminación de hierro en la etapa de quemado. *JORNADAS SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA*. pp 768-771.



## ESTUDIO DEL USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN LÍQUIDO – LÍQUIDO DE Zn(II).

Liliana Hernández P.<sup>1</sup>, Leticia E. Hernández Cruz.<sup>1</sup>, Mario Ávila R.<sup>2</sup>, Felipe Legorreta G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>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.

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones Químicas, Universidad de Guanajuato, Noria Alta S/N, Gto. México.

e-mail: lhperales@gmail.com

En este trabajo se presenta el estudio del uso de diversos líquidos iónicos (cloruro de trihexil tetradecilfosfonio, (Cyphos IL 101), trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonyl) imida (Cyphos IL 109) y el 1 octil piridinio) en la extracción líquido - líquido del Zn(II) a partir de sulfatos. Se efectuaron pruebas para seleccionar a los diluyentes y modificadores en las diversas pruebas de extracción. Los resultados obtenidos en la cinética mostraron que la transferencia de Zn(II) a la fase orgánica fue rápida alcanzando el equilibrio a los 30 minutos de contacto entre las fases (orgánica/acuosa) empleando al Cy IL 109 a una concentración de 0.1M disuelto en queroseno y decanol como agente modificador (50% v/v). Las pruebas realizadas demostraron que fue posible la extracción del 99% de cinc utilizando líquidos iónicos en lugar de solventes comerciales en procesos de extracción líquido - líquido, siendo estos una alternativa ecológicamente viable debido a las características que poseen estos solventes.

Palabras clave: Extracción Líquido-líquido, Cinc, Líquido Iónico, Cyphos IL109.



## INTRODUCCIÓN.

En nuestro país, tanto en la industria metalúrgica como en la química o farmacéutica, se generan una gran cantidad de licores o efluentes industriales (soluciones residuales) que contienen una gran variedad de contaminantes ambientales, incluyendo concentraciones de diversos iones metálicos.

Desde el punto de vista ecológico y económico tratándose de la recuperación y/o la eliminación o remoción de iones metálicos en soluciones residuales, se ha originado el desarrollo de nuevos extractantes, intercambiadores iónicos y nuevos materiales adsorbentes. La introducción y aplicación de estos productos ha mejorado significativamente la selectividad y eficiencia de un gran número de tecnologías de procesos en la separación de iones metálicos, tales como: la extracción con solventes [1], el intercambio iónico [2], membranas líquidas soportadas [3] o emulsionadas [4], la precipitación química [5], la biolixiviación [6], etc.

En este sentido la extracción por solventes es una técnica ampliamente utilizada para la recuperación, concentración y purificación de una serie de iones metálicos como cobre y cinc para su electro recuperación [7], y también para la separación de iones metálicos en sistemas complejos, tales como, níquel/ cobalto [8-13], uranio [14], mercurio [15], tierras raras [16], y muchos otros iones metálicos [17]. La extracción por solventes específicamente de iones de cinc es útil en la transformación de materiales secundarios tal como en la escoria de altos hornos, desechos de la industria del galvanizado, etc. [18], así como también en menas de bajo grado o minerales no sulfurados. Las soluciones lixiviadas de estos minerales contienen varias impurezas. Por lo que la extracción con solventes (SX), es una solución potencial para la producción de cinc recuperado de alta calidad de soluciones acuosas complejas. Pero desafortunadamente este proceso presenta varios inconvenientes que limitan su uso entre los cuales se tiene, la baja selectividad, la volatilidad de los solventes, el costo y por otro lado, la contaminación del medio ambiente [19]. Este último aspecto (medio ambiente) debería ser fundamental sin embargo, el uso generalizado y masivo de solventes orgánicos tóxicos o contaminantes sigue siendo normal, en multitud de procesos industriales. Estos solventes son muy volátiles, lo cual origina no sólo grandes gastos, sino una gran contaminación ambiental a gran escala. Más de la tercera parte de los disolventes que utiliza la industria en todo el mundo "se pierden en el aire" [20].

Es por ello que es conveniente promover innovaciones tecnológicas para reducir o eliminar el empleo o generación de sustancias tóxicas peligrosas en el diseño, manufactura y uso de procesos y productos químicos, como el uso de líquidos iónicos que son compuestos formados por especies iónicas, en las que el anión puede tener origen tanto orgánico, como inorgánico, contrario al catión que es de naturaleza orgánica [21]. Estos compuestos poseen excelentes propiedades como disolventes de variadas



sustancias. Las investigaciones científicas de carácter mundial respecto a estos compuestos, han tenido un ligero aumento en los últimos años, sin embargo existen pocas publicaciones referentes a la aplicación de los líquidos iónicos empleados como solventes para la extracción de metales, específicamente de Zn [22].

Razón por la cual en el presente trabajo se estudia la extracción de Zn(II) a partir de soluciones acuosas de sulfato utilizando diversos líquidos iónicos como extractantes (Cy IL 109, Cy IL 101 y B-1-OP), así como también diversos modificadores (queroseno, tolueno y fosfato de tributilo) y por último se estudió la cinética de extracción de este ion metálico.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

A continuación se describen los reactivos empleados para estudios de extracción efectuados así como también la metodología seguida en este trabajo.

### 1.1. Reactivos.

En el estudio de extracción empleando diversos líquidos iónico se utilizó el Cyphos IL 109 (Cy IL 109) (trihexil tetradecilfosfonio bis-(trifluorometilsulfonil) imida), al Cyphos IL 101 (Cy IL 101) (cloruro de trihexil tetradecilfosfonio) ambos proporcionado por Industrias Cytec, y a el líquido iónico Bromuro 1-octil-Piridinio (B-1-OP) el cual fue sintetizado previamente por este grupo de trabajo (ver fig. 1), todos ellos empleados a una concentración 0.1M [23], los cuales fueron diluidos en decanol (98% pureza, FAFC) y queroseno (98% pureza; Aldrich) en proporción 50:50.

La evaluación del efecto de diversos modificadores se hizo utilizando a el líquido iónico Cy IL 109. Los reactivos empleados fueron queroseno (98% pureza; Aldrich), fosfato de tributilo (TBP), tolueno (98%; Reasol) en proporción decanol modificador del 50:50.

En lo que respecta a la fase acuosa esta se preparó a partir de sulfato de cinc ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ; 98% pureza; Merck) a una concentración de 10 ppm, el cual fue diluido en agua desionizada, utilizando un medio básico ( $NH_3$ , grado analítico 25% v/v; Aldrich)/cloruro de amonio ( $NH_4Cl$ , grado analítico, J,T. Baker) (ver Tabla 1).

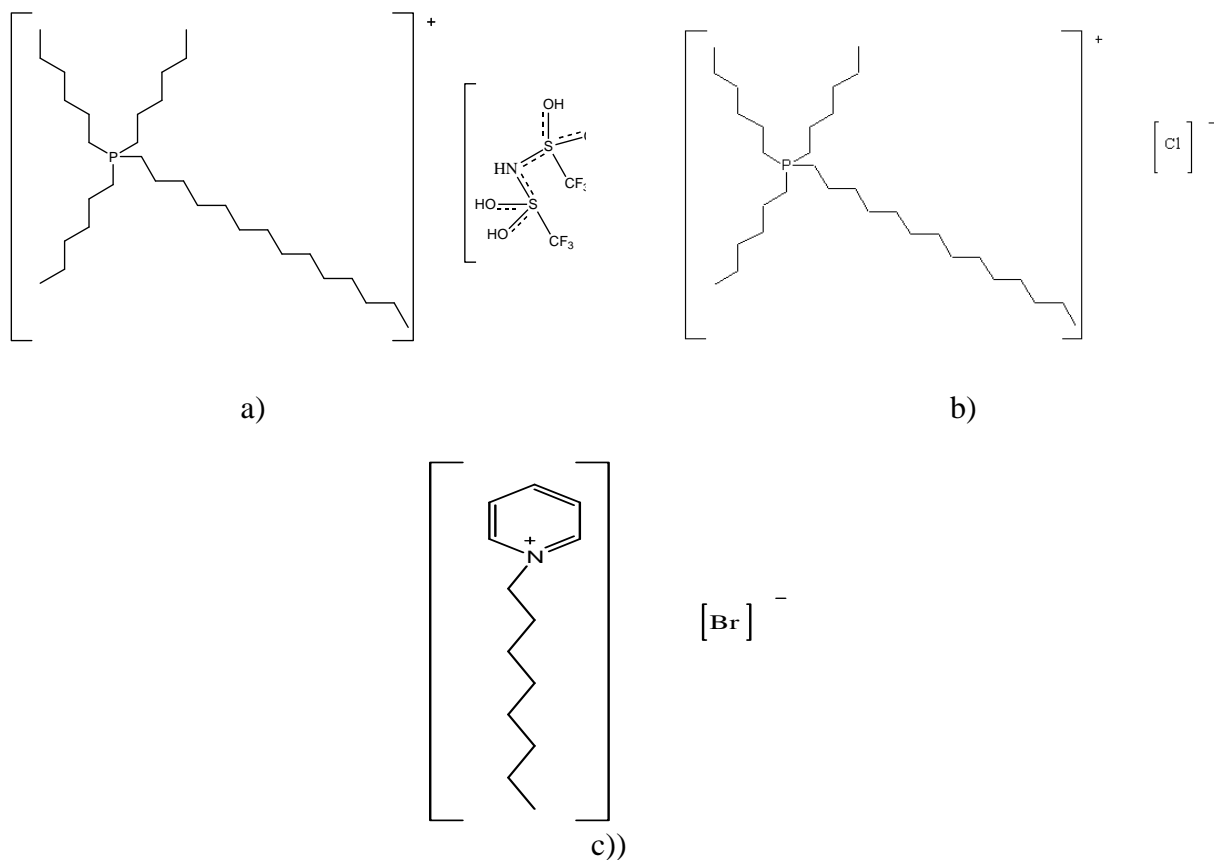


Figura 1. a) Estructura de: Cy IL 109, b) Cy IL 101, c) BOP.

Tabla 1. Medio de trabajo de la fase acuosa

Medio	Concentración (M)	pH
$NH_4/NH_3$	0.01	6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5, 10.0, 10.5, 11.0

En este trabajo el estudio cinético también se hizo con el Cy IL 109 diluido en decanol/queroseno 50% v/v, y como fase acuosa se utilizó una solución básica amoniacal de pH=9.5 a una concentración de 0.01M.

### 1.2. Metodología.

Los estudios de extracción empleando diversos líquidos iónicos y diversos modificadores se efectuaron poniendo en contacto volúmenes iguales de las dos fases (acuosa y orgánica) agitándolas durante un lapso de 120 minutos haciendo uso de un





agitador de Ping pong (Eberbach modelo 6000), posteriormente se separaron ambas fases en un embudo de separación. En la tabla 2 se muestra las condiciones experimentales de cada fase trabajados en el estudio de extracción empleando diversos líquidos iónicos de igual manera en la tabla tres se muestran las características de cada fase para el estudio efectuado al evaluar cada uno de los modificadores.

Tabla 2. Medio de trabajo de la fase acuosa y orgánica estudiadas empleando diversos líquidos iónicos.

Fase Orgánica (Líquido Iónico diluido en decanol /queroseno 50% v/v )	Fase Acuosa (NH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> Zn(II)]=10ppm)
1. Cy IL 109	pH=6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9,5, 10.0, 10.5, 11.0
2. Cy IL 101	
3. Bromo-1-octilpiridino	

Tabla 3. Medio de trabajo de la fase acuosa y orgánica estudiadas empleando el líquido iónico Cy IL 109 con diversos modificadores.

Fase Orgánica (Líquido Iónico Cy IL 109)	Fase Acuosa (NH <sub>4</sub> /NH <sub>3</sub> Zn(II)]=10ppm)
1. Decanol /Queroseno 50% v/v	pH=6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9,5, 10.0, 10.5, 11.0
2. Decanol /TBP 50% v/v	
3. Decanol /Tolueno 50% v/v	

El dispositivo experimental para el estudio cinético, se muestra en la figura 2, el cual consistió de una parrilla de agitación magnética, un recirculador Haake CL10 Thermo, el cual mantenía una temperatura constante de 298 K y un reactor de vidrio de doble capa donde se colocaban volúmenes iguales de ambas fases a diferentes tiempos, con un tiempo máximo de 6 horas. Una vez concluido el tiempo de agitación las fases fueron separadas para su posterior análisis.

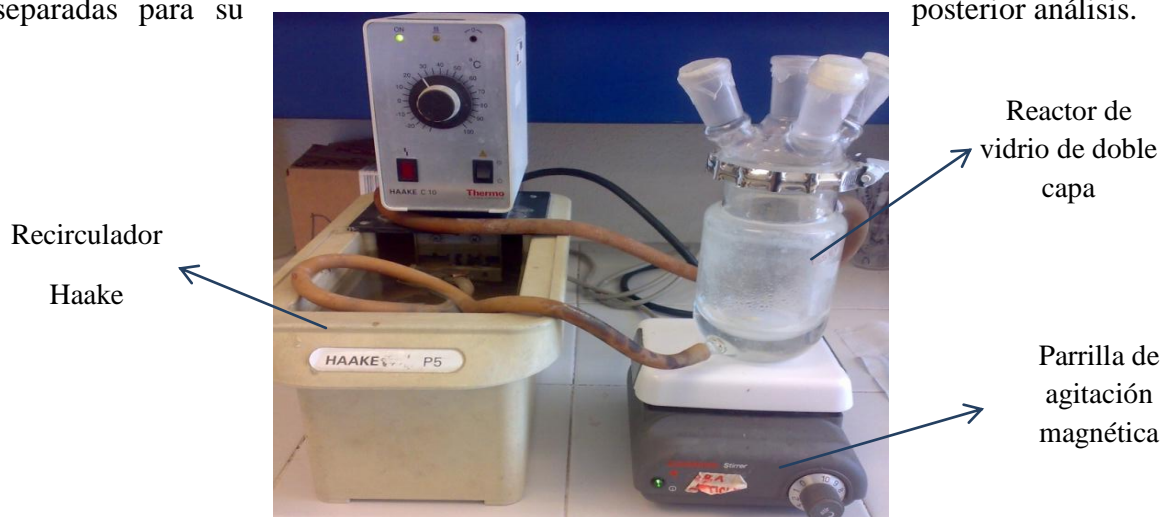


Figura 2. Dispositivo experimental empleado en las pruebas cinéticas para la extracción de Zn(II).



La medición de pH de las soluciones acuosas en todos los estudios se realizó con un titulador automático (716 DMS Titrino de Metrohm) con un electrodo combinado de vidrio de la misma marca. Se utilizó un espectrofotómetro de Absorción Atómica marca Perkin-Elmer 3110 (EAA) a una longitud de onda de 213.9 nm, para efectuar la cuantificación de los iones metálicos de cinc en solución.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los resultados obtenidos al estudiar la extracción de Zn(II) con los líquidos iónicos Cy IL 109 y Cy IL 101 se muestran en la figura 3, en la que se aprecia que el pH influye drásticamente sobre los rendimientos del ion metálico. En dicha gráfica se puede observar que existe una extracción elevada de cinc, del 98% a un pH=9.2 con el Cy IL 109 y del 69% a un pH=3.2 con el Cy IL 101. El Cy IL 101 extrae en medios ácidos, caso contrario ocurre con el Cy IL 109, ya que este LI extrae en medios básicos, lo cual se atribuye a los diferentes aniones con los que cuenta cada líquido iónico.

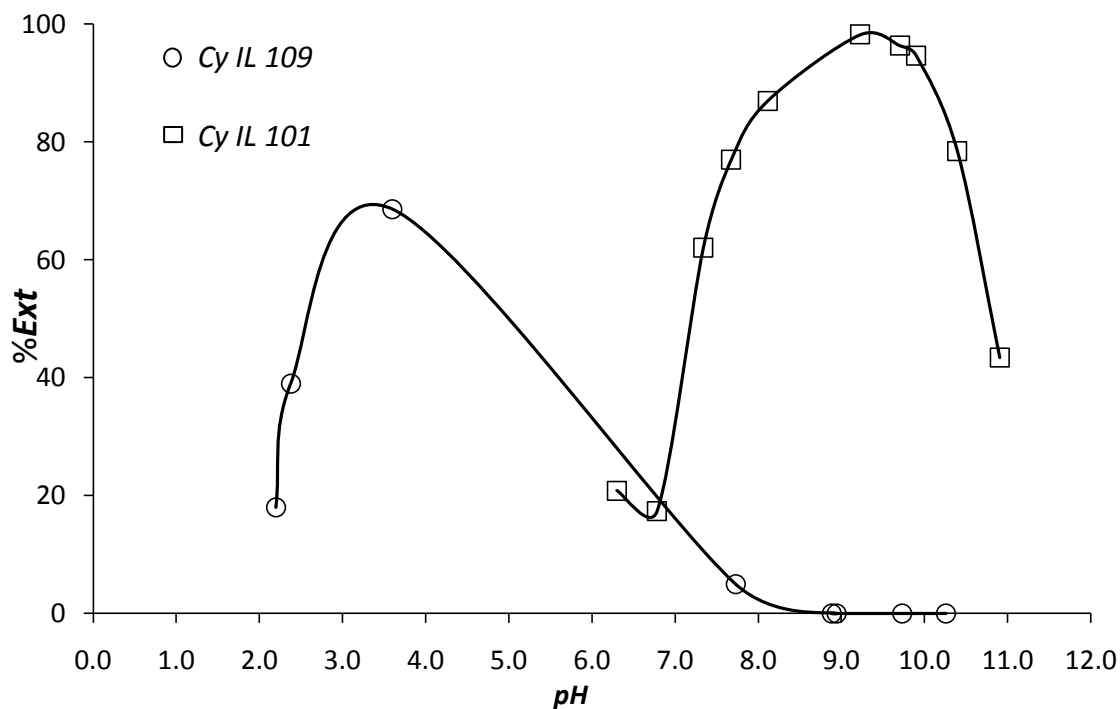


Figura 3. Estudio de la extracción de Zn(II) en función del pH utilizando (○) Cy IL 109 y (□) Cy IL 101 (0.1M en Queroseno/Decanol 50:50). [Zn(II)]=10ppm, t=120min.

En lo concerniente a el líquido iónico B-1-OP, los resultados obtenidos se muestran en la figura 4 en la cual se puede apreciar que en un rango de pH muy limitado, que va de 7.5 a 7.8, es posible obtener el 100% de extracción a pH=7.6, manteniéndose constante



hasta  $\text{pH}=7.8$ . Sin embargo se encontró que este compuesto presenta alta solubilidad en agua [24], razón por la cual no cumple con las características para ser considerado un buen solvente o LI.

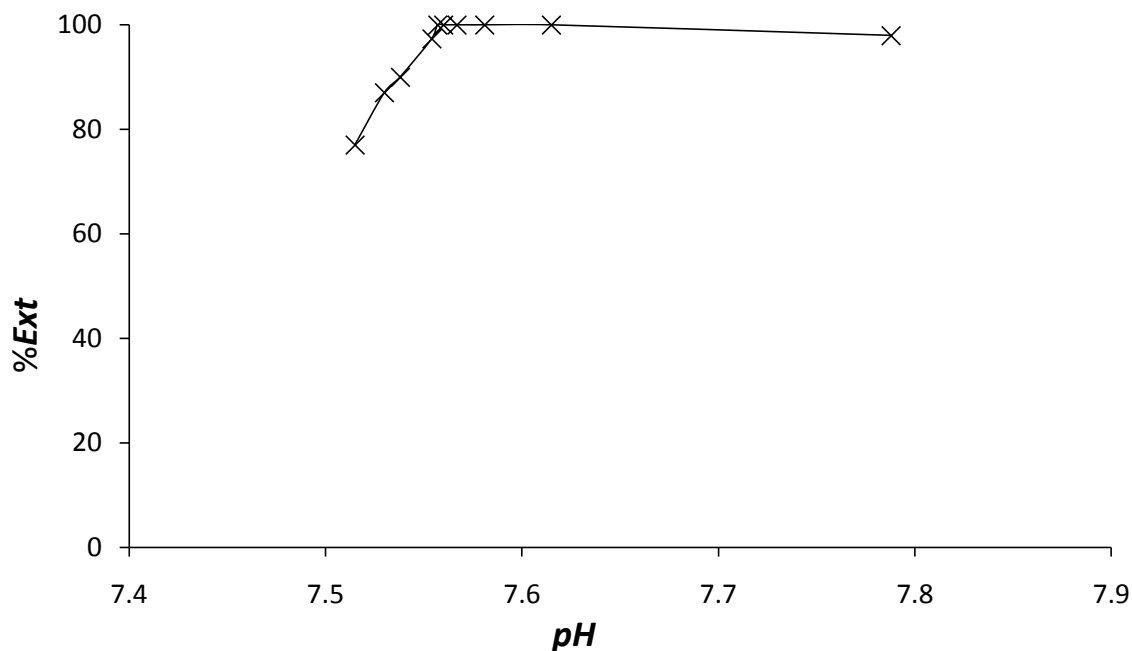


Figura 4. Estudio de la extracción de  $\text{Zn(II)}$  en función del  $\text{pH}$  utilizando B-1-OP en Queroseno/Decanol 50:50).  $[\text{Zn(II)}]=10\text{ppm}$ ,  $t=120\text{min}$ .

En la extracción con disolventes es frecuente adicionar a la fase orgánica un tercer componente, llamado modificador, con el fin de evitar la formación de una tercera fase o la presencia de emulsiones estables en los sistemas de extracción [25].

La variación en el porcentaje de extracción de  $\text{Zn(II)}$  con el  $\text{pH}$  al utilizar diversos modificadores tales como: queroseno, tolueno y el fosfato de tributilo es mostrado en la figura 5, donde se puede apreciar que para los tres sistemas el porcentaje de extracción es superior al 80%. Tratándose específicamente de los estudios realizados para los sistemas empleando TBP y tolueno se puede apreciar claramente como a medida que aumenta el  $\text{pH}$ , la capacidad de extracción también aumenta alcanzando el 99% de extracción de cinc a un  $\text{pH}$  de 10,4, y el 97% de extracción a  $\text{pH}=8.4$  respectivamente, caso contrario ocurre en el sistema empleando queroseno donde se va extrayendo cinc paulatinamente hasta llegar a un máximo de extracción que es del 98% a  $\text{pH}=9.2$  para posteriormente disminuir la extracción.

Por otra parte tomando en consideración los valores de las constantes dieléctricas para cada reactivo (Queroseno= 2.4, Tolueno= 2.3 y TBP= 8.1) y sabiendo que entre mayor sea este valor la capacidad de solvatación aumenta, mejorando la separación entre fases,



se pudo corroborar que es más conveniente utilizar TBP: No obstante, como los porcentajes de extracción eran muy similares y por facilidad de adquisición, el estudio cinético se hizo con el queroseno.

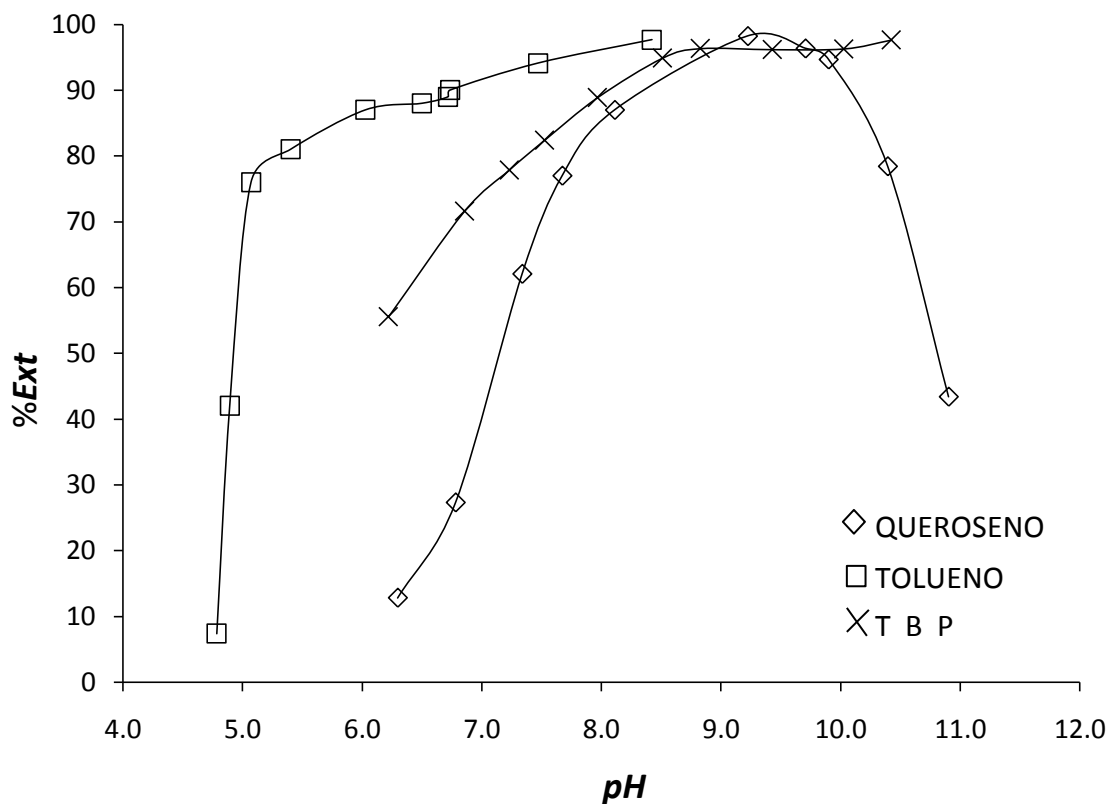


Figura 5. Estudio de la extracción de Zn(II) en función del pH utilizando ( ) Cy IL 109 (0.1M en Queroseno/Decanol 50:50), ( ) Cy IL 109 (0.1M en Tolueno/Decanol 50:50), (X) Cy IL 109 (0.1M en TBP/Decanol 50:50). [Zn(II)]=10ppm, t=120min.

En los estudios efectuados con los líquidos iónicos y modificadores se observa que, al inicio de la prueba, la fase acuosa tenía los pH natural = 6.5-11.0, dichos valores fueron disminuyendo al transcurrir las 2 horas de experimentación. Este comportamiento se debe a que se efectúa una reacción de intercambio entre los iones  $H^+$  de cada líquido iónico estudiado.

En lo que respecta a los resultados obtenidos del estudio cinético se puede observar en la figura 6, en donde se grafica la variación del porcentaje de extracción en función del tiempo de contacto entre fases, que la extracción empieza a partir de los 10 minutos de agitación extrayéndose el 81% de Zn(II), el cual va aumentando a medida que transcurre el tiempo, al llegar a los 160 minutos se obtiene el equilibrio alcanzando un porcentaje



máximo de extracción del 98% no aumentando el contenido de cinc en la fase orgánica para tiempos de contacto más prolongados. Por lo que de aquí en adelante los experimentos se harán a 160 minutos para asegurar la mayor extracción del ion metálico.

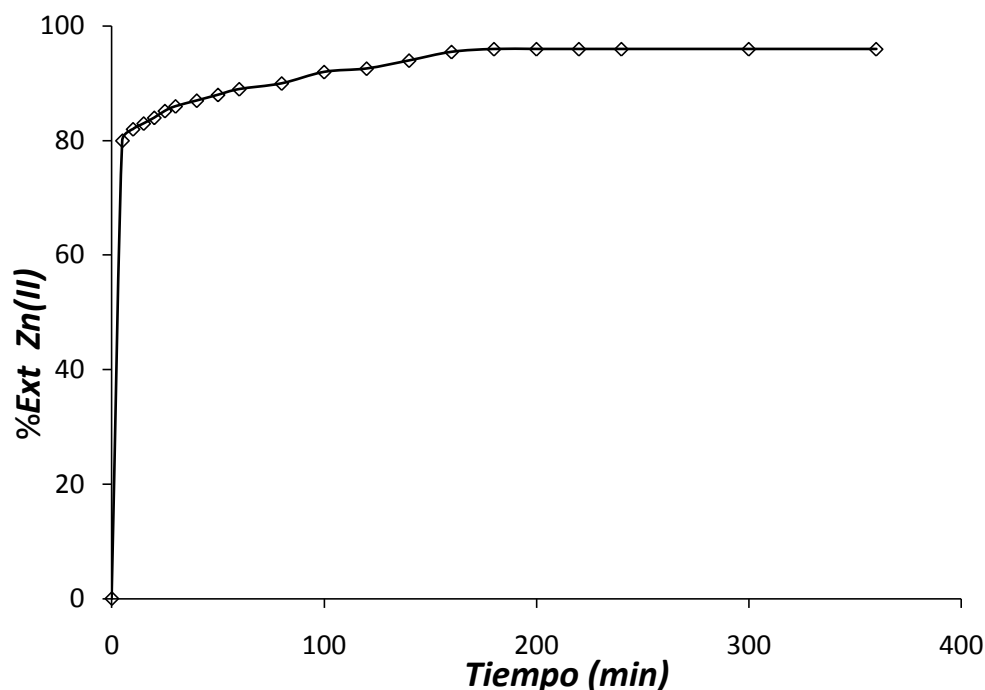


Figura 6. Estudio de la extracción de Zn(II) por el Cy IL 109 en función del tiempo. Fase orgánica: [Cy IL 109]= 0.1M (en Queroseno/Decanol 50:50), Fase acuosa: [Zn(II)]=10ppm, [NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>]=0.01M, pH=9.5, V<sub>org</sub>=V<sub>ac</sub>. T=25°C.

## CONCLUSIONES.

En este trabajo fue posible evaluar a tres LI (Cy IL 101, Cy IL 109 B-1-OP) en la extracción líquido – líquido de Zn(II) a partir de sulfatos, encontrando que con el líquido iónico Cy IL 109, es posible extraer 98% de este ion metálico a un pH de 9.2, 69% a un pH de 3.6 con el Cy IL 101 y 100% en un rango de trabajo de pH muy estrecho(7.6-7.8) con el B-1-OP, encontrando que a pesar de su elevado porcentaje de extracción , no es recomendable su empleo por presentar una gran solubilidad en agua. También se estudió el efecto de utilizar 3 diversos modificadores (queroseno, tolueno y TBP) encontrando que para los tres sistemas el porcentaje de extracción fue de 99% al utilizar TBP a un pH=10.4, 97.7% con Tolueno a un pH=8.4, 98% con Queroseno a pH=9.2. En el estudio cinético se encontró que a los diez minutos de estar en contacto ambas fases se obtuvo un



porcentaje de extracción del 82%, y después de haber transcurrido 160 minutos se alcanzó el equilibrio manteniéndose constante el 98 % de extracción.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el empleo de líquidos iónicos puede ser competitivo por lo que en un futuro se podrían aplicar a sistemas que contengan diferentes especies metálicas.

## REFERENCIAS.

- 1 D. S. Flett, "Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants", *Journal of Organometallic Chemistry*, 690, p.p. 2426–2438. (2005).
- 2 J. Manis, K. Vinay, "Recovery of zinc from aqueous solutions by ion exchange process - A review", *Journal of Metallurgy and Materials Science*, 47, p.p 119-128. (2005).
- 3 I.V. Pletnev, Formanovskii, A.A. y Smirnova, "Ionic Liquids a New Solvents For Extraction And Analysis", *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 58, p.p. 633. (2003).
- 4 E.A Fouad, H.J. Bart, "Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor", *Journal of Membrane Science*, 307, p.p. 156-168 (2008).
- 5 T.A. Kravchenko, L. L. Polyanskiy, V. A. Krysanov, "Chemical precipitation of copper from copper–zinc solutions onto selective sorbents", *Hydrometallurgy*, 95, p.p. 141-144, (2009).
- 6 A. Giaveno, L. Lavallo, P. Chiacchiarini, "Bioleaching of zinc from low-grade complex sulfide ores in an airlift by isolated *Leptospirillum ferrooxidans*", *Hydrometallurgy*, 89, p.p. 117-126, (200).
- 7 D.I Pereira, D. Ferreira Rocha, S.D. y B. Mansur, Marcelo, "Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid)", *Science Direct*, p.p. 89-96. (2007).
- 8 C.Forrest, M.A.Hughes, "The separation of Zn from Cu by D2EHPA an equilibrium study", *Hydrometallurgy* 3, p.p. 327-342, (1978).
- 9 G. Owusu, "Selective extractions of Zn and Cd from Zn-Cd-Co-Ni sulphate solution using di-2 ethylhexyl phosphoric acid extractant", *Hydrometallurgy* 47, p.p. 205-215, (1998).
- 10 K.Kongo, M.D.Mwema, A.N. Banza, E.Gock, "Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction", *Miner. Eng.*, No.16, p.p. 1371-1374, (2003).
- 11 C.Y.Cheng, "Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA", *Hydrometallurgy* 56, p.p. 369-383. (2000).



- 12 K.C. Sole, A.M. Fether, P.M. Cole, "Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments", *Hydrometallurgy* 78, p.p. 52-78. (2005).
- 13 D.Darvishi, D.F.Haghshenas, E.Keshavarz Alamdari, S.K. Sadrnezhad, m. Halali, "Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA", *Hydrometallurgy* 77, p.p. 227-238, (2005).
- 14 H.Singh, S.L. Mishra. R. Vijayalakshmi, "Uranium recovery from phosphoric acid by solvent extraction using a synergistic mixture of di-nonylphenyl phosphoric acid and tri-n-butyl phosphate", *Hydrometallurgy* 73, p.p. 63-70. (2004).
- 15 T. Francis, T.P. Roa, M.L.P.Readdy, "Cyanex471X as extractant for the recovery of Hg(II) from industrial wastes", *Hydrometallurgy* 57, p.p. 263-268. (2000).
- 16 J.S. Preston, A.C. du Preez, P.M. Cole, M.H. Fox, "The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide", *Hydrometallurgy* 42, p.p. 131-149, (1996).
- 17 C.A. Morais, V.S.T. Ciminelli, "Process development for the recovery for high-grade lanthanum by solvent extraction", *Hydrometallurgy* 57, p.p. 237-244. (2004).
- 18 J. Macana's, D.N. Muraviev. "Separation of Zinc and Bismuth by Facilitated Transport through Activated Composite Membranes". p.p. 565-587. (2001).
- 19 D. Yaruro, G. Laverde, Dionisio A. y Escalante, Humberto, "Extracción líquido-líquido de bario con DEPHA: Equilibrio Químico". *Revista facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 36, p.p. 110-120. (2006).
- 20 K.C. Nathsarma, y Devi, Niharbala, "Separation of Zn(II) and Mn(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272". *Hydrometallurgy*, 84, p.p. 149-154. (2006).
- 21 I.V. Pletnev, Formanovskii, A.A. y Smirnova, "Ionic Liquids a New Solvents For Extraction And Analysis"., *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 58, p.p. 633. (2003).
- 22 J. Ontiveros, H. Medina, y J. Bullón, "Zinc and Copper Extraction Using Liquid Emulsion Membranes with Different External Phase Physicochemical Conditions", *Revista Ciencia e Ingeniería*, Vol. 29, p.p. 157-164. (2008).
- 23 D.F. Cholico, M.L. Zempoaltecal, M.P. González, T.I. Saucedo, R. Navarro, M. Ávila-Rodríguez. "Estudio de la extracción líquido - líquido de Bi (III) por el líquido iónico Cyphos IL 101", *Memorias del XIX International Conference on Extractive Metallurgy, Saltillo Coah.*, p.p. 430 - 442. (2010).
- 24 N. Papaiconomou, J-M. Lee, J. Salminen, "Selective Extraction of Copper, Mercury, Silver and Palladium Ions from Water Using Hydrophobic Ionic Liquids", *American Chemical Society.*, p.p.A-G. (2007)
- 25 D. de Juair, V. Mesegu.er, L.J. Lozancr. "Extracción de cromo con disolventes orgánicos", *Rev. Metal. Madrid*, 34, p.p. 253.260. (1998).



## **ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE DEPÓSITOS DE METALES NOBLES SOBRE SUPERFICIES OXIDADAS SIMILARES A LAS DEL REACTOR DE LA CENTRAL DE LAGUNA VERDE (CNLV) U1 DEL TIPO BWR.**

Víctor Hugo Flores Sanchez<sup>1</sup>, Eleazar Salinas Rodríguez<sup>2</sup>, Luis Carlos Longoria Gándara<sup>3</sup>, Carlos Rosendo Arganis Juárez<sup>4</sup>, Aida Liliana Medina Salazar<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Posgrado en Ciencia de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42074, Pachuca, Hgo., México. e-mail vicelmaestro@hotmail.com

<sup>2</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, 42074, Pachuca, Hgo., México

<sup>3</sup>Dirección de Investigación Científica, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

<sup>4</sup>Departamento de Tecnología de Materiales, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares

En el presente trabajo de investigación se obtuvieron depósitos de Metales Nobles sobre óxidos formados a través de una preoxidación a un acero inoxidable 304L, tipo de acero utilizado en los internos y tuberías de recirculación del reactor nuclear de la Central Nucleoeléctrica de Laguna Verde, Ver. En la preoxidación se utilizó una autoclave de 8 lts, en agua desmineralizada a 288°C y 8 Mpa. de presión (Condiciones BWR) con una conductividad promedio de 4.58  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 2352 ppb de oxígeno para simular condiciones normales de química de agua NWC (Química de Agua Normal). El elementos utilizados para el depósito fue Zirconio (Zr), en condiciones de Química de Agua Normal (NWC) y Química de Agua con solución de Zinc (NWC +Zn), en una autoclave de 250 ml a condiciones de BWR. Estos depósitos fueron caracterizados mediante Microscopia Electrónica de Barrido MEB, Análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDS) y Difracción de Rayos X, (DRX).





## INTRODUCCIÓN

Una nucleoelectrica es una central térmica de producción de electricidad. Su principio de funcionamiento es básicamente el mismo que el de las plantas que funcionan con carbón, combustóleo o gas: la conversión de calor en energía eléctrica. Esta conversión se realiza en tres etapas: en la primera, la energía del combustible se utiliza para producir vapor a presión y temperatura elevadas; en la segunda etapa la energía del vapor se transforma en movimiento de una turbina; en la tercera etapa, el giro del eje de la turbina se transmite a un generador, que produce la energía eléctrica [1].

Existen diferentes tipos de reactores nucleares sin embargo en la planta nuclear de Laguna Verde Veracruz el reactor utilizado para la generación de energía eléctrica es el reactor de agua en ebullición (BWR) [2].

En el reactor de agua en ebullición (BWR) uno de los problemas más graves que tiene el reactor nuclear es la corrosión de la vasija del reactor, la tubería y componentes de los sistemas de recirculación debido al poder oxidante del agua y a la calidad del agua del refrigerante [3].

El uso de aditivos al agua de alimentación en BWR's son una de las soluciones para poder suprimir la formación de especies oxidantes por la radiólisis del agua; el método utilizado por muchas de las plantas en el mundo es la inyección de hidrógeno al agua de alimentación, pero el uso de altos niveles de hidrogeno puede ocasionar la generación de N<sub>16</sub> isótopo radioactivo además de la elevada dosis operacional que se requiere a nivel industrial [4].

Al depositar metales nobles en la superficie del acero inoxidable se logra reducir significativamente la demanda de hidrógeno para alcanzar el potencial de protección requerido sobre la superficie del acero inoxidable [5].

El objetivo de este trabajo es estudiar y caracterizar depósitos de metales nobles preparados a diferentes soluciones sobre superficies preoxidadas y con presencia de crud "lodos simulados", similares a los depositados en el reactor de la Central Nucleoelectrica de Laguna Verde (CNLV) U1. El depósito de tipo hidrotermal, se hará en probetas de acero inoxidable 304L dentro de una Autoclave MEX-02 a fin de dar soporte técnico a la acción de mitigación contra el Agrietamiento por Corrosión Bajo Esfuerzo (SCC), en esta central.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

La investigación se realizó en el Departamento de Tecnología del instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). Se utilizaron autoclaves y circuitos que simulan a las operaciones de un BWR ( 288°C, 8MPa de presión) con diferentes químicas en el agua. Química de Agua Normal en condiciones de la central y Química



de Agua con Soluciones de Zinc para simular los lodos localizados en la Central Nuclear de Laguna Verde.

Se realizó análisis de los depósitos caracterizándolos con las técnicas de Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDS), Análisis de Campo Elemental, Espectroscopia de Fotoelectrones Emitidos por Rayos X (XPS) y Difracción de Rayos X, (DRX).

Se Presentaran los resultados y se estudiará la posibilidad de introducir la Técnica de deposición de Elementos Nobles en la Central Nucleoeléctrica de Laguna Verde, Veracruz.

Este trabajo de investigación se fundamentó en el estudio de los problemas de corrosión y desgaste referentes a los internos de la vasija, la tubería y componentes de los sistemas de recirculación, problema que es debido al poder oxidante del agua y a la calidad del agua del refrigerante, además del tipo de lodos (crud) que se generan debido a fluido nucleotido de éste.

### **Fabricación de Probetas**

Para la fabricación de las probetas, primeramente se cortaron de  $1\text{cm}^3$ , pero con forme se avanzó en el proyecto se tomo la decisión de hacer probetas de diferentes dimensiones debido a que para estudios de caracterización se requieren con dimensiones específicas, dependiendo del equipo a utilizar.

Ya en la fabricación de las probetas se utilizó el acero 304L, que es el acero utilizado en los internos del la vasija en la central nuclear de Laguna Verde Veracruz, cuya composición aparece en la Tabla 1.

Terminada la caracterización del Acero inoxidable 304L. Se procedió a realizar el corte de la placa y la fabricación de probetas con dimensiones tales que pudiéramos manipularlas si mayor problema tanto en el estudio de deposición como para la caracterización de estos depósitos sobre estas probetas.

Se cortaron especímenes con diferentes dimensiones: 20 probetas de  $1\text{ cm}^3$ , 10 probetas con cortes de  $45^\circ$  y 15 probetas con un grosos no mayor a 0.5 cm aproximadamente. Se prepararon dos caras con acabado a lija 600 (63 rms) para simular el acabado superficial de los componentes internos y de sistema de circulación de un reactor BWR.



**Figura 3.** Probetas de Acero Inoxidable 304L con dos caras a lija 600, para simular el acabado superficial de los componentes internos del reactor BWR.

Una vez cortadas las probetas y preparadas las caras con lija 600, se prosiguió a hacerles estudios de preoxidación, adaptando autoclaves a condiciones de reactor.

La preoxidación se realizó con el fin de estudiar las películas de óxidos formadas en la superficie del acero 304L sujeto a diferentes químicas de agua del reactor de Laguna Verde en Veracruz a temperatura de 288°C y 8MPa de presión y así obtener los óxidos similares a los del reactor en operación, ya que por cuestiones de seguridad radiológica no se pudo utilizar acero obtenido el reactor nuclear. Para ello se realizaron dos estudios de oxidación de las probetas de acero inoxidable 304L: la primera en condiciones de Química de Agua Normal (NWC) con la finalidad de obtener óxidos similares a las condiciones normales de operación y la segunda en condiciones de Química de Agua con solución de Zinc (NWC +Zn) para tratar de galvanizar desde la oxidación las probetas.

### **Preoxidación de Probetas del Acero 304L en condiciones de Química de Agua Normal (NWC)**

Una vez obtenidas las probetas se les realizó una preoxidación utilizando una autoclave de 8 lts ( MEX-02 Unidad B), en agua desmineralizada a 288°C de temperatura y 8 Mpa. de presión (Condiciones BWR), condiciones que nos lleva obtener en la autoclave por tres días, con una conductividad promedio de 4.58  $\mu\text{S}/\text{cm}$  y 2352 ppb de oxígeno para simular condiciones normales de química de agua NWC.

Estas condiciones se obtuvieron debido a varios estudios previos de oxidación en los cuales se vario la conductividad del oxígeno o tiempo de oxidación de las probetas. Y después de varios intentos de oxidación en condiciones de reactor se obtuvieron probetas con óxidos similares a los del reactor nuclear en operación. Estas condiciones fueron obtenidas hasta con un tiempo de 15 días una vez obtenidas las condiciones de temperatura y presión.



**Figura 4.** Autoclave MEX 02 unidad

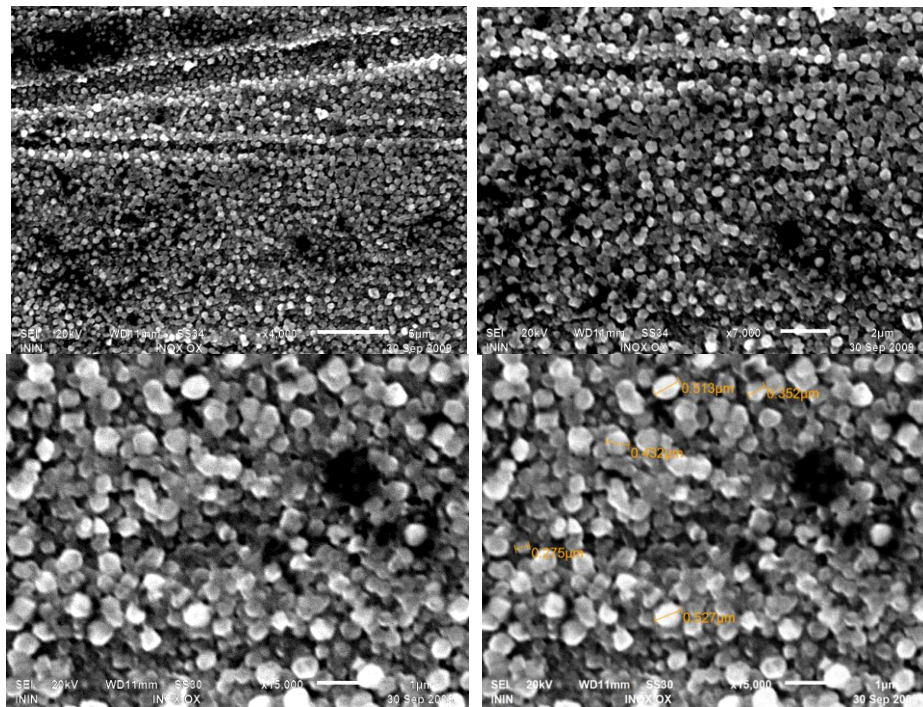


**Figura 5.** Muestras de acero 304L después de preoxidarlas.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### Caracterización de las Probetas Preoxidadas en condiciones de Química de Agua Normal (NWC)

Una vez obtenidas las probetas después de cada condición se caracterizó con la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido MEB y se determino la composición con Difracción de Rayos X.



**Figura 6.** Morfología de los óxidos obtenidos en el acero 304L en condiciones NWC, (hemátita).

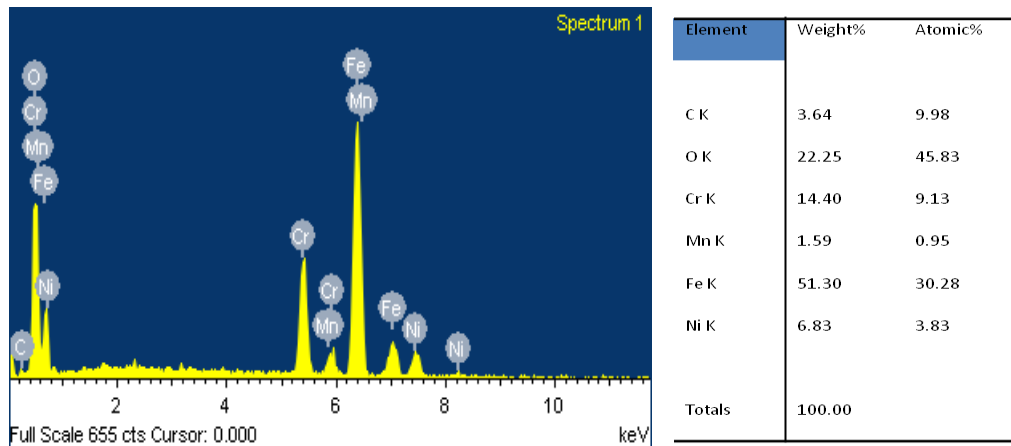


Figura 7. Espectro EDS mostrando la presencia de los oxidos formados en la preoxidacion.

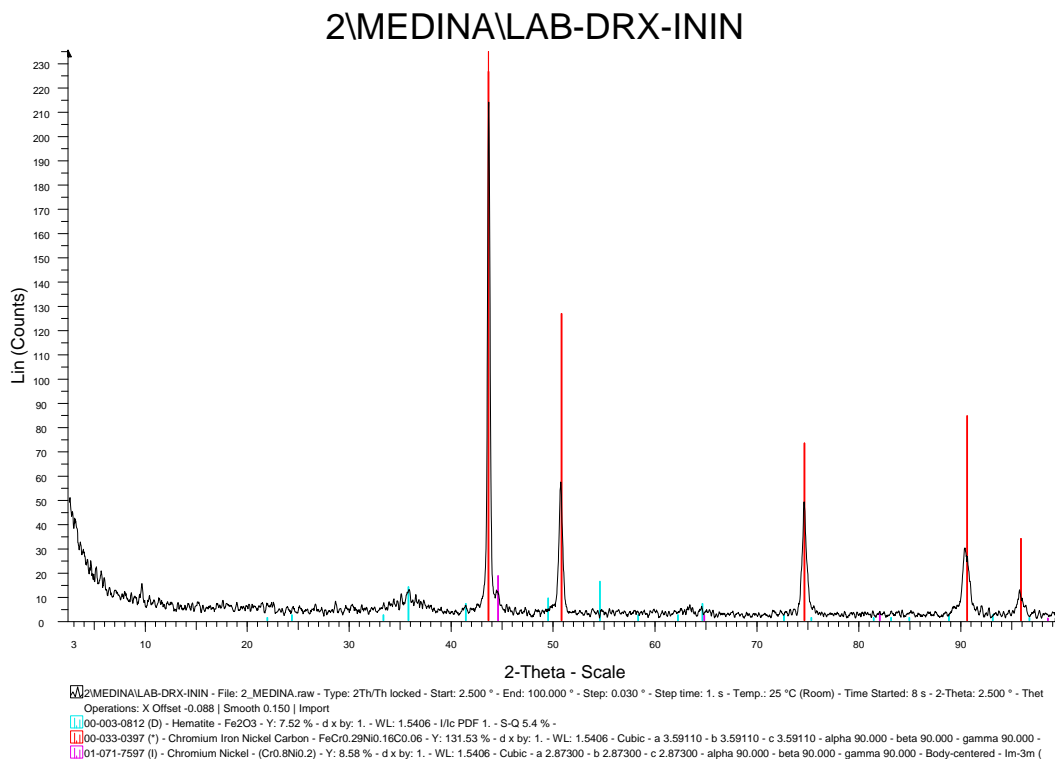


Figura 8. Difractograma de Rayos X mostrando las fases de acero inoxidable y Hematita.

En la microestructura obtenida por el MEB, para el acero inoxidable 304L después de la preoxidación en condiciones simuladas de un reactor BWR se observa la formación



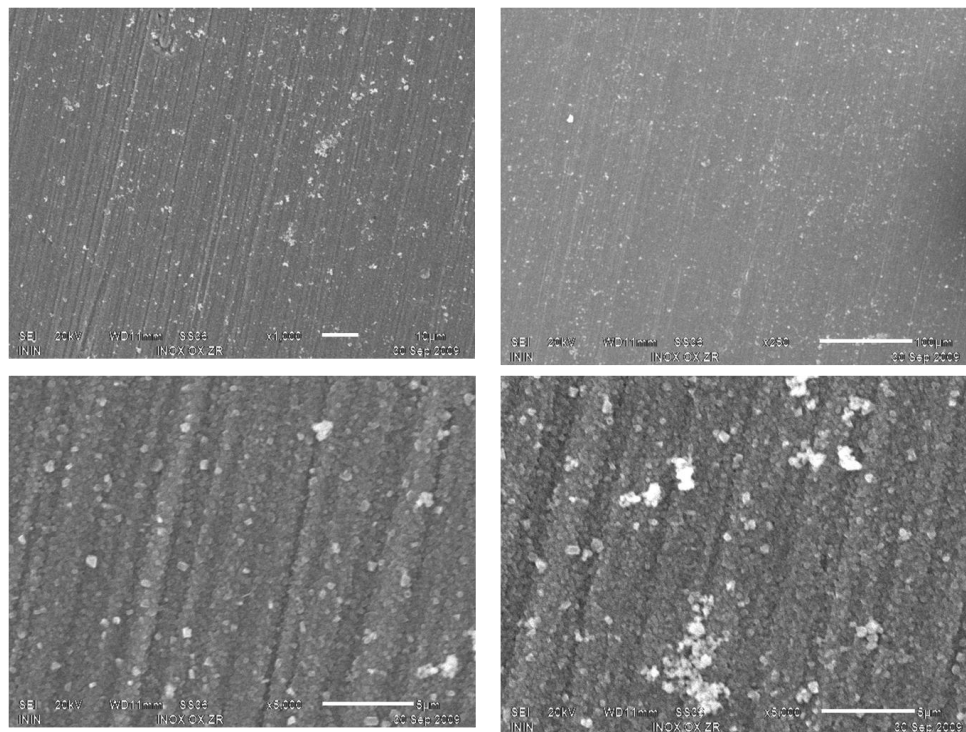
de cristales hexagonales, los cuales fueron caracterizados por RDX y se identificaron como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  o comúnmente llamada hematita.

Una vez obtenidas las condiciones de oxidación con una química de agua normal a las del reactor nuclear y comparándola con la reportada tanto en Laguna Verde como en diferentes bibliografías basadas en un reactor de agua hirviente (BWR), se pudo constatar que los óxidos obtenidos bajo estas condiciones se asemejan a los reportados. Una vez obtenidos los óxidos se prosiguió a realizar estudios de deposición de metales nobles.

### Depósitos de Zr Sobre Muestras Oxidadas en Condiciones Normales.

Se realizó el depósito de Zirconio a una serie de probetas preoxidadas en condiciones de química normal de agua; en una autoclave de 250 ml, a una temperatura de  $250^\circ\text{C}$  por 96 horas, utilizando una solución acuosa de 1 M  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  y 10 ppb  $\text{ZrO}_2$ , que es la solución que fue obtenida en pruebas de laboratorio. Posteriormente estos depósitos fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis de energías dispersivas de Rayos X (EDS).

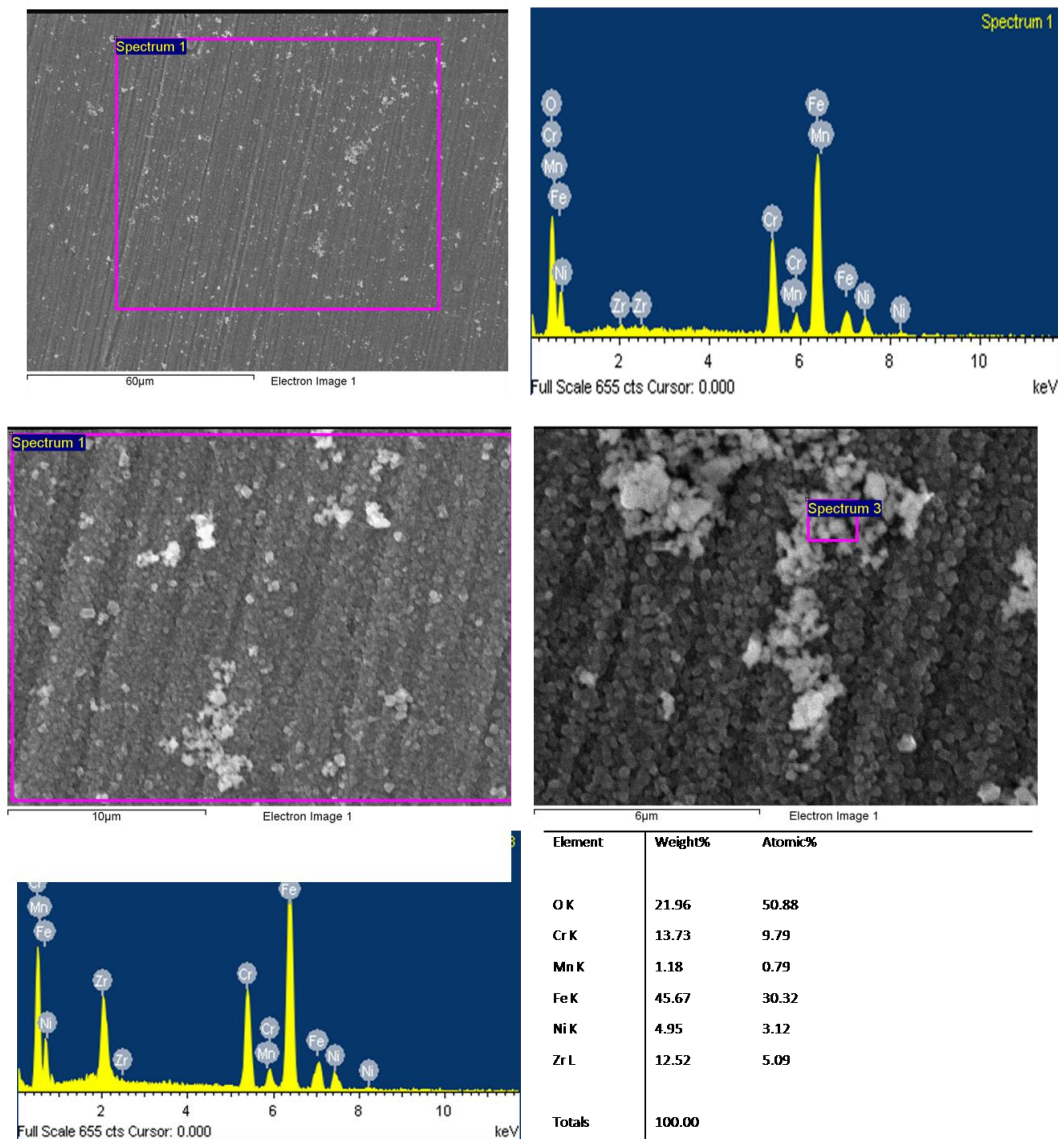
En micrografías de los depósitos de zirconio se observa un depósito homogéneo de zirconio el cual nos indica que las condiciones dadas para este estudios son las adecuadas, pero existen conglomerados de zirconio sobre algunas partes de la capa de óxido sobre el acero inoxidable 304L para lo cual se obtuvieron sus respectivas micrografías y un análisis de energía dispersiva de rayos X.



**Figura 9.** Morfología de Depósitos de Zr sobre Muestras Oxidadas en Condiciones Normales



Se caracterizaron los depósitos de Zr a través de la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido MEB. De tal técnica se obtuvieron micrografías de los depósitos obtenidos y se puede observar la homogeneidad de estos depósitos pero se tiene unos conglomerados los cuales se espera no afecten el efecto catalítico en la recombinación de  $H_2$  y  $O_2$  sobre la superficie del metal y por lo tanto mitigar la velocidad de crecimiento de grieta por IGSCC a un impacto negativo mínimo sobre la operación del reactor BWR. Solo resta efectuar los estudios de caracterización Electroquímica para determinar las condiciones del depósitos y si y el efecto que tiene en el potencial de corrosión electroquímica (ECP).



**Figura 10.** Morfología de conglomerados de los depósitos de Zr sobre Muestras Oxidadas en Condiciones Normales. Espectro EDS mostrando la presencia de Zr.



Una vez obtenidas las condiciones de deposición del elemento zirconio sobre la superficie oxidada bajo condiciones normales de agua se estudiaron condiciones de deposición del elemento Zinc.

## CONCLUSIONES

Se logro la preoxidacion de las probetas de acero inoxidable 304L en condiciones normales de química de agua NWC.

Los óxidos obtenidos en las muestras realizadas por el estudio del acero inoxidable 304L bajo condiciones de química de agua normal (NWC), son similares a la hematita, la cual se formo durante la oxidación en la superficie del acero inoxidable, representada como una película generada durante la operación de un reactor de agua en ebullición.

Estos óxidos nos permiten depositar Zirconio sobre la superficie del acero inoxidable y así obtener una función de catalizador en la recombinación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>. Se pretende con ello disminuir el contenido de oxígeno en las zonas cercanas al metal dentro del reactor, con lo que se espera disminuir el efecto de la corrosión en los componentes que estén involucrados.

## BIBLIOGRAFÍA

1. [www.cfe.gob.mx/es/LaEmpresa/generacionelectricidad/visitasvirtuales/lagunaverdenucleoelectrica](http://www.cfe.gob.mx/es/LaEmpresa/generacionelectricidad/visitasvirtuales/lagunaverdenucleoelectrica).
2. [www.uantof.cl](http://www.uantof.cl)
3. B.K. Shah, A.K. Sinha, P.K. Rastogi "Effect of prior cold work on low temperature sensitization susceptibility of austenitic stainless steel AISI 304". Materials Science and Technology, February **1990**. vol. 6, 157.
4. S. Herttiarachchi, T. Diaz, W. Keith, R. Pathania. "The first plant demonstration of noble metal chemical addition (NMCA) Technology for IGSCC mitigation of BWR internals". Proceedings Eight International Symposium on En. Degradation of materials in Nuclear Power Systems-water reactors. August 535-370 **1997**. Amelia Island, Florida NACE Internacional.
5. S. Hetiarachchi. "Noble metal chemical addition from concept to operating commercial power plant application". Proc. 10<sup>th</sup> int. Symp. On Env. Degradation August. Lake Tahoe, Nevada, **2001**.





## FABRICACIÓN DE MINI-TUBOS DE NiO-YSZ POR EL MÉTODO DE VACIADO DE SUSPENSIÓN

I.L. Samperio-Gómez<sup>1</sup>, C.A. Cortés-Escobedo<sup>2</sup>, A.M. Bolarín-Miró<sup>1</sup>, F. Sánchez-De  
Jesús<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACT  
Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH  
Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo, 42184, México  
e-mail: ivanlowy21@hotmail.com

<sup>2</sup>Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN  
Cda. CECATI S/N, Col. Sta. Catarina, C. P. 02250, Azcapotzalco, D. F., México

En este trabajo se presenta el estudio para la fabricación de ánodos con forma de mini-tubos usados en celdas de combustible de óxido sólido, estos se elaboraron con óxido de níquel y circonia estabilizada con itria (NiO-YSZ) en una composición de 70 % en peso de NiO, sus dimensiones son de 10 cm de largo por 5 mm de diámetro y con un espesor entre 100 y 300  $\mu\text{m}$ , el método empleado para su fabricación fue el de vaciado de suspensiones. Se caracterizaron los polvos de partida (NiO y YSZ), a continuación se molieron y mezclaron estos materiales en un molino de alta energía. Por otra lado se prepararon dos soluciones con dispersantes, adicionando polielectrolitos: Polietilenglicol y Polietilenimina y una tercera que solo consistió en agua desionizada, estas soluciones se utilizaron para realizar las suspensiones de la mezcla de NiO-YSZ, las cuales se estudiaron por análisis visual y por potencial Z para evaluar su estado de suspensión y la carga electrostática respectivamente, cabe mencionar que esto se hizo variando el pH desde 1-11, se determinó que para el caso del polietilenglicol y agua desionizada se debe trabajar a pH de 3 o 4 y para el polietilenimina a pH de 10 o 11. Finalmente, se fabricaron moldes de yeso con la forma de los mini-tubos para llevar a cabo el vaciado de suspensiones, la variable de control fue el tiempo de vaciado para obtener los espesores deseados, adicionalmente se controló el tiempo de secado con la finalidad de minimizar el agrietado de la pieza dentro del molde, mediante este método de procesamiento se han obtenido algunos resultados favorables para la obtención de mini-tubos de NiO-YSZ con las dimensiones especificadas, pero se han tenido problemas de repetibilidad para lo cual se siguen haciendo estudios para solventarlo.



## INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de óxido sólido, SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), son los dispositivos más eficientes que existen para la conversión de energía química a energía eléctrica. El núcleo de una SOFC lo constituyen dos electrodos (ánodo y cátodo) y el electrolito cerámico siendo habitualmente este último un conductor iónico de oxígeno, las SOFC deben funcionar a alta temperatura, alrededor de 1000 °C [1-6].

En la actualidad se busca tener ánodos como soporte para las SOFC, los soportes pueden ser planares o tubulares, el método de vaciado de suspensión es uno de los métodos por el cual se pueden obtener dichos soportes, las ventajas de este método es que se pueden obtener piezas con un excelente acabado, por lo cual ya no se requiere de un proceso de mecanizado, también se pueden obtener piezas de geometrías sencillas y complejas, y el más importante, es un método económico [7 y 11]. El mayor inconveniente es mantener las partículas dispersas en el seno del líquido debido a la tendencia a unirse entre sí mediante las fuerzas de tipo London-van der Waals, que se originan como consecuencia de la formación de dipolos instantáneos a partir de fluctuaciones en la distribución de carga electrónica. Estas fuerzas de atracción están siempre presentes y son excepcionalmente intensas a distancias de separación entre partículas cercanas a la de contacto [8-10].

La estabilidad de una suspensión sólo se logra cuando se desarrollan fuerzas de repulsión que dominan sobre las de atracción. Esto se puede lograr por la presencia de polímeros adsorbidos sobre la superficie de las partículas, lo que impide su coagulación. Si los polímeros adsorbidos están cargados (polielectrolitos) se alcanza la estabilidad mediante un mecanismo electrostático, en el que a distancias cortas los polímeros impiden el contacto, mientras que a distancias largas es la carga asociada a aquellos la que proporciona la estabilidad electrostática [10-19].

En este estudio, se hicieron pruebas para la obtención de mini-tubos de NiO-YSZ por el método de vaciado de suspensión en moldes de yeso con dimensiones de 10 cm de largo, 5 mm de diámetro y se varió el tiempo de vaciado para obtener diferentes espesores (100 – 300  $\mu\text{m}$ ), para esto se prepararon tres suspensiones de NiO-YSZ con/sin polielectrolito, las cuales fueron analizadas visualmente a pH de 1-11 y por potencial Z para determinar la carga de la suspensión y así poder realizar el vaciado de suspensión.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los materiales que se utilizaron en esta investigación son el óxido de níquel (NiO) con una pureza del 99.9% y la circonia estabilizada con itria (YSZ) con una pureza 99.8%, son de la marca Sigma-Aldrich y con un tamaño de partícula < 100 nm, para preparar las soluciones se utilizaron dos polielectrolitos (Polietilenglicol, PEG y polietilenimina, PEI) de la misma marca que los óxidos, y agua desionizada. Los moldes de yeso fueron hechos con yeso artístico.

En la esquema 1 se muestra un diagrama del método experimental con el que se trabajó durante este trabajo.



En la etapa 1 se realizó una pre-molienda del óxido de níquel (NiO) en un molino de alta energía durante una hora con la finalidad de reducir el tamaño de la partícula para ser homogénea con el tamaño de la circonia estabilizada con itria (YSZ).

En la etapa 2 mezclamos el NiO pre-molido y la YSZ en una proporción de 70% de NiO, la mezcla se ejecuto en un molino de alta energía durante 10 min.

En la etapa 3 se prepararon soluciones con agua desionizada de los polielectrolitos, en el caso del polietilenglicol se hizo en una proporción de 0.5:100 y en el caso de la polietilenimina fue de 0.05:100, se diluyo en una parrilla de agitación magnética durante una hora.

En la etapa 4 se prepararon tres suspensiones, la primera fue de NiO-YSZ/AD+PEG, la segunda con NiO-YSZ/AD+PEI y la última de NiO-YSZ/AD,



Esquema 1. Diagrama del método experimental

la relación polvo-agua fue de 1:8, las suspensiones fueron hechas en el molino de alta energía en contenedores y bolas de circonia durante un tiempo de 3 horas, posteriormente se midió el pH de cada suspensión.

En la etapa 5 se realizó una evaluación visual de las suspensiones preparadas. El estudio consistió en tomar una muestra pequeña (3 ml) de la suspensión modificando su valor de pH desde 1 hasta 11 con la finalidad de determinar el valor de pH que hace que las partículas permanezcan en suspensión de manera estable. Otro análisis consistió en realizar estudios de potencial Z para cada una de las suspensiones a pH de 1-11 y de este modo corroborar lo mostrado en el estudio visual.

Y la última etapa consistió en realizar el vaciado de suspensión en los moldes de yeso con la forma de mini-tubos con las siguientes características, 10 cm de longitud, 5 mm de diámetro y el espesor se sigue estudio, también se estudia el tiempo que se debe dejar secar la pieza en el molde.

## RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados del vaciado de suspensión de NiO-YSZ/AD+PEG, NiO-YSZ/AD+PEI y NiO-YSZ/AD.



Para poder iniciar nuestro vaciado, se estudiaron por análisis visual y potencial Z las tres suspensiones (NiO-YSZ/AD+PEG, NiO-YSZ/AD+PEI y NiO-YSZ/AD), a las cuales se midió su pH inicial (Figura 1) y posteriormente se ajustó el pH a 3 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$ , esto se realizó en una balanza de agitación magnética y un pH-meter. Una vez que se



**Figura 1.** Ajuste del pH

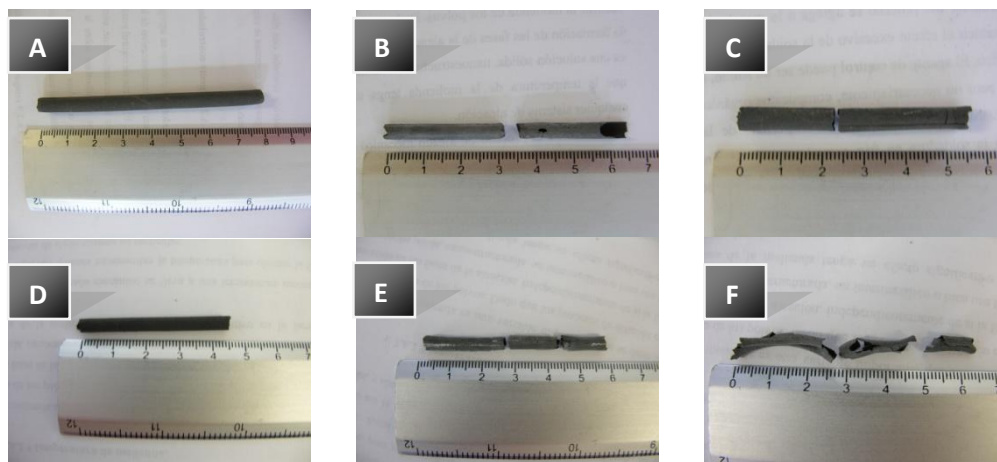
determinó y se ajustó el pH se prepararon los moldes de yeso para realizar el vaciado, su preparación es muy sencilla, son limpiados con acetona para quitar manchas de aceite o polvo con la finalidad de que durante el secado de la pieza no se quede adhiere al molde y sea fácil de extraer la pieza en verde, las dos piezas de yeso son unidas con una prensa manual y por último se sella el fondo con plastilina (Figura 2).



**Figura 2.** Molde de yeso

Posteriorment e cuando ya se tiene ajustado el pH de la suspensión y listos los moldes se hace el vaciado de la suspensión, los moldes son llenados con las suspensiones de NiO-YSZ/AD+PEG, NiO-YSZ/AD+PEI y NiO-YSZ/AD, respectivamente, este proceso se realizó durante diferentes tiempos 10, 20, 30, 40 y 50 min después de este tiempo es extraído el exceso de la suspensión y se retira el tapón de plastilina para destapar el fondo del mini-tubo, se deja secar a diferentes tiempos 20, 25, 30, 35 y 40 min dentro del molde de yeso, después de este tiempo los mini-tubos son retirados del molde con mucho cuidado y se dejan secar por completo.

Actualmente y después de varios intentos solo se han obtenido un mini-tubo completo y varios fragmentados, en las figuras 3 se muestran algunos de estos.



**Figura 3.** Mini-tubos obtenidos por el método de vaciado de suspensión, A) mini-tubo completo, B, C, D y E) mini-tubos fragmentados, F) mini-tubo deformado

el  
y



Se presentan mini-tubos de las suspensiones de NiO-YSZ/AD+PEG y NiO-YSZ/AD+PEI, las cuales se rompieron en tres o dos segmentos al abrir los moldes yeso para sacar los mini-tubos, otras se fracturaron por dejarlas secar tanto tiempo dentro del molde de yeso.

Por otra parte, en la figura 3F se muestra un mini-tubo de NiO-YSZ/AD+PEI que al ser sacado del molde de yeso y dejarlo secar se deformó en su totalidad, aun se estudia este fenómeno, hay que señalar que este fenómeno también ocurre en las otras dos suspensiones (NiO-YSZ/AD+PEG y NiO-YSZ/AD).

## CONCLUSIONES.

En el proceso de fabricación de los mini-tubos por el método de vaciado de suspensiones con control de las variables tiempo de vaciado y tiempo de secado, hasta el momento en cada uno de los ensayos realizados los resultados no han podido ser reproducidos. Por lo anterior se realiza un análisis de las suspensiones mediante su caracterización reológica con la finalidad de tener suspensiones estables y así diseñar el protocolo óptimo de fabricación.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo de los proyectos CONACyT-Fondo de Ciencia Básica, proyecto clave No. 130413 y FOMIX-CONACyT HGO, proyecto clave No. 129910.

## BIBLIOGRAFÍA

1. R. Campana y et. al., "SOFC mini-tubulares basadas en YSZ", Bol. Soc. Esp. Ceram. Vol. 47, 4, 2008, pp. 189-195.
2. L.B. Garrido y E.F. Aglietti, "Suspensiones concentradas de alúmina y zircón para colada en moldes de yeso", Memorias del IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y fatiga, Jornadas SAM 2000, pp. 949-956.
3. V. Gil y et. al., "Ni-GDC microtubular cermet", *Solid State Ionics* 180 (2009), pp. 784-787.
4. E. Djurado and E. Meunier, "Synthesis of doped and undoped nanopowder of tetragonal polycrystalline zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 141, 1998, pp. 191-198.
5. D. Jing y et. al., "Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties", *Rare Metals*, Vol. 28, 4, 2009, pp. 372-377.
6. K. Sato y S. Ohara, "Synthesis of NiO/YSZ Nanocomposite particles using Co-precipitation method", *Transactions of JWRI*, Vol. 38, 1, 2009, pp. 85-88.



7. S. K. Pratihari y et. al., "Properties of NiO/YSZ porous cermets prepared by electroless coating technique for SOFC anode application", J Mater Sci, vol. 42, 2007, pp. 7220-7226.
8. N. Hashimoto y et. al., "Fabrication of mm diameter-sized solid oxide fuel cells using a water-based NiO-YSZ slurry", Journal of the European Ceramic Society 29 (2009), pp. 3039-3043.
9. C. Kongfa y et. al., "Fabrication and performance of anode-supported YSZ films by spin coating", Solid State Ionic 177 (2007), pp. 3455-3460
10. S.S. Lukashenko y et. al., "Systems Based on the hydrophobically modified poly (ethylene imines) and surfactants: aggregation and catalysis", Colloid Journal, Vol. 70, 3, 2008, pp. 317-326.
11. Z. S. Rak, "New trends in powder injection moulding", Power Metallurgy and Ceramics, Vol. 38, 3-4, 1999, pp. 126-132.
12. R.Z. Liu y et. al., "Dip-coating and co-sintering technologies for fabricating tubular solid oxide fuel cells", J Solid State Electrochem, Vol. 13, 2009, pp. 1905-1911.
13. B. Ranjit., "Development of Ni-YSZ cermet anode for solid oxide fuel cell by electroless Ni coating", J. Coat. Technol. Res. (2009).
14. S. Ramanathan y et. al., "Powder dispersión and aqueous tape casting of YSZ-NiO composite", Journal of material science 39 (2004), pp. 3339-3344.
15. T. Yamaguchi y et. al., "Fabrication and characterization of high performance cathode supported small-scale SOFC for intermediate temperature operation", Electrochemistry communications 10 (2008), pp. 1381-1383.
16. J. M. Benito y et. al., "Membranas cerámicas. Tipos, métodos de obtención y caracterización", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 43, 5, (2004), pp. 829-842.
17. J. C. Vázquez y et. al., "II. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)", An. Quim., 102, 4, (2006), pp. 5-14.
18. M. Morales y et. al., "Pilas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo y basadas en electrolitos de ceria dopada con gadolinia", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 47, 6, (2008), pp. 319-326.
19. E. Arahuetes y et. al., "Fabricación de soportes anódicos metálicos para SOFC por vía pulvimetalúrgica", Revista de metalurgia, 44, 5, (2008), pp. 406-417.



## INTERCAMBIO IÓNICO DE $\text{Cr}^{3+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Zn}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ y $\text{Pb}^{2+}$ EN UNA TOBA IGNIMBRÍTICA ALTERADA A ZEOLITAS PROVENIENTE DEL MUNICIPIO DE RAYÓN, SONORA, MÉXICO.

Misael Cruz Sánchez<sup>1</sup>, Anallely Ávila Ortiz<sup>1</sup>, Patricia Girón García<sup>2</sup> y Edith Núñez Martínez<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, UAEH.

<sup>2</sup> Departamento de Geoquímica, Instituto de Geología, UNAM.

En el presente trabajo de investigación se ha empleado una toba ignimbrítica de composición dacítica alterada parcialmente a zeolitas como clinoptilolita y heulandita proveniente de El Cajón, Municipio de Rayón en el Estado de Sonora. Los cristales de clinoptilolita se caracterizan por un hábito laminar o prismático que coexisten con cristales tabulares de heulandita, estos cristales zeolíticos llegan a alcanzar dimensiones del orden de 10  $\mu\text{m}$  y constituyen hasta un 60% de la toba, los cuales se encuentran asociados a vidrio volcánico (15%), cuarzo (10%), plagioclasa (10%), biotita, óxidos de hierro y fragmentos líticos (5%). Los principales iones intercambiables en la toba son Na (0.4893 meq/g), K (0.4475 meq/g) y Ca (0.8732 meq/g). Los experimentos de intercambio iónico entre  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  presentes en soluciones acuosas ideales y la toba han permitido observar que los iones de los diferentes metales en solución se intercambian principalmente por sodio y en menor proporción por potasio y calcio en la estructura de clinoptilolita y/o heulandita (las cuales son isoestructurales). Posiblemente los iones de los metales de transición sólo pueden ocupar los sitios S1 en el canal A (ocupados principalmente por sodio) y difícilmente pueden ocupar los sitios S2 en el canal B (generalmente ocupados por calcio) y S3 en el canal C (ocupados por potasio). De esta manera la selectividad iónica se define de acuerdo al siguiente orden:  $\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{Cd} \approx \text{Zn} > \text{Ni}$ , siendo la toba más selectiva para Pb. Se considera que la ocupación de los sitios de intercambio en la estructura cristalina de clinoptilolita-heulandita por iones de sodio, potasio y calcio limita la incorporación de los metales de transición hacia los sitios de intercambio en las zeolitas.



## 1. INTRODUCCIÓN

El intercambio iónico es uno de los principales procesos para capturar iones metálicos en zeolitas. Desafortunadamente, la mayoría de los estudios de intercambio iónico se llevan a cabo en zeolitas naturales o sintéticas modificadas con Na, NH<sub>4</sub> o Ca, lo cual influye directamente en la relación costo- beneficio limitando la utilización masiva de zeolitas naturales en la purificación de efluentes contaminados.

En el proceso de intercambio iónico, un ión en solución se tiene que desplazar desde la solución hasta la superficie de la zeolita y reemplazar a los iones Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> o Ca<sup>2+</sup> soportados electrostáticamente, ocupando así alguno de los sitios catiónicos disponibles. En este intercambio de iones, el ión que inicialmente se encuentra en solución tiene que difundirse hacia los sitios de intercambio en la zeolita, desafortunadamente, no es suficiente con ello, ya que para que un ión sea intercambiado debe cumplir con requerimientos específicos, como lo son: coordinación del metal de transición y un efecto concertado dimensión del ión – dimensión de microcanales estructurales en la zeolita, además de sobreponerse a una barrera energética adicional generada por la contradifusión de iones desplazados y deformaciones en los microporos de la estructura zeolítica.

El objetivo de este trabajo es establecer la selectividad iónica de una toba ignimbrítica alterada a zeolitas proveniente de El Cajón, Municipio de Rayón, Sonora, México, respecto de Cr<sup>3+</sup>; Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> y Pb<sup>2+</sup> presentes en soluciones acuosas mediante el análisis de isotermas de equilibrio de intercambio iónico.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. Material.

La toba empleada en este estudio corresponde a una toba ignimbrítica parcialmente zeolitizada proveniente de El Cajón, Municipio de Rayón, Sonora, México. La toba se localiza a 11 km del poblado de Rayón, cerca del cruce de las coordenadas geográficas 29°46'05" latitud Norte y 110°15'00" longitud Oeste.

El Cajón se encuentra dentro de la provincia fisiográfica de la Sierra Madre Occidental, en los límites con la provincia de Llanura Sonorense, dentro de la subprovincia Sierras y Valles del Norte. La geología de la zona está constituida por tobas zeolíticas que se encuentran incluidas en un paquete de rocas constituidas de la base a la cima por un aglomerado con fragmentos angulosos a subangulosos de gran tamaño donde predominan rocas volcánicas andesíticas cuya matriz es arenosa (aglomerado volcánico); tobas líticas estratificadas alteradas a zeolitas de color rosa intenso, tobas riolíticas alteradas a zeolita así como perlita, riolitas esferulíticas y riolitas fluidales.

Las tobas zeolitizadas potencialmente aprovechables afloran a lo largo de 5 km, con un espesor que varía de 100 m hasta 600 m aproximadamente. Las zeolitas son producto de la alteración de cenizas volcánicas inicialmente expulsadas a la atmósfera por vulcanismo posiblemente durante el Plioceno-Pleistoceno y después transportadas por





el aire (piroclásticos) para finalmente ser depositadas en aguas salinas de un lago poco profundo. Posterior a la deposición, fueron cubiertas por otras rocas. Debido a la presión del enterramiento así como al agua salina del lago, las cenizas volcánicas reaccionaron para formar zeolitas (González, 1987).

## 2.2. Acondicionamiento de la toba.

Para el presente estudio se colectaron un total de 10 muestras representativas de la toba, se molieron y tamizaron hasta alcanzar dimensiones de partícula promedio de 0.1 mm de diámetro. Una vez tamizadas se procedió a mezclarlas para formar un compuesto homogéneo. 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 85 °C durante 12 h.

## 2.3. Caracterización de la toba.

### (a) Mineralogía

La identificación de los principales fenocristales contenidos en la toba se realizó en fragmentos de roca empleando un microscopio estereográfico marca National, en tanto que algunos minerales fueron identificados en láminas delgadas empleando un microscopio óptico de polarización, marca Olympus modelo BHSP.

Las principales fases cristalinas presentes en la toba se identificaron mediante difracción de rayos X (método de polvos) empleando un difractor modelo D5000, marca Siemens usando radiación de  $\text{Cu K}\alpha 1$  1.5406 Å monocromada con un filtro de níquel con rendija de incidencia de 2 mm, rendija de recepción de 2 mm y rendija del detector 0.2 mm, monocromador secundario de grafito y detector de centelleo. Los patrones de difracción se registraron a temperatura ambiente ( $18 \pm 2$  °C) en el intervalo de  $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$  empleando un tamaño de paso de  $0.020^\circ$ . Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron de 35 kV y 30 mA.

La micromorfología de zeolitas y minerales autigénicos se estableció en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca Jeol, modelo 6300, empleando fragmentos de roca, los cuales fueron secados previamente a una temperatura de 110 °C, depositados en un portamuestras metálico utilizando cinta de grafito como adhesivo y posteriormente recubiertos con una aleación de Au-Pd.

### (b) Composición química

La composición química de los óxidos de elementos mayores (Si, Ti, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn y P) se estableció por fluorescencia de rayos X (FRX), en un espectrómetro SRS 3000 (tubo de Rh y ventana de Be), marca Siemens. Para el análisis de los elementos se prepararon perlas de vidrio formadas por fusión de 0.8 g de muestra y 7.2 g de fundente ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  y  $\text{LiBO}_2$  en relación 1:1). La fusión se realizó en crisoles de aleación Au:Pt (95:5) empleando LiBr (250g/L) como agente antiadherente, evaluando las pérdidas por calcinación (PPC) a 950 °C en muestras secadas previamente a 110 °C.



### (c) Área superficial

El área superficial (Método BET), volumen total de poros (Método de Gurvish) y volumen de microporos (Método DR) se establecieron mediante la isoterma de adsorción - desorción de  $N_2$  a 77 K (-196 °C) empleando  $N_2$  líquido como sustancia criogénica, en muestras representativas de la toba. El análisis se realizó en condiciones estáticas usando un equipo de adsorción marca Quantachrome, modelo Autosorb 1C.

### (d) Determinación de la capacidad total de intercambio catiónico (CTI)

En una botella de polietileno se depositó 1 g de la toba, se agregaron 25 ml de una solución 1 N de  $NH_4$  ( $O_2CCH_3$ ) a pH 7 y se agitó la mezcla en una mesa orbital (Orbitech) durante 7 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 un espectrofotómetro de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AES-ICP) marca Perkin-Elmer, modelo 3000XL. Empleando curvas de calibración en el intervalo de 0 - 25 mg/L, realizando la determinación por triplicado.

## 2.4. Determinación de isotermas de intercambio iónico.

### (a) Preparación de soluciones

Inicialmente se prepararon soluciones de concentración 0.1 N en agua desionizada conteniendo el metal a intercambiar, partiendo de las sales  $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ ;  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$ ,  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  y  $Pb(CH_3COO)_2$ . Una vez preparadas las soluciones se ajustó el pH a un valor de 3 adicionando para ello el ácido correspondiente al anión,  $CH_3COOH$ ,  $HCl$  o  $HNO_3$  respectivamente. A partir de estas soluciones concentradas se prepararon diluciones para obtener soluciones con diferentes concentraciones, manteniendo el pH a un valor de 3.

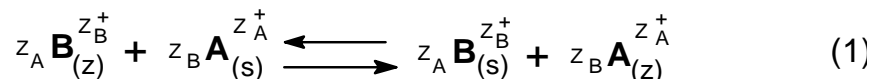
### (b) Intercambio iónico

En una gradilla se colocó una serie de tubos de ensayo conteniendo 0.5 g de la toba y en otros tubos de ensayo una serie de soluciones a diferentes concentraciones del metal a intercambiar. Se introdujeron en un baño isotérmico programando la temperatura a 20 °C y se dejó estabilizar térmicamente durante media hora hasta alcanzar la temperatura programada. Posteriormente se mezcló cada solución con su respectiva muestra, permitiendo que la reacción de intercambio iónico se realizara durante 7 h en condiciones estáticas. Al final de la reacción se separó la solución sobrenadante filtrando con ayuda de una bomba de vacío. Las soluciones extraídas se colocaron en frascos ámbar para su análisis mediante espectrometría de emisión atómica en plasma acoplado inductivamente (AES-ICP), empleando curvas de calibración en la región 0 - 25 mg/L para los elementos de interés. A partir de las concentraciones de los elementos en solución se determinaron las isotermas de intercambio iónico, la constante de equilibrio y la energía libre de Gibbs a 20 °C.



## 2.5. Teoría del intercambio iónico.

El proceso de intercambio iónico entre una zeolita y una solución puede ser representado a través de la siguiente ecuación (Breck, 1984):



donde  $z_A$  y  $z_B$  son las cargas de los iones intercambiables A y B y los subíndices z y s se refieren a la zeolita y la solución respectivamente.

Las fracciones de equivalentes de los iones intercambiables en la solución y en la zeolita se definen como:

$$\mathbf{A}_{(s)} = \frac{z_A m_{(s)}^A}{z_A m_{(s)}^A + z_B m_{(s)}^B} \quad (2)$$

$$\mathbf{A}_{(z)} = \frac{Eq_A}{Eq_{Tot}} \quad (3)$$

siendo  $m_{(s)}^A$  y  $m_{(s)}^B$  las molalidades de los iones A y B,  $Eq_A$  corresponde al número de equivalentes del ión de intercambio A y  $Eq_{Tot}$  es el número de equivalentes totales en la zeolita. Considerando que  $A_z + B_z = 1$  y  $A_s + B_s = 1$ .

La isoterma de intercambio iónico es una gráfica de  $A_z$  como una función de  $A_s$  a una concentración total dada para la solución en equilibrio a una temperatura constante.

El coeficiente de selectividad iónica,  $K_B^A$  determina la preferencia de la zeolita por alguno de los iones que participan en el intercambio y se evalúa a través de la siguiente expresión:

$$K_B^A = \frac{A_{(z)}^{z_B} B_{(s)}^{z_A}}{A_{(s)}^{z_B} B_{(z)}^{z_A}} \left[ \gamma_B^{z_A} / \gamma_A^{z_B} \right] \quad (4)$$

donde  $\gamma_A$ ,  $\gamma_B$  son los coeficientes de actividad media de los iones en solución. La constante de equilibrio se encuentra relacionada con el coeficiente de selectividad iónica mediante la ecuación de Barrer y Klinowski (1973):

$$\ln K_{eq} = (z_B - z_A) + 1/A_{zmax} \int \ln K_B^A dA_z \quad (5)$$

siendo  $K_{eq}$  la constante de equilibrio,  $A_{zmax}$  la fracción máxima de iones A intercambiados y  $K_B^A$  el coeficiente de selectividad iónica. Para evaluar el segundo término de la ecuación 5, se realiza una integración gráfica de la curva  $\ln K_B^A$  contra  $A_z$ . Una vez evaluada la  $K_{eq}$ , la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) se puede determinar mediante la siguiente ecuación:



$$\Delta G \text{ (J/equiv)} = - (RT/z_A z_B) \ln K_{eq} \quad (6)$$

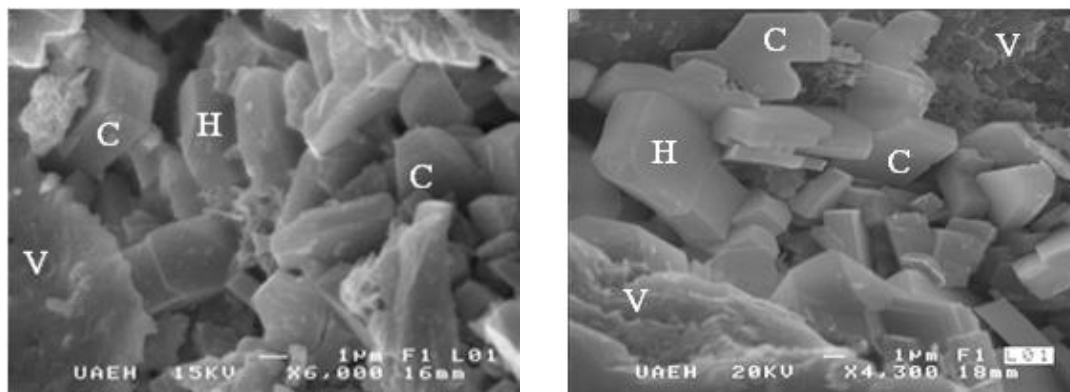
donde  $R = 8.31434 \text{ J K}^{-1} \text{ equiv}^{-1}$  y  $T = 293.15 \text{ K}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis mineralógicos de la toba han permitido establecer sus principales componentes siendo heulandita ( $\text{Ca}(\text{Si}_7\text{Al}_2)\text{O}_{18} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); clinoptilolita ( $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6 (\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ ), anortita sódica ( $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y biotita ( $(\text{K}, \text{Mg}, \text{Fe})_3 (\text{Si}_3\text{Al}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2$ ) las principales fases cristalinas. La abundancia relativa de zeolitas es del orden de 60% asociadas a vidrio volcánico (15%); cuarzo (10%), plagioclasas (10%), biotita, óxidos de hierro y granos pirogénicos (5%). Los microcristales de heulandita presentan un hábito tabular con dimensiones del orden de 5  $\mu\text{m}$  intermezclados con cristales de clinoptilolita con hábito laminar a prismático con dimensiones del orden de 5  $\mu\text{m}$  coexistiendo con vidrio volcánico (figuras 1a y 1b).

La toba presenta un alto contenido de  $\text{SiO}_2$  (70.498%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (12.710%),  $\text{K}_2\text{O}$  (4.022%) y  $\text{CaO}$  (3.03%) y en menores proporciones  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{MgO}$ . De acuerdo a su composición química se clasifica como dacítica. Su área específica es de  $20.26 \text{ m}^2/\text{g}$  con volumen de microporos de  $7.40 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$  y volumen total de poros de  $0.1126 \text{ cm}^3/\text{g}$  (tabla 1) presentando una textura micro-mesoporosa. La capacidad total de intercambio iónico es de  $1.81 \text{ meq/g}$  con Na ( $0.4893 \text{ meq/g}$ ), K ( $0.4475 \text{ meq/g}$ ) y Ca ( $0.8732 \text{ meq/g}$ ) como principales iones intercambiables por la toba y en particular por heulandita y clinoptilolita quienes son responsables del intercambio iónico, el cual es poco significativo en minerales como anortita, biotita, cuarzo y el vidrio volcánico.

Los experimentos de intercambio iónico entre los diferentes metales y la toba han permitido observar que los iones metálicos se intercambian principalmente por  $\text{Na}^+$ , en tanto que los iones  $\text{K}^+$  y  $\text{Ca}^{2+}$  soportados electrostáticamente en la estructura aniónica de las zeolitas no participan en este proceso. De esta manera, la evaluación de las isotermas de intercambio iónico se ha realizado en función del intercambio iónico de  $\text{Na}^+$  por los diferentes metales en solución acuosa.



(a)

(b)

Figura 1. (a) Cristales tabulares de heulandita (H) coexistiendo con cristales prismáticos y laminares de clinoptilolita (C) así como vidrio volcánico (V), (b) Cristales de clinoptilolita con morfología laminar a prismática (C) coexistiendo con cristales tabulares de heulandita (H) y vidrio volcánico (V).

Tabla 1. Características químicas y físicas de la toba.

Características químicas		Características físicas	
Óxido	%	CTI	1.81 meq/g
SiO <sub>2</sub>	70.498		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12.710		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.126	Área Superficial (BET)	20.26 m <sup>2</sup> /g
TiO <sub>2</sub>	0.193		
MnO	0.058		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.036	Volumen de microporos (DR)	7.40x10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g
Na <sub>2</sub> O	1.196		
K <sub>2</sub> O	4.022		
MgO	0.547	Volumen total de poros (Gurvish)	0.1126 cm <sup>3</sup> /g
CaO	3.030		
H <sub>2</sub> O (925 °C)	5.580		



Las isotermas de intercambio iónico para  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  reflejan una selectividad limitada de la toba por estos iones (figuras 2a, 2e, 3g y 3i), los cuales tienden a mantenerse en la solución acuosa. En este caso, la selectividad iónica generalmente disminuye conforme aumenta la fracción de equivalentes intercambiados en la toba (figuras 2b, 2f, 3h y 3j). En la isoterma de intercambio para  $\text{Fe}^{3+}$  (figura 2c) se observa una selectividad moderada inferior a la selectividad manifestada por  $\text{Pb}^{2+}$  (figura 3k) pero mayor que para el resto de los iones. La variación del coeficiente de selectividad para  $\text{Fe}^{3+}$  disminuye y cambia de signo conforme aumenta la fracción de iones intercambiados por la toba (figura 2d), sin embargo, la variación de la selectividad para  $\text{Pb}^{2+}$  disminuye respecto de la fracción de equivalentes intercambiados por la toba, conservando valores positivos, lo cual indica una mayor selectividad por este ión (figura 3l). En general, los valores positivos del  $\ln K$  se asocian a una mayor selectividad de la toba por los iones intercambiados, por otra parte, los valores negativos indican una baja selectividad y consecuentemente exclusión de los iones por la toba y en particular por la estructura de las zeolitas (Starosta *et al.*, 2001).

De acuerdo a las isotermas de intercambio iónico, la fracción máxima de equivalentes intercambiados por la toba ( $A_{z\text{max}}$ ) disminuye de acuerdo al siguiente orden  $\text{Pb} > \text{Fe} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr}$ , con una constante de equilibrio para  $\text{Pb}^{2+}$  mucho mayor que para el resto de los iones, disminuyendo de acuerdo a la serie:  $\text{Pb} \gg \text{Fe} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Zn}$ , siendo congruente con la variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) que aumenta en el orden:  $\text{Pb} \ll \text{Fe} < \text{Cr} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Zn}$ , destacando el valor negativo para  $\text{Pb}^{2+}$  (tabla 2).

Tabla 2. Parámetros termodinámicos de intercambio iónico a 20°C.

Intercambio	$A_z \text{ max}$	$K_{eq}$	$\Delta G$ (KJ/equiv)
$\text{Cr}_{(s)} \rightarrow 3\text{Na}_{(z)}$	0.2216	0.0913	1.9443
$\text{Fe}_{(s)} \rightarrow 3\text{Na}_{(z)}$	0.5588	0.2193	1.2324
$\text{Ni}_{(s)} \rightarrow 2\text{Na}_{(z)}$	0.4087	0.05701	3.4894
$\text{Zn}_{(s)} \rightarrow 2\text{Na}_{(z)}$	0.2967	0.0040	6.7085
$\text{Cd}_{(s)} \rightarrow 2\text{Na}_{(z)}$	0.3388	0.1147	2.6381
$\text{Pb}_{(s)} \rightarrow 2\text{Na}_{(z)}$	0.6716	1.0609	-0.0721



De manera general, las isothermas de intercambio iónico corresponden a intercambios iónicos incompletos lo cual se refleja en los parámetros termodinámicos. Lo anterior es consecuencia de una limitación estérica por parte de los iones para reemplazar a  $\text{Na}^+$  ( $\text{K}^+$  y/o  $\text{Ca}^{2+}$ ) soportados electrostáticamente en los canales **A** ( $> 5 \text{ \AA}$ ), **B** y **C** ( $< 5 \text{ \AA}$ ) de heulandita-clinoptilolita (Ambruster y Gunter, 1991), por tanto, se considera que el ión  $\text{Pb}^{2+}$  (y posiblemente  $\text{Fe}^{3+}$ ) se intercambia preferencialmente en los sitios S1 ocupados por  $\text{Na}^+$ , sin embargo, los sitios S2 ( $\text{Ca}^{2+}$ ) y S3 ( $\text{K}^+$ ) se mantienen inalterados durante el intercambio debido a sus menores dimensiones (figura 4).

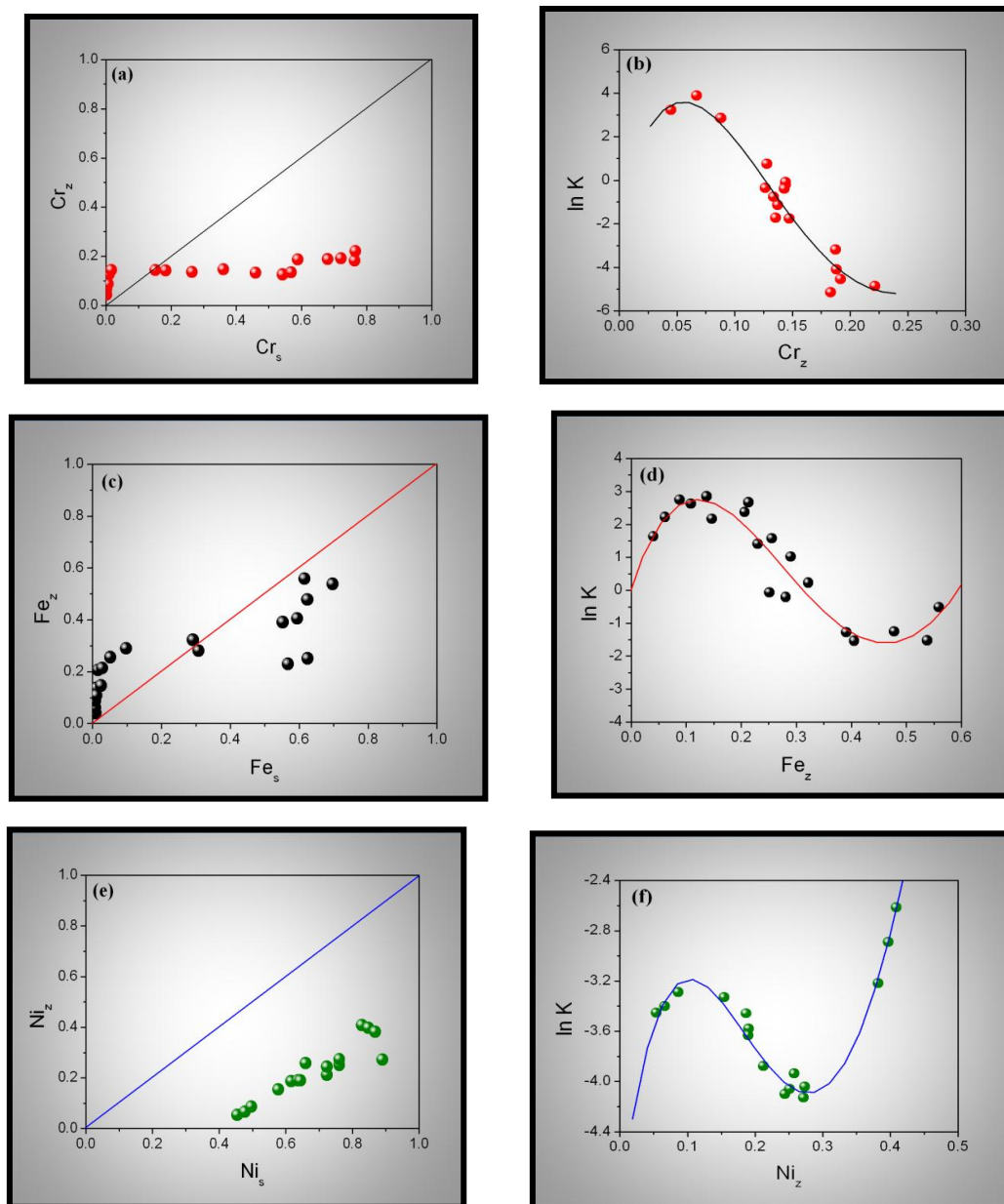


Figura 2. Isothermas de intercambio iónico y variación de la selectividad iónica respecto de la fracción de equivalentes intercambiados en la toba para  $\text{Cr}^{3+}$  (a, b),  $\text{Fe}^{3+}$  (c, d) y  $\text{Ni}^{2+}$  (e, f).

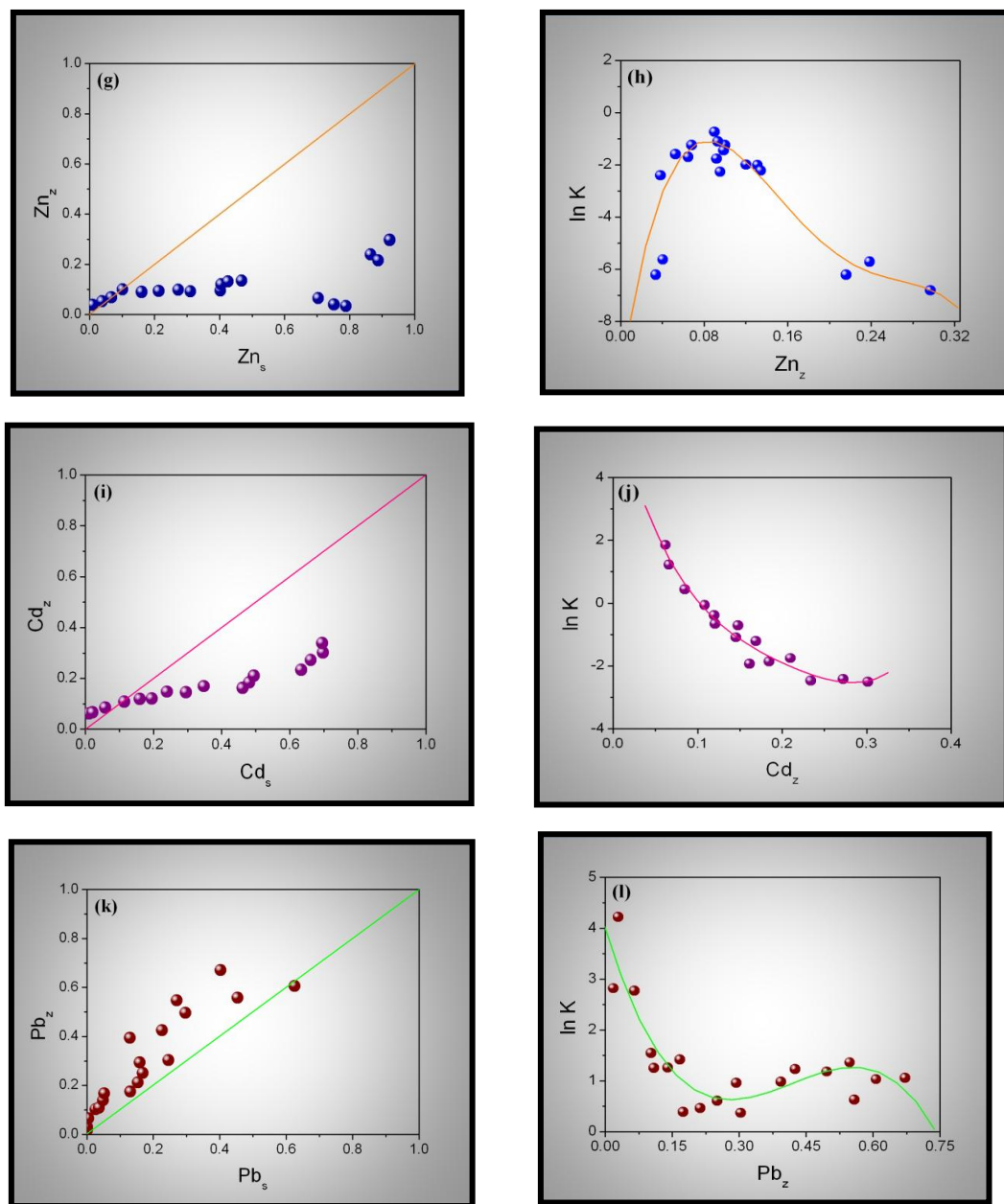


Figura 3. Isotermas de intercambio iónico y variación de la selectividad iónica respecto de la fracción de equivalentes intercambiados en la toba para  $Zn^{2+}$  (g, h),  $Cd^{2+}$  (i, j) y  $Pb^{2+}$  (k, l).



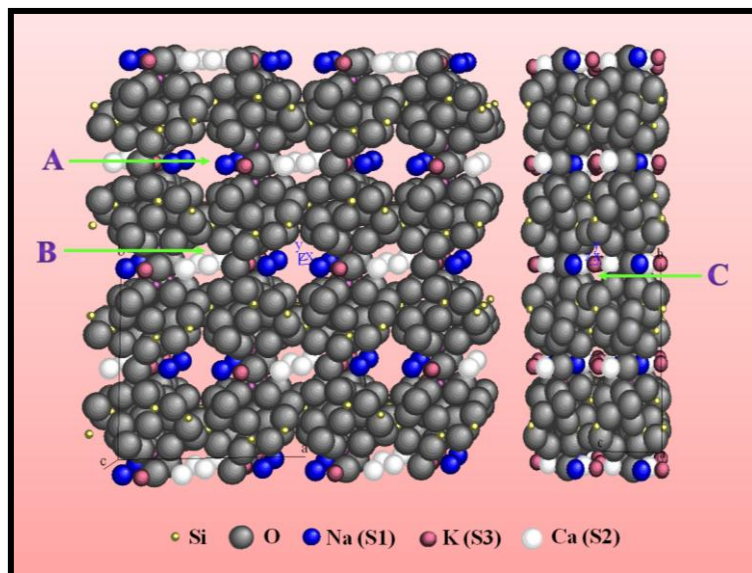


Figura 4. Perspectiva de canales en heulandita-clinoptilolita (Ambruster y Gunter, 1991).

#### 4. CONCLUSIÓN.

La evaluación de las isotermas de intercambio iónico entre la toba ignimbrítica alterada a zeolitas proveniente de El Cajón, Municipio de Rayón, Sonora y soluciones acuosas ideales de  $\text{Cr}^{3+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$  ha permitido establecer una elevada selectividad iónica hacia  $\text{Pb}^{2+}$ , moderada para  $\text{Fe}^{3+}$  y mínima para el resto de los iones. Se considera que la selectividad iónica manifestada por plomo es debida a la facilidad para intercambiarse por los iones  $\text{Na}^+$  localizados en los sitios S1 de la estructura de heulandita-clinoptilolita. Los resultados son alentadores para el empleo de esta toba en la recuperación de plomo en efluentes contaminados con este elemento.

#### 5. REFERENCIAS.

- 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.*, 76, 1872-1883.
- Barrer, R.M. and Klinowski, J. (1973). Zeolite exchangers: thermodynamic treatment when not all ions are exchangeable. *J. Chem. Soc. Faraday II*, 69, 1669-1679.
- Breck, D. W. (1984). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. (pp. 530-536). Malabar, Florida: Robert E. Krieger Publishing Company.
- González, S. J.R. (1987). Geología del depósito "El cajón", Municipio de Rayón, Sonora. Dirección General de Fomento Minero del Estado de Sonora.
- Starosta, V. I. Bobonich, F. M. and Balog, I. S. (2001). Effect of change in sign of the selectivity in the ion-exchange adsorption of cobalt by mordenite and clinoptilolite. *Teoreticheskaya i Éksperimental`naya Khimiya*, 37 (5), 319-323.



## LA CONSULTORÍA PARA LAS INDUSTRIAS MINERAS Y METALÚRGICAS DE MÉXICO

Jazmín Georgina Licon Olmos<sup>1</sup>, Claudia Verónica Tenorio Vargas, Arturo Serrano Serrano

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Coordinación de Comunicación Social y Relaciones Públicas de ICBI, Carr. Pachuca- Tulancingo Km 4.5, Cd. Universitaria, Col. Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo. jazmin@uaeh.edu.mx.

117

En esta investigación exploratoria se proponen la conceptualización de la consultoría orientada a la industria minera y metalúrgica en México, para lo cual se partió de que en nuestro país sólo existen empresas consultoras orientadas al área minera o metalurgia pero ninguna integra estas dos áreas juntas, con base en lo anterior se decidió aplicar la Teoría General de Sistemas, y se determinó que la consultoría corresponde a un sistema suave por lo tanto se decidió emplear la metodología de sistemas suaves propuesta por Peter Checkland mediante el Enfoque de Sistemas por lo que se partió del análisis de dos aspectos importantes: la consultoría, como tal y la contextualización mediante un análisis sistémico de las industrias mineras y metalúrgicas a nivel nacional e internacional para lograr conceptualizar la consultoría minera metalúrgica nacional.



## 1. INTRODUCCIÓN

En un principio esta investigación surgió con la finalidad de desarrollar una empresa dedicada a la consultoría multidisciplinaria orientada a la industria minera y metalúrgica mexicana, de hecho se desarrollo un proyecto por un grupo multidisciplinario de alumnos y académicos de este instituto, sin embargo, durante el proceso de esta investigación se observo que se carece de información al respecto por lo tanto se planteo determinar las bases a fin de conceptualizar la consultoría para la industria minera y metalúrgica en México, lo anterior constituye el objetivo de esta investigación, la cual implica la fusión y/o análisis de dos aspectos importantes: la consultoría y la contextualización de las industrias mineras y metalúrgicas nacionales.

Después de realizar una búsqueda acerca de la consultoría orientada a la industria minera y metalúrgica se puede hacer mención que solo existe información de dos consultorías con esta orientación aunque hay que enfatizar que se encuentran orientadas a la minería.

La primera es una empresa peruana que inicio labores en el año 2000 y que tiene por nombre Consultoría Minero Metalúrgico Ingeniería y Servicios (CMMIS EIRL), está empresa, en su página web menciona que ofrece asesoramiento integral, mediante la aplicación de nuevas tecnologías, además de brindar servicios como evaluación de reservas, métodos de explotación, programa de producción, ingeniería de procesos metalúrgicos, estudios en línea de base ambiental, estudios de impacto ambiental, gestión de seguridad y salud ocupacional para empresas mineras, entre otras.

De la otra empresa que se tiene información es, INTERCADE, cabe resaltar que esta consultoría es internacional y sus servicios que ofrecen están orientados a la resolución problemas dentro de la industria minera y metalúrgica, por ejemplo dentro de los proyectos nacionales que están trabajando resaltan las unidades Naica (Chihuahua), Francisco I. Madero (Zacatecas), Fresnillo (Zacatecas) y Proyecto Velardeña (Durango).

En su sitio oficial electrónico mencionan que cuentan con 20 años de experiencia y ofrece soluciones específicas, maximizando la productividad mediante la optimización de procesos estratégicos, operativos y de soporte en el sector minero.

Además, de servicios de gestión, responsabilidad social, derecho minero, economía y finanzas, logística, recursos humanos, proyectos mineros, geología, yacimientos mineros, hidrogeología, planeamiento de minado, producción, servicios de mina, acarreo y transporte, mantenimiento geomecánica, perforación y voladura, seguridad minera, salud e higiene minera, medio ambiente y metalurgia.

Con base en lo anterior se puede precisar que se carece de información relacionada a la consultoría orientada a las industrias mineras y metalúrgicas de nuestro país además es pertinente hacer mención que son sectores económicos que impactan de manera sustancial en el desarrollo de nuestro país por ello la importancia de desarrollar este tipo de investigaciones.



Para lograr el objetivo de este trabajo el cual es conceptualizar a la consultoría se debe comprender que es un concepto, ya que se puede sobre entender como definición. La definición es una proposición que trata de exponer con claridad y exactitud las características específicas y diferenciadoras de algo material o inmaterial y un concepto se define como una palabra o serie de éstas que asignamos a un objeto o a una idea, a fin de representarla y estar en posición de referirnos a esta.

Después de entender la diferencia entre concepto y definición es pertinente mencionar que la conceptualización según Virgilio Hernández en su obra “Mapas conceptuales. La gestión del conocimiento en la didáctica”, es una perspectiva abstracta y simplificada del conocimiento que se tiene del mundo y que por cualquier razón se quiere representar. Esta representación es nuestro conocimiento del mundo en el cual cada concepto es expresado en términos de relaciones verbales con otros conceptos y con sus ejemplos “del mundo real” (relaciones y atributos, etc., no necesariamente jerárquicas), y también con relaciones jerárquicas (la categorización o asignación del objeto a una o más categorías) múltiples (el objeto pertenece a diversas jerarquías contemporáneamente lo que quita totalmente el aspecto exclusivamente jerárquico a la conceptualización).

## 2. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de la conceptualización de la consultoría se decidió considerar el Enfoque de Sistemas (ES), y para su comprensión es necesario hacer referencia a la Teoría General de Sistemas (TGS), cuyo padre fue Ludwig von Bertalanffy en 1959, y es la disciplina que tiene como objetivo buscar un ámbito para las ideas interdisciplinarias y transdisciplinarias; éstas son ideas que por un lado no encajan en ninguna disciplina y por otro abarcan a todas. Es una metadisciplina cuyo paradigma brinda dirección al desarrollo de otras disciplinas. Además que como su nombre lo dice describe la teoría de los sistemas; con base en la TGS, un sistema se define como una reunión o conjunto de elementos relacionados, donde los elementos pueden ser conceptos, en cuyo caso estamos tratando de un sistema conceptual; o convencionalmente como el conjunto de elementos que interactúan entre sí para lograr un fin, y más ampliamente como un modelo de una entidad vista como un todo; al aplicarse la actividad humana, se caracteriza al modelo fundamentalmente en términos de estructura jerárquica, propiedades emergentes, comunicación y control. Un observador podría tomar como selección el relacionar este modelo con la actividad del mundo real. Cuando se aplica a entidades naturales o hechas por el hombre, la característica crucial son las propiedades emergentes del todo.

Y por su parte el Enfoque de Sistemas es una forma de pensamiento, una filosofía práctica y una metodología de cambio, o bien, puede ser muy posiblemente “la única forma en la que se pueda volver a unir las piezas de nuestro mundo fragmentado: la única manera en que podamos crear coherencia del caos” (Churchman, 1975).

El primer paso para la conceptualización es plantar un modelo entendido este como una construcción intelectual y descriptiva de una entidad en la cual al menos un observador



tiene interés. El observador quizá desee relacionar el modelo y, de ser adecuado, los mecanismos de éste, con los observables en el mundo; cabe precisar que esta para el logro del objetivo de este trabajo se debe considerar que es un modelo conceptual como una descripción sistémica de un sistema de actividad humana (Definición raíz), construido sobre la base de la descripción concisa y construida con precisión del sistema, generalmente bajo la forma de un grupo estructurado de verbos en el modo imperativo. Dichos modelos deben contener las actividades mínimas necesarias para que el sistema corresponda con el que se nombre en la definición raíz. Solo se deben incluir las actividades que directamente se puedan llevar a cabo; así las amonestaciones como "éxito" se deban evitar.

Los modelos conceptuales podrían ser validados o justificados sólo en términos de la lógica, y no al delinearlos en el mundo real, ya que ellos no tienen por intención el describir el mundo real. Sin embargo, podrían ser comparados en el modelo de sistema formal lo que implica un modelo generalizado de cualquier sistema desde un punto de vista, para verificar que fundamental no sean deficientes.

Cabe destacar que la metodología que puede ser utilizado en esta investigación, es la que propone Peter Checkland en su libro de pensamiento de sistemas, práctica de sistemas, debido a que de determino que este tipo de sistema corresponde a un sistema suave, el cual se define como un sistema no definido, el cual solo puede aplicarse a problemas de contexto real, teniendo en cuenta que puede ser variado o estar en un cambio constante. En otras palabras las opciones pueden ser tomadas en una forma particular para solucionar el problema en debate. Por lo anterior se utilizo la Metodología para la solución de problemas no estructurados la cual compone de siete estadios que de manera general se describen a continuación y gráficamente se muestra en la figura 1.

#### Estadios 1 y 2 "La expresión":

- Se hace un intento por construir la imagen más rica posible, no del "problema" sino de la situación en la cual se percibe que hay un problema.
- Permite la selección de uno o más puntos de vista a partir de los cuales, se puede estudiar la situación de un problema.

#### Estadio 3 "Definiciones raíz de sistemas pertinentes":

- Tiene el estatus de hipótesis pertinentes al mejoramiento eventual de la situación del problema por medio de cambios habilitados que tanto para el analista de sistema como para el propietario del problema les parezcan "viables y deseables".
- La definición raíz debe ser una descripción concisa de un sistema de actividad humana que capture una visión particular de este.

#### Estadio 4 "Confección y verificación de modelos conceptuales":

- Construir un modelo conceptual donde se reporten las actividades que el sistema debe hacer para convertirse en el sistema nombrado en la definición raíz.
- Verificar la eficiencia del modelo al compararlo con otro sistema.

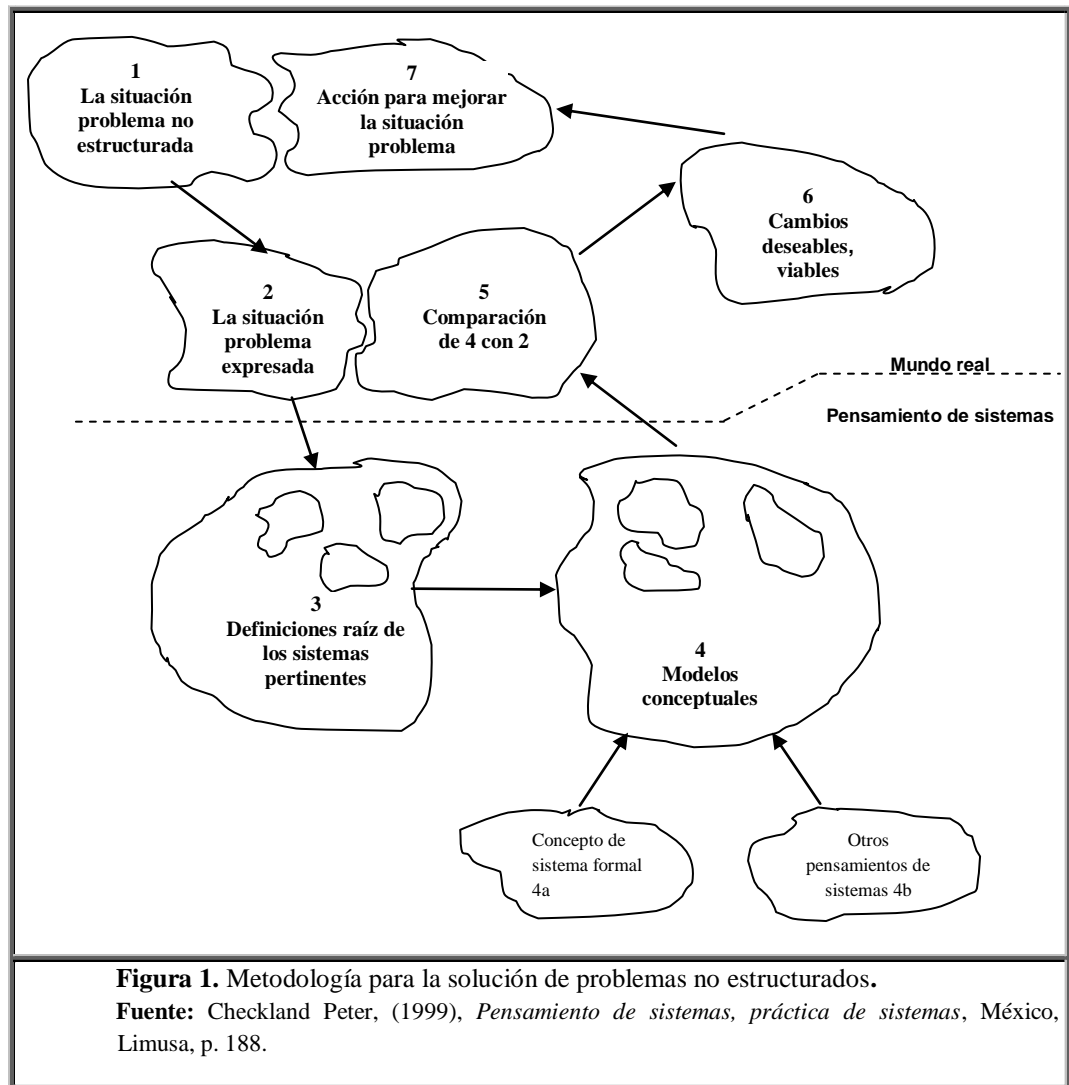


### Estadio 5 " comparación de los modelos conceptuales con la realidad"

- Se examina a la par la situación problema expresada con los modelos conceptuales creados con el objeto de generar un debate acerca de posibles cambios para aliviar la condición del problema.

### Estadios 6 y 7 habilitación de cambios "posibles y deseables"

- Se hacen los cambios posibles (en estructura, en procedimientos y en actitudes), deseables y viables.
- Llevarlo al mundo real para mejorar la situación del problema.



**Figura 1.** Metodología para la solución de problemas no estructurados.

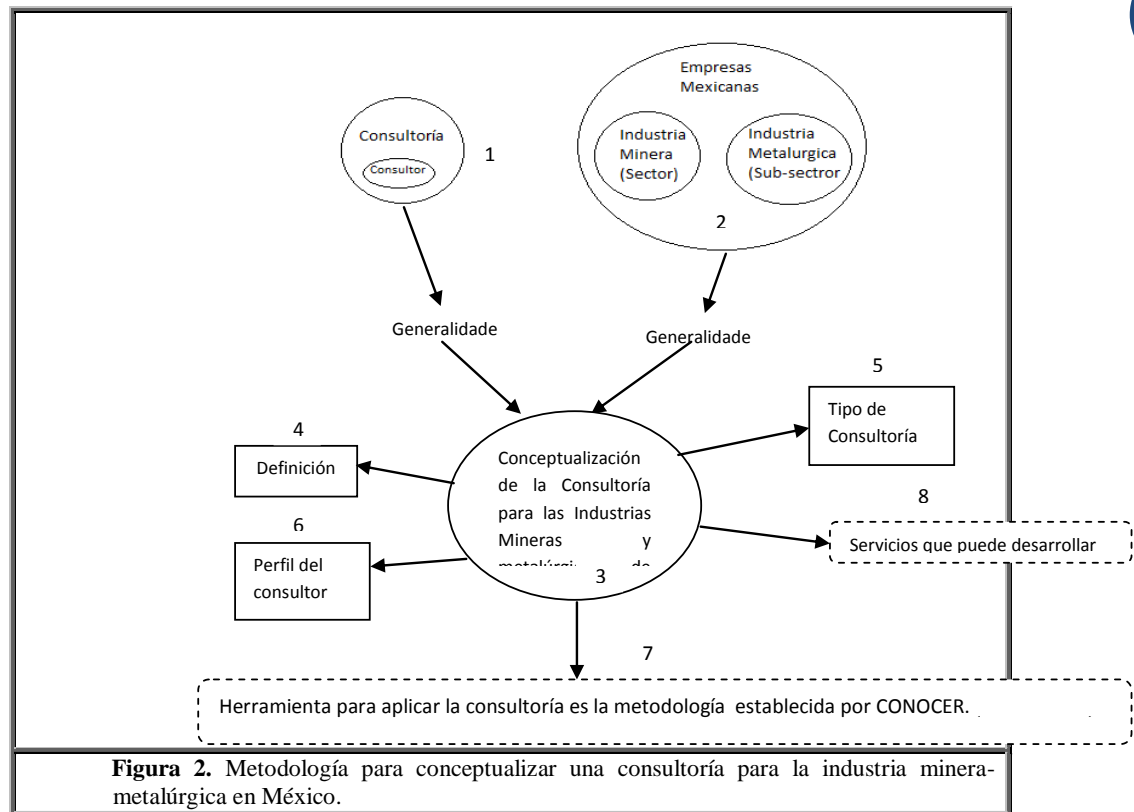
**Fuente:** Checkland Peter, (1999), *Pensamiento de sistemas, práctica de sistemas*, México, Limusa, p. 188.

La metodología de la modelación conceptual de la consultoría se muestra en la figura 2. Ahí se muestran los estadios del 1 al 8; en el primero se busco información de la



consultoría en general con la finalidad de tener un panorama amplio sobre las funciones que puede llegar a desempeñar, pero se encontró que dentro de la consultoría el consultor forma parte indispensable de está. En el estadio 2 se realizo un estudio sobre la minería y metalúrgica, con la finalidad de encontrar sus problemas, su situación actual dentro de la república mexicana.

El paso 3, fue la unión de todos los conceptos y generalidades de los estadios anteriores pudiendo asi determinar sus elementos de está consultoría. Como fue su definición como tal (4), el tipo de consultoría (5) la cuales fueron la de gestión y de ingeniería, el perfil del consultor (6), la metodología (7) y los servicios que puede proporcionar (8).



**Figura 2.** Metodología para conceptualizar una consultoría para la industria minera-metalúrgica en México.

### 3. RESULTADOS

En primer lugar se propone definir esta consultoría como, el proceso en el cual se identificarán e investigaran los problemas de una empresa minera y/o metalúrgica, para así realizar una propuesta de solución y por ende mejorar su desempeño, para que esta sea eficiente; se propone que debe de ser realizada por un experto, o preferentemente un grupo multidisciplinario de expertos, pueden comprender las siguientes áreas de especialización: derecho, administración, economía y finanzas, contaduría, geología, minería, metalurgia, ingeniería industrial, química, entre otras

Ya que este servicio debe de estar orientado a la identificación y solución de problemas de la industria minera y metalúrgica, se considera pertinente comentar que después del análisis efectuado con enfoque sistémico, las principales problemáticas, son:



- Mal empleo de las normas sindicales
- Irregularidades relacionadas con la tenencia de la tierra
- Bajo rendimiento de las PyMES
- Bajos niveles de competitividad
- Altos índices de accidentes laborales
- Inseguridad social
- Impunidad para el desarrollo minero del país
- Carencia en la modernización de proceso de otorgamiento y administración de concesiones mineras.
- Falta de uso adecuado de la tecnología
- Escaso conocimiento geológico
- Reducción en el financiamiento y capital a la minería

Ante esta problemática la consultoría no podrá generar ni implantar soluciones para algunos conflictos externos como son la inseguridad social, los problemas ejidales, la inseguridad originada por el narcotráfico y/o los problemas sindicales, sin embargo es fundamental que el consultor los considere al momento de que brinde sus servicios, ya que estos impactan en la implementación de soluciones a los problemas que si se puede abarcar la consultoría.

Esto se puede suponer como una de las debilidades de la consultoría, además de la falta la información actualizada y en términos semejantes, ya que en las diferentes fuentes de información consultadas sobre esta tipo de industrial es pertinente resaltar que la SE en algunos documentos lo menciona como el sector minero-metalúrgico, en otro como el sector minero solamente y la industria metalúrgica o metal básica y por ejemplo en INEGI analiza la información como sector minero y a la metalurgia como parte del sector manufacturero, esto dificulta el análisis de dicha información, además sin dejar de lado que en la normatividad minera se carece de una definición y clasificación de la minería.

Por otro lado la consultoría tiene ventajas una de ellas es que en la actualidad a nivel nacional solo existe una consultoría la cual se menciono y describió al principio de este capítulo, por ello podemos aseverar que existe un amplio mercado potencial que son las empresas mineras y metalúrgicas que pueden requerir de estos servicios, además ya que se propone que estará conformado por un grupo multidisciplinario esto permite darle mejor atención al cliente y servicio.

La minería y metalurgia actualmente es considera como una área de oportunidad ya que en los últimos años ha contribuido a un aumento del PIB de 1, 194, 756 en el 2010 de un PIB nominal de 12,325,523 de acuerdo a INEGI simultáneamente genera 269,000 empleos directos de acuerdo con los resultados dados por el IMSS y unos 1,500,000 empleos indirectos, además, el gobierno por medio de la CAMIMEX ha impulsado a las PyMES, por medio de apoyos financieros haciendo crecer la industria y generado empleo, dando servicios de luz y agua a comunidades rurales, entre otros.

La minería es considerada una de las industria más antiguas de país y está distribuida en todo el país, pero solo en el 70% de esté es posible encontrar yacimientos explotables





dentro de los cuales existen depósitos de clase mundial como son Fresnillo, Tayoltita, Cananea, Guanajuato, Real del Monte y Pachuca, Charcas, Sta. Eulalia, La Herradura, Las Cuevas, Molango y Peñasquito; y es preciso resaltar que a nivel mundial está presente dentro de los primeros lugares en diferentes minerales.

Resultado de este análisis, y como parte de la conceptualización de la consultoría para las industrias mineras metalúrgicas este trabajo plantea que se considera que se pueden brindar los diferentes tipos de consultoría descritos en el primer capítulo pero se propone que de acuerdo a las particularidades estas industrias recomienda se ofrezca la consultoría en dos vertientes la de gestión y de ingeniería.

Los servicios de Gestión consideran, prestaciones de intereses puramente financieros y de recursos humanos como son:

- Asesoramiento Financiero
- Economía y Finanzas
- Derecho Minero
- Logística
- Recursos Humanos
- Cursos de Seguridad e Higiene
- Análisis de la fluctuación en la cotización de los metales y no metálicos y en su comercialización

Es menester recalcar que estos servicios pueden ser utilizados para las industrias ya sean metalúrgicas o mineras, a excepción del derecho minero enfocada a estas últimas.

Y los servicios de Ingeniería, tienen como finalidad generar soluciones desde el punto técnico y por las características de las empresas se sugiere los servicios que se muestran en la siguiente Tabla:

**Tabla 1.** Servicios de ingeniería que ofrece esta consultoría

Servicios	Minería	Metalurgia
Ingeniería	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Exploración y cálculo de recursos y reservas mineras</li> <li>• Evaluación de Proyectos</li> <li>• Evaluación y determinación del método de explotación</li> <li>• Programas de producción a corto, mediano y largo plazo</li> <li>• Optimización en el uso de los recursos</li> <li>• Aplicación de programas de calidad y mejora continua en los procesos y trabajos realizados</li> <li>• Programas de desarrollo ambiental sustentable</li> <li>• Seguridad e higiene industrial</li> <li>• Capacitación y entrenamiento del personal</li> <li>• Control de inventarios</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Desarrollo y/o mejoramiento de procesos metalúrgicos</li> <li>• Desarrollo de planos de plantas metalúrgicas en operación</li> <li>• Control de inventarios</li> <li>• Uso adecuado de Reactivos</li> <li>• Programas de desarrollo ambiental</li> <li>• Capacitación y entrenamiento del personal</li> <li>• Seguridad e higiene industrial</li> <li>• Aplicación de programas de calidad y mejora continua en los procesos y trabajos realizados</li> <li>• Programas de producción a corto, mediano y largo plazo</li> </ul>



Es indispensable considera que para el éxito de la consultoría se considera importante describir el perfil ideal del consultor que estará dirigido a la industria minera y metalúrgica, es menester especificar su función dentro de la misma, el consultor dentro de esta empresa deberá levantar información, analizarla, dar soluciones, implementar el programa, dar un seguimiento al mismo y presentar resultados.

Por lo cual se describe el perfil ideal de este consultor como se muestra a continuación:

- Facilidad de comunicación
- Una mentalidad sistémica
- Análisis y síntesis
- Confidencialidad y ética profesional
- Contar con un enfoque sistémico
- Trabajar conscientemente en la formación y desarrollo de las empresas
- Debe tomar en consideración los efectos sociales y ambientales para las propuestas de solución
- Debe ser un activo promotor de cambio
- Saber utilizar el convencimiento y no la imposición para que se acepten sus criterios
- Capacidad y paciencia para escuchar los argumentos del personal consultante
- Trabajar con organización y disciplina
- No utilizar más tiempo que el requerido por el problema

En conjunto con las características anteriores se recomienda un conocimiento en el área de su especialidad, para lo cual se muestran las siguientes Tabla 2, que muestra dos columnas, en la primera se incluye el profesionista que puede ser parte de esta consultoría y la segunda columna las competencias que será ideal que tuviera.

**Tabla 2.** Perfil de los consultores para la industria minera y metalúrgica

Profesionistas	Competencias
Licenciados en derecho	Conocimiento básico de la minería y metalurgia Conocimiento y manejo de la ley minera, reglamento minero Tramites dentro de las secretarías : <ul style="list-style-type: none"> <li>• Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT)</li> <li>• Secretaría de la Reforma Agraria (SRA)</li> <li>• Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS)</li> <li>• Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS)</li> <li>• Secretaría de la Defensa Nacional (SEDENA)</li> </ul>
Administradores de empresas	Conocimiento básico de la minería y metalurgia Conocimiento del mercado internacional de los metales Tramites dentro de las siguientes secretarías: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Secretaría de Relaciones Exteriores (SER)</li> <li>• Secretaría de Hacienda y Crédito Público (SHCP)</li> <li>• Secretaría de Economía (SE)</li> </ul>
Contadores públicos	Conocimiento básico de la minería y metalurgia Conocimiento del mercado internacional de los metales Contaduría enfocada a la minería y metalurgia Tramites dentro de las secretarías <ul style="list-style-type: none"> <li>• Hacienda y Crédito Público (SHCP) 5</li> <li>• Secretaría de Economía (SE)</li> </ul>
Geólogos	Conocimientos de minería y yacimientos minerales, enfocados a la exploración de yacimientos minerales y geología de minas, así como de mecánica de rocas Conocimiento del mercado internacional de los metales Interpretación de cartografía minera Cálculo de reservas
Ingenieros metalúrgicos mineros-	Conocimientos y experiencia en minería y metalurgia Conocimiento del mercado internacional de los metales Evaluación de Proyectos Topografía de minas Interpretación de cartografía Distribución de plantas metalúrgicas Desarrollo de lay-out



	<p>Experimentación metalúrgica Seguridad e Higiene Evaluación de proyectos</p>
Ingenieros industriales	<p>Conocimiento básico de la minería y metalurgia Conocimiento de la fluctuación de los metales Desarrollo de programas de evaluación Ingeniería de sistemas Sistemas de calidad Seguridad e higiene Distribución en planta Estudio de tiempos y movimientos Administración y optimización de la producción y operaciones</p>
Ingenieros Mineros	<p>Conocimientos y experiencia en minería Conocimiento del mercado internacional de los metales Evaluación de Proyectos Topografía de minas Métodos de minado y explotación Interpretación de cartografía Seguridad e Higiene</p>
Ingenieros metalurgistas	<p>Conocimientos y experiencia en metalurgia extractiva Conocimiento del mercado internacional de los metales Evaluación de Proyectos Distribución de plantas metalurgistas Experimentación metalúrgica Seguridad e Higiene</p>
Afines al área de ciencias de la Tierra	<p>Conocimiento básico de la minería y metalurgia Conocimiento de la fluctuación de los metales Análisis reactivos como son espumantes, colectores, depresores, resinas, catalizadores, etc., para mejoramiento del proceso.</p>

Aunado a las características descritas previamente se debe de considerar que el consultor independientemente de su formación disciplinar debe de tener un conocimiento sobre lo que se enfrenta en las industrias mineras y metalúrgicas nacionales así como de los aspectos que influyen es estas, como es el tamaño el cual puede estar definido por el número de empleados según la SE o también considerar las ganancias que genera según la Ley Minera, además de la zona donde esté ubicada, entre otros, es decir tener o desarrollar un enfoque de sistemas.

#### 4. CONCLUSIONES

El objetivo general de este trabajo se logro ya que se desarrollo una conceptualización de la consultoría orientada a la industria minera y metalúrgica a nivel nacional con base en la determinación, los tipos y elementos de la consultoría así como un análisis sistémico de esta industria, por consecuencia la hipótesis planteada es cierta.

Es preciso resaltar que como resultado de esta investigación se obtuvo además de la conceptualización de la consultoría, el perfil ideal del consultor, el cual en un inicio no se considero como uno de los objetivos sin embargo, como se menciona en el capítulo tres para el éxito de una consultoría adecuada este personaje pasa a formar pieza clave por lo que cual se propuso, siendo resultado de un análisis sistemático de las áreas que se pueden considerar como son ingeniería minero metalúrgica, geología, industrial, entre otras; tanto la consultoría como el consultor que estén orientados a estas industrias



tienen como finalidad proponer alternativas de solución sin necesidad de pertenecer a la minería o metalurgia lo que puede importar desde el punto de vista metodológico.

Aunque esta investigación es de tipo documental y exploratoria, por las principales fuentes de investigación y porque no existe información al respecto, es pertinente resaltar que este trabajo puede romper esquemas y paradigmas que pueden generar un impacto positivo en la empresa aunque no fue un punto de análisis la viabilidad del proyecto, con la experiencia durante la formación académica se puede aseverar que este proyecto se puede usar de base para la creación de una consultoría dedicada a estos giros industriales.

## 5. REFERENCIAS

1. Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos. Diario Oficial de la Federación. 27 de Abril de 2010
2. E. NEELY, Jonh, "Metalurgia y Materiales Industriales. Edit. Limusa.1999.
3. GONZÁLEZ Jorge Luis, "Metalurgia Mecánica". México. Edit. Limusa. 2003.
4. GUZMÁN León Carlos David. "Estudio de la profesión". 2006.
5. Ley Minera. Diario Oficial de la Federación. 26 de Junio de 2006.
6. LICONA Jazmín, "Guía Administrativa para Microempresas Manufactureras", México, 2006, 41, 73 p.
7. MÜNCH Galindo, García Martínez, Fundamentos de la administración, Ed. Trillas, México 1999.
8. QUIJANO Santiago. Dirección de Recursos Humanos y Consultoría en las organizaciones". España. Academia. 2006.
9. SAMA Treviño Manuel, "La Consultoría". México. Edit. Trillas, 2º Edición. 2008.
10. Secretaría de Economía (2002, Diciembre 30). Ley para el desarrollo de la Competitividad de la Micro, Pequeña y Mediana Empresa, Diario Oficial de la Federación, Primera Sección, p. 49.
11. Síntesis Metodológica Índice de Producción Minera. Instituto Nacional de Estadísticas Subdepartamento de Estadísticas Sectoriales. Santiago, Mayo 2006



## LOS MINERALES ESTRATEGICOS DEL SIGLO XXI

José Eleazar Rodríguez Galeotte

Metal Divisa S.A. DE C.V. Quadrum Metals S.A. DE C.V.; Meyerbeer 153 Col.  
Vallejo Poniente, C.P. 07790, Mexico D.F. e-mail: ergaleotti@msn.com

128

Los metales y minerales tienen un papel preponderante en nuestra vida diaria, pero hoy en día, algunos de ellos alcanzan el grado de estratégicos por su importancia en el avance o retroceso de la economía mundial. Ante la catástrofe económica sufrida por las economías desarrolladas, los países emergentes, proveedores naturales de materias primas y minerales deberán replantear su papel que juegan en el contexto mundial.

El oro, plata y metales raros serán los metales estratégicos del futuro y México deberá jugar un papel importante en el suministro de estos minerales desarrollando políticas de exploración y explotación acordes a criterios económicos y ambientales no únicamente como proveedor de materia prima sino impulsando el desarrollo de nuevas industrias como un proveedor de metales y minerales con valor agregado



## CRITERIOS DE CLASIFICACIÓN

Se clasifica comúnmente como minerales estratégicos a los metales y minerales que son más o menos raros en el país demandante y resultan de importancia para la fabricación de equipos de alta tecnología o aleaciones de calidad usadas en los sectores industriales de punta, vinculados principalmente a la industria de las comunicaciones, automotriz, militar o aeroespacial.

Se vuelven estratégicos cuando un país carece de yacimientos económicamente explotables y cuenta con una industria de primer nivel, o cuando los tiene en abundancia y basa la economía de su país en su exportación.

Un buen ejemplo es el manganeso para los Estados Unidos, es estratégico porque lo requiere su planta industrial pero no dispone de él de manera natural dentro de su territorio; Para Chile, el cobre es un mineral altamente estratégico ya que la economía de este país depende en gran medida de su producción al Igual que la Plata y el Zinc para Perú, mientras que en china el fierro aporta una quinta parte de su PIB, mientras que el oro va afianzado su moneda.

El mercado, economía y geología de los metales estratégicos involucran campos de conocimiento interdisciplinarios, para generar nuevas alternativas en su comercialización y búsqueda en la corteza terrestre, dada la importancia y la utilidad de estos metales y minerales, se convierten en atractivo económico para muchos inversionistas, tanto que la inversión en nuevos proyectos mineros se ha triplicado en Latinoamérica durante los últimos 5 años.



*Figura 1.- crédito en oro de 2 gramos producido por nuestra empresa Metal Divisa, uno de los primeros créditos bancarios en oro mexicano.*

## LOS MINERALES ESTRATÉGICOS EN LA HISTORIA

Durante siglos, el oro y la plata han jugado un papel preponderante en la economía mundial, en el siglo XIX las tierras raras y metales como el cobre, hierro, aluminio y manganeso adquieren un papel determinante en muchas economías del mundo al



avanzar la revolución industrial, y en el siglo XX el petróleo y el carbón surgen como minerales de alta prioridad dada la enorme demanda de energía necesaria para mover la industria.

La civilización actual no sería posible tal y como la conocemos si griegos y romanos no hubieran aprovechado la explotación de los yacimientos minerales de plata de la antigüedad para apuntalar sus economías y extender sus rutas comerciales, a diferencia de sus rivales asiáticos, quienes optaron por el hierro y cobre más con fines militares de conquista más que la búsqueda beneficios económicos; a lo largo de los siglos la historia nos enseña con numerosos ejemplos que los grandes imperios no son derrotados por guerras sino más bien, por inflación y altas deudas gubernamentales.

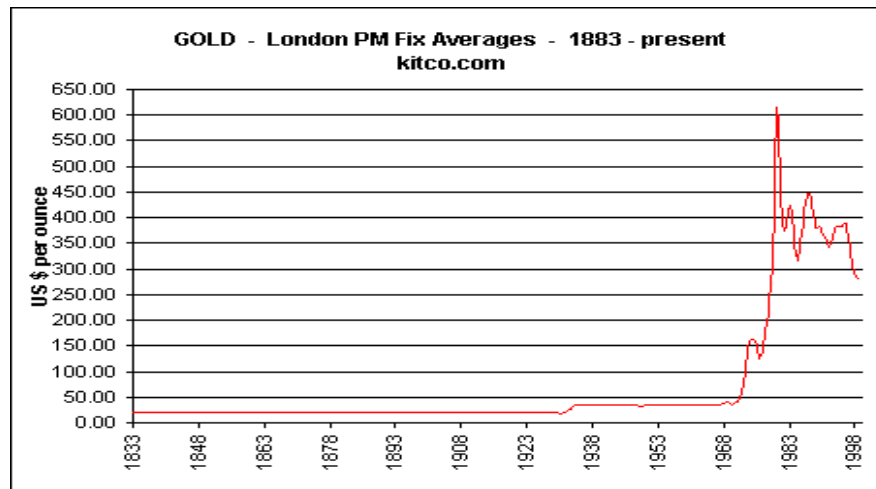


Figura 2.- Valor histórico de una onza de oro desde 1833 hasta 1998, después de la segunda guerra mundial, pierde su estabilidad de crecimiento y comienza una escalada exponencial a la par de las políticas de endeudamiento público y un patrón basado en papel moneda.

## ORO, MINERAL DE VALOR ETERNO

El oro es un refugio seguro frente a la incertidumbre sobre el crecimiento económico mundial y, a partir del viernes pasado, el terremoto en Japón. Al registrar precios elevados por **arriba de 1,600 dólares por onza en el mercado internacional**, adquirirlo en este momento como instrumento de inversión se vuelve interesante y una buena opción ante las divisas de papel.

Aun cuando la producción mundial se mantiene en máximos históricos, en 2,652 toneladas al cierre de 2010 desde las 2,400 toneladas que se alcanzaron en 2007, cuando el precio de este metal precioso comenzó a subir, la cotización se ha mantenido elevada porque se utiliza como bien de seguridad en épocas de crisis.

En prácticamente los últimos 4 años ha tenido un crecimiento de 100%, al pasar de 700 dólares la onza en 2007 a 1,400 dólares promedio en el 2010.



Los bancos centrales del mundo tenderán a comprar más oro en los próximos años tras la ola de volatilidad dada en los mercados financieros, lo cual no implicará que el metal precioso pueda ser considerado nuevamente como principal reserva monetaria de los países a futuro. En un entorno de fuertes altibajos en el mercado de divisas global, donde ninguna moneda por el momento está a salvo, como el caso del dólar estadounidense o el euro, las instituciones monetarias de los países del mundo optarán por comprar oro para que sus inversiones no pierdan valor.

Las principales naciones que tienen reservas en oro son Estados Unidos, con una cantidad de 261.5 millones de onzas (8 mil 133 toneladas), seguida por Alemania que cuenta con 109.34 millones de onzas (3 mil 400 toneladas); China 6.7 millones (208.3 toneladas), y México acumula 3.41 millones de onzas (106.06 toneladas de oro).

En el corto plazo el panorama se ve complicado ante las presiones económicas que sufren países como España, Grecia y los Estados Unidos; en los próximos dos años esta crisis de divisas podrá afectar a otros países, debido a la incertidumbre que habría en relación a la falta de recursos para financiar sus vencimientos de deuda cuando la economía global se encuentra en problemas.

Ante la poca confianza que tienen los bancos centrales en las divisas fuertes, como el dólar y el euro, el oro está sustituyendo ese papel de las divisas de ser utilizadas como reservas, por las pérdidas que les genera a las instituciones monetarias tanto dinero “tóxico” sis sustento real. Si bien cambiar el régimen monetario mundial actual al patrón oro es sumamente difícil porque al final parte de la economía de EU depende de que siga matizando este “patrón dólar” y más cuando en días recientes elevaron sus techos de deuda lo que da a la Reserva Federal de Estados Unidos la facilidad para imprimir dólares en estos momentos, y que eso sea una reserva de valor donde les permite tener una ventaja en el sistema financiero internacional, seguiremos viendo que la economía mundial va a continuar subsidiando a la de Estados Unidos, justamente a través de la utilización del billete verde como moneda de cambio y patrón de referencia; aunque eso sí; con cada vez menos poder de decisión. **China ha expresado su preocupación de que estas políticas monetarias** conduzcan, en los próximos años, a una inflación galopante y a la devaluación correspondiente del dólar estadounidense.

En el futuro del precio del oro, otro factor a tener en cuenta es el de la política de compras de oro del gobierno de China en los últimos años el **Banco Central de China había aumentado sus reservas de oro en 454 toneladas**, desde el año 2003. Conforme a este anuncio, China continuará comprando oro para sus reservas, pero lo está haciendo de forma que no afecte demasiado al mercado mundial del metal. No es un secreto que los asesores económicos del gobierno chino se muestran profundamente preocupados por las políticas monetarias llevadas a cabo por EEUU, siendo ellos los principales tenedores de bonos de deuda americanos.

Si el interés de China por el oro es real como todo parece indicar, es un importante apoyo para los actuales precios del oro. China ocupa desde hace dos años el primer lugar como productor mundial de oro del mundo y en breve sobrepasará a la India como





primer consumidor mundial de oro. La India es, de momento, el mayor consumidor de oro del mundo pero no produce el oro que consume, al igual que los mexicanos nos sucede con la plata, exportamos la materia prima sin darle valor agregado que fortalezca nuestra economía.

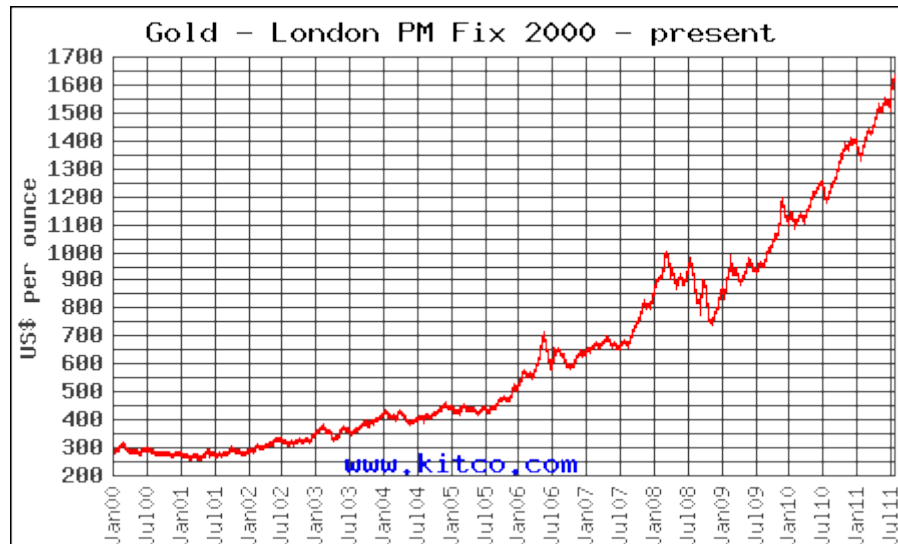


Figura 3.- Valor histórico de una onza de oro desde el año 2000 hasta julio del 2011 en los últimos 3 años dobló su valor.

## PLATA, EL FUTURO PROMISORIO

Los metales preciosos despertaron en 2010 una gran atención en el sector financiero más de lo normal, pero la plata contrariamente al oro se consume y tiene aplicaciones industriales tanto en fotografía, y en sectores industriales como la telefonía móvil, los ordenadores, y en todo lo relacionado con electrónica de alta tecnología. Asimismo la plata tiene la particularidad de ser un bactericida con un sinnúmero de aplicaciones. Lo más novedoso es el crecimiento que está teniendo la utilización de la plata en el campo de la nanotecnología, por lo que todo apunta que su potencial de crecimiento será enorme en un futuro cercano.

Debido a los cambios que se están produciendo en los mercados tradicionales las compañías mineras están destinando recursos para la investigación dentro de estos sectores y se han obtenido innovaciones importantes. Sólo un pequeño porcentaje de las minas en el mundo son exclusivamente productoras de plata. La plata suele ser un subproducto de las minas dedicadas principalmente a la extracción de plomo, zinc y cobre, durante el 2010, entre minería, plata reciclada y ventas gubernamentales, el suministro anual de plata fue de unas 900 millones de onzas.

La producción minera de plata aumentó en un 2,5% en 2010, siendo el Perú con 122,3 millones de onzas el mayor productor mundial de plata seguido por México (110,2



millones de onzas), China (88,8 millones de onzas), Australia (66,9 millones de onzas), y Chile (48,9 millones de onzas).

En el año 2010, se consumieron 480,2 millones de onzas de plata en aplicaciones industriales mientras que en joyería, monedas y utensilios de plata se consumieron 395,3 millones de onzas.

El precio de la plata ha aumentado un 188%, muy superior al que ha tenido el oro en un lapso de tiempo similar y a pesar de haber contado con menor divulgación. En diciembre de 1999, el precio de la plata era de 6 dólares por onza. Este precio se mantuvo casi estático hasta enero de 2004. En el año 2008 la cotización de la plata alcanza sus precios máximos obteniendo una cotización de 21 dólares por onza, para caer a los 9 dólares a finales de 2008. En el año 2009, el precio de la plata aumento de manera constante. En la actualidad, el precio de la plata oscila entre los 35 y los 40 dólares la onza.

Muchos son los inversores que no poseen oro y plata en forma física debido a los riesgos de seguridad, almacenamiento, y liquidez; pero han tenido excelentes resultados adquiriendo "ETF's", ( Fondos Cotizados ) que replican el precio de los metales.

El primer ETF respaldado por plata, el Shares Silver Trust, fue creado por Barclays Global Investors en el año 2006, y ha crecido en popularidad en los últimos años. El Shares Silver Trust comenzó con 1,5 millones de onzas de plata en reservas y en la actualidad posee más de 140 millones de onzas en custodia. Este mismo sistema de implantarse en México generaría sin duda, un notable apoyo a millones de familias de recursos limitados al acercar los altos rendimientos del oro y la plata a los pequeños capitales. El crecimiento de la demanda de ETF's respaldados por plata es probable que continúe aumentando en el futuro. Este crecimiento ejercerá una presión suplementaria sobre la oferta y la demanda de plata física de inversión.

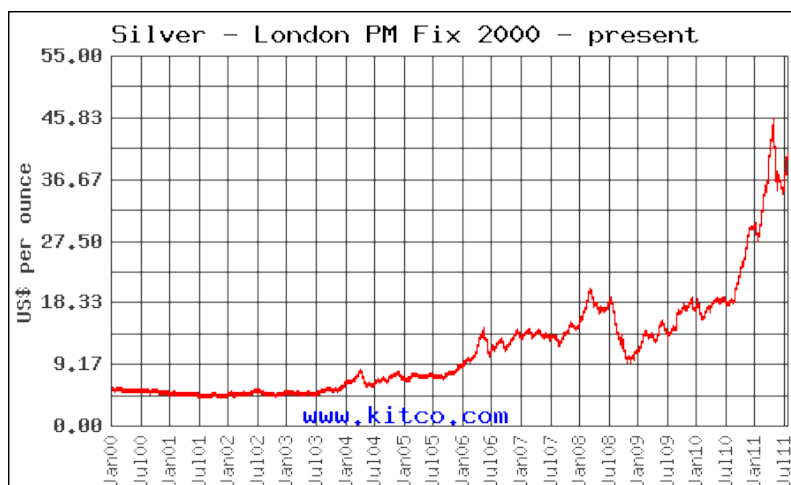


Figura 4.- valor histórico de una onza de plata desde el año 2000 hasta julio del 2011, en el último bienio aumento su valor un 180%



## ECONOMIA TAMBALEANTE, METALES AL ALZA

La preocupación de China por el lento fallecimiento del dólar justifica su publicitada compra de deuda de gobiernos europeos. Pero, con la crisis del euro en ciernes, los financieros chinos buscan un pilar más sólido para sus reservas de divisas, que ya suman tres billones de dólares y han comenzado a comprar de manera agresiva onzas de oro y plata en todas partes del mundo. Mientras la crisis de endeudamiento de la eurozona se propaga de Grecia y Portugal a países como Italia y España, lo que amenaza la propia supervivencia del euro, China se vuelca al oro para garantizar estabilidad. Alrededor de 1.2 billones de dólares de reservas chinas están invertidos en bonos del Tesoro estadounidense.

La deuda de Estados Unidos aumenta y empeora su relación con el producto interno bruto, lo cual es un indicativo del fin del dólar como motor de la economía mundial, entre 1929 y 2009 el poder de compra de la divisa estadounidense disminuyó 94 por ciento, y las estimaciones es que perderá 15 por ciento de su valor frente a la libra británica en los próximos 12 meses.

China contribuyó el año pasado a evitar una profunda crisis del euro al comprar bonos griegos a cambio de un contrato de arrendamiento de 35 años del puerto de Pireo, en Atenas. Luego compró mil 400 millones de dólares en bonos españoles, impulsando la confianza del mercado respecto de España. Hay capitalistas chinos que consideran un riesgo necesario invertir en la deuda europea. Poner dinero para salvar a Europa no es del todo malo, Acercándose a Europa, China pretende liberarse a sí misma y al sistema financiero mundial de la dependencia de EU y de su divisa, China no ve con problemático que su moneda, el yuan, logre reemplazar en corto plazo al dólar como divisa de cambio, y sus esfuerzos para ampliar esa influencia deberán tener mayor efecto si continua con su tendencia de compra de metales preciosos que la fortalezcan.



Figura 5.- Concentración de oro en bancos centrales.



## ÁFRICA, EL CONTINENTE ESTRATÉGICO

Si las importaciones de tan sólo cinco minerales producidos en el sur de África se interrumpieran durante tres meses, más de dos millones de obreros perderían sus puestos de trabajo únicamente en Alemania, el daño económico sería mayor si esas previsiones se multiplican por lo menos en media docena de países europeos que reciben del continente africano una buena parte de las materias primas estratégicas que necesitan. El cobre de Zambia, Zaire o Zimbabwe, el hierro de Mauritania, la bauxita de Guinea, el plomo de Namibia y Marruecos, el zinc de Zaire, etc.; son los pilares donde descansa la enorme industria de la transformación europea.

Ante la caída de la economía mundial, la recuperación de la industria europea se está cimentada en el aprovechamiento de los recursos minerales africanos, con la preocupación constante de que las crisis sociales recurrentes en países africanos, pongan en peligro la inversión y abasto de minerales en Europa. *The Economist* no duda en afirmar que un punto de conflicto bélico entre el mundo occidental y Asia, (China, India, Japón, Corea) tendría lugar por el dominio del África austral minera quizá en las próximas décadas.

Entre cinco países africanos -Sudáfrica, Namibia, Angola, Zambia y Zaire- controlan el 75% de la producción mundial de diamantes, el 70% de la de oro y cobalto, el 50% de la de vanadio, el 46% de platino, 36% del cromo, 30% del manganeso y 20% del cobre y uranio. El 66% de los yacimientos de cromo del mundo, un mineral imprescindible en la industria de armamentos, se encuentra en Sudáfrica. Estados Unidos, un gran productor y exportador de armas, por ejemplo, debe importar todo el cromo que consume su industria.

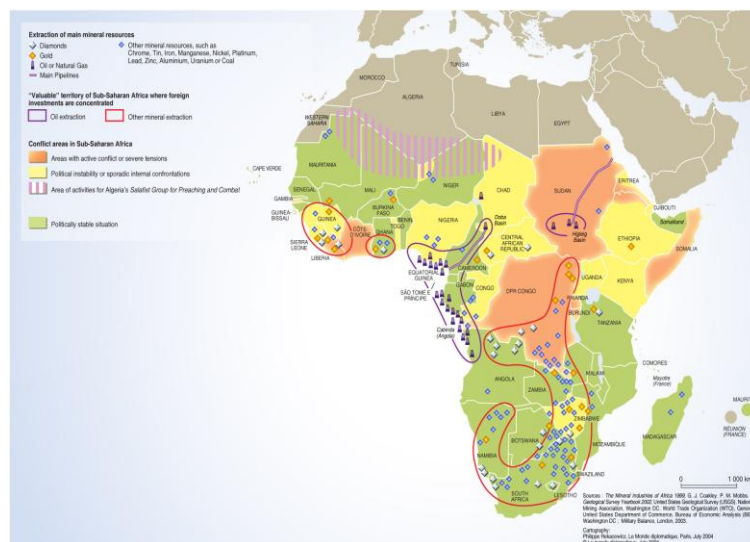


Figura 6.- Distribución de los recursos minerales en el continente africano.



## AMÉRICA LATINA, LA NUEVA GRAN ALTERNATIVA

En nuestro continente, existe la necesidad de generar empleos a muy corto plazo, el avance del narcotráfico en regiones con baja calidad de vida hacen imperiosa la necesidad de generar empleos bien remunerados y la minería juega aquí, su papel estratégico como motor de desarrollo. Principalmente impulsando la explotación de oro, plata, cobre y el mercado asiático.

Geográficamente situados entre Asia y Europa, América Latina representa una alternativa sólida y de menor riesgo en la explotación de recursos minerales que África aunado al potencial impresionante de reservas minerales con que cuenta el continente y que en muchos países, incluido México no se han explorado a detalle.

Hasta ahora, México y Venezuela han apostado por el desarrollo de la industria petrolera, siendo Chile, Perú y Brasil los países que han desarrollado importantes avances en el sector minero.

El 2010 fue un año sobresaliente para la minería global y en América Latina. Y todo indica que el 2011 será igual o mejor. Según el último informe de Metals Economics Group (MEG), firma de investigación del sector minero con sede en Canadá, el 2010 fue particularmente importante para la minería en todo el mundo.

Según MEG, los presupuestos de exploración de las empresas mineras llegaron a US\$11.200 millones el año pasado, lo que significó que la industria recuperó completamente la reducción en presupuestos que se había presentado en 2009 como resultado de la crisis financiera global. Según MEG, los países latinoamericanos fueron los que atrajeron la mayor cantidad del presupuesto global de exploración (el 27%), por encima de las principales regiones mineras del mundo como Canadá y Australia.

Para el 2011 las cosas se ven similares. De acuerdo con un análisis reciente de la firma consultora Ernst & Young, con sede en Londres, la industria minera llegó al 2011 con una posición muy fuerte. Incluso la firma cree que las empresas mineras podrían volver a los niveles de ganancias que tuvieron en 2007 antes de la crisis.



Figura 7.- Gráfica de inversión minera en latino américa en el último año



## EL RETO MÉXICO

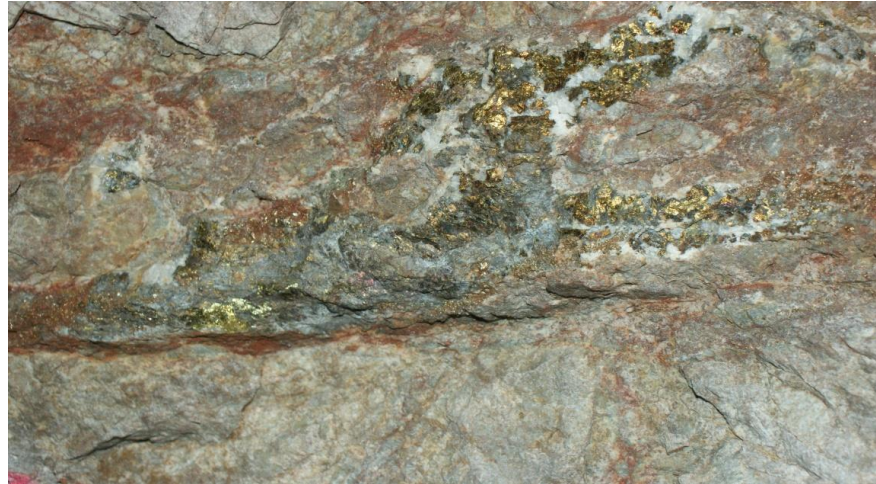
La economía mundial ha comenzado a mostrar signos de recuperación a partir de la mitad del año 2009, de contar con una política minera sana y acorde a la economía actual, no solamente vamos a estar en condiciones de insertarnos en la desarrollo del primer mundo con una posición de más fuerza, sino que además estaremos dando cumplimiento a aquel precepto económico, del desarrollo de las fuerzas productivas a una escala infinita, para generar condiciones, bienes y servicios para satisfacer las necesidades de las clases más oprimidas y necesitadas de la población. Apostar por la inversión y desarrollo del sector minero mexicano sin duda traerá mejores beneficios que los obtenidos por el petróleo a fines del siglo pasado.

La minería trajo desarrollo e infraestructura básica a este país pero caso similar al petróleo, únicamente trajo beneficios a unos cuantos, durante los últimos 10 años los excedentes petroleros generaron más de 300 mil millones de dólares al país y únicamente un 5 % se aplicó al desarrollo de nuevos campos petroleros.

En materia minera el estado de Zacatecas ha generado importantes proyectos mineros de clase mundial, y a pesar de ello es de los estados más pobres y que mayor mano de obra barata exporta a los Estados Unidos. Un ejemplo a seguir es Perú, el el período 2006-2010 su economía creció al ritmo de 7% anual, comparado con un pobre 1.5% que creció la economía mexicana, basados en una estrategia de apoyo al sector minero.

El gran reto para la industria minera mexicana es ahora más que nunca, ser una industria proveedora de materias primas competitiva en calidad y costo, debemos trabajar porque en México los metales y minerales lleven valor agregado a través de la fabricación de productos hechos en México, insertar al pequeño y mediano minero en el sector de la manufactura y no quedarse únicamente como proveedor de concentrados de la gran minería.

También es importante consolidar la excelencia operativa, considerando que la producción se tendrá que alinear con la demanda cada menor de concentrados minerales de mas materias primas con valor agregado, con la misma exigencia en calidad y precio, disminuir los costos fijos sin que ello signifique únicamente disminuir los salarios; obreros bien pagados y remunerados siempre darán mejores resultados productivos que obreros mal pagados con baja calidad de vida, contar con una plantilla de trabajo comprometida y bien pagada sin duda conlleva optimizar el costo variable, operar a capacidad optima con periodos de arranque cortos y paro de equipos más espaciados, minimización de inventarios, y sobre todo, con gente comprometida con el desarrollo de su región.



*Foto 10.-* La exploración en regiones geológicamente favorables en desarrollar pórfidos de cobre debe ser una prioridad en el sector minero nacional. Muestra de mineral de calcopirita y bornita en un potencial pórfido de cobre en el estado de Michoacán. Foto del autor.

Menor inversión en exploración genera menor aprovechamiento de nuestros recursos mineros, cuando países como Perú, Chile e inclusive Bolivia avanzan a mayor ritmo. Ciertamente las crisis generan amenazas pero también oportunidades, situación que en México no estamos aprovechando del todo bien en el sector minero; la ventaja siempre será para aquellos que logren sortear la crisis y haya mantenido la capacidad de servir a sus clientes con bajos costos, productos, servicios de calidad y sobre todo, dándole valor agregado a la materia prima que producimos.

## BIBLIOGRAFÍA

- British Geological Survey. 2010. United Kingdom Minerals Yearbook 2008: BGS. 665 pt.
- J. Moon, Charles; Whateley, Michael K.G.; Evans ,M. Anthony. 2006. Introduction to Mineral Exploration: Blackwell P.. p. 19-32 y 70 -104.
- Wenk, Hans-Rudolf and Bulakh Andrei. 2004. Minerals. Their Constitution and Origin: Cambridge University Press; p. 511-531 y 550-557.
- Dennen, W. H., 1989. Mineral Resources; Taylor&Francis, London. 255 pt.
- Laznicka, Peter.2010, Giant Metallic Deposits, Future Sources of Industrial Metal, second edition; Springer. 948 pt.
- Websites:  
[www.kitco.com](http://www.kitco.com)  
[www.lme.com](http://www.lme.com)



## MECANOSÍNTESIS DE GRANATES FE-Y (YIG) PARA SU APLICACIÓN EN FRECUENCIAS DE MICROONDAS

N. de J. Flores Martínez<sup>a</sup>, A. M. Bolarín-Miró<sup>a</sup>, F. Sánchez-De Jesús<sup>a</sup>, C.A. Cortés-  
Excobedo<sup>b</sup>, R. Valenzuela Monjarás<sup>c</sup>, A. Tejeda-Cruz<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo-AACTyM.  
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5, Pachuca, Hidalgo, 42184, México  
e-mail: flornatur@gmail.com

<sup>b</sup>Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN  
Cda. CECATI S/N, Col. Sta. Catarina, C. P. 02250, Azcapotzalco, D. F., México

<sup>c</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM,  
Apdo. Postal 70-360, 04510 México, D.F.

Las ferritas de hierro-itrio, denominadas técnicamente YIG (por sus siglas en inglés Yttrium Iron Garnet Ferrites), son materiales cerámicos que han sido ampliamente estudiados por sus aplicaciones electromagnéticas y son considerados los mejores materiales para microondas dentro de la frecuencia de 1-10 GHz, especialmente cuando sus átomos se ordenan formando una estructura cristalina tipo granate. El objetivo de este proyecto fue sintetizar este tipo de cerámicos avanzados mediante una técnica de procesamiento mecanoquímico. Esta técnica denominada mecanosíntesis o molienda de alta energía es una forma efectiva, económica y versátil de producir ferritas de hierro-itrio usando mezclas de polvo de sus óxidos. La mecanosíntesis de los YIG se realizó moliendo una mezcla estequiométrica de óxidos precursores: polvos del óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y de óxido de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) para obtener los YIG, aportando energía mecánica en lugar de energía térmica como ocurre en la síntesis tradicional. La molienda se llevó a cabo en un molino de alta energía durante 9 horas. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico en un horno de tubo, durante 3 h., a temperatura desde  $700^\circ$  a  $1100^\circ\text{C}$ . Los polvos sintetizados se caracterizaron para confirmar la formación del YIG, mediante difracción de rayos "X" (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis termogravimétrico. (TGA). El análisis de TGA muestra reacciones exotérmicas a los  $660$ ,  $870$  y  $1050^\circ\text{C}$ , lo que sugiere transformaciones estructurales en los polvos. Los difractogramas de rayos "X", registran que los ángulos difractados no presentan desplazamiento a diferente temperatura de los tratamientos térmicos. Lo que sugiere que la formación del YIG puede suceder a más baja temperatura de sinterización. Los resultados obtenidos muestran que el método de síntesis propuesto es efectivo para la síntesis de las ferritas con estructura granate para su aplicación en dispositivos de microondas.





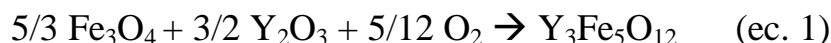
## 1. INTRODUCCIÓN

Desde su descubrimiento en 1956, los granates ferrimagnéticos han mostrado un gran interés científico y tecnológico. Las ferritas con estructura de granate ferromagnéticas son la base de muchos materiales usados en dispositivos de alta tecnología por ejemplo en el campo magnetoóptico, de telecomunicaciones, de microondas (como circuladores y osciladores), [2] sensores, láseres, fuentes fosforescentes, electroquímicas y aplicaciones de almacenamiento de datos. [3] Sus propiedades magnetoópticas, térmicas, eléctricas y mecánicas le otorgan excelente termofluencia, alta conductividad térmica y eléctrica, saturación de magnetización controlable, coeficientes de expansión térmica moderada, eficiencia de transferencia energética y estrecho ancho de banda de resonancia ferromagnética.[4]

Las ferritas de hierro-itrio, denominadas técnicamente YIG (por sus siglas en inglés Yttrium Iron Garnet Ferrites), han sido estudiadas ampliamente por su importancia tecnológica en la aplicación de equipos de microondas. [5] En la mayoría de los casos industriales son usados materiales cerámicos cristalinos, preparados por una reacción en estado sólido partiendo de óxidos precursores. Comúnmente, el proceso necesita de una temperatura por arriba de 1400°C, lo que ocasiona microestructuras gruesas, las cuales afectan la capacidad de uniones entre partículas. Para superar esta limitación de la temperatura, se han investigado rutas alternas para la preparación de los granates, tales como: co-precipitación, sol-gel, síntesis hidrotérmica y spray freeze drying. [6] Dentro de todas estas, el procesamiento mecanoquímico ha sido exitosamente aplicado a la síntesis de un amplio rango de polvos cerámicos. Además de que el proceso de molienda de alta energía, puede mejorar la reacción de sistemas multicomponentes, disminuyendo significativamente las temperaturas para la síntesis.

## 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La materia prima utilizada para la preparación del granate fueron polvos de: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 98%,) y Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.99%). Los polvos se mezclaron en cantidades estequiométricas de acuerdo a la ecuación 1:



La molienda se llevó a cabo en un molino de alta energía Spex 8000D, usando viales de acero inoxidable con una relación bolas:polvo de 10:1 en peso y atmósfera oxidante de aire a temperatura ambiente. El tiempo de molienda fue de 9 h. Posteriormente, a los productos de la molienda se les aplicaron tratamientos térmicos con 900, 1000 y 1100°C durante 3 h.

Estudios anteriores han demostrado que durante la mecano-síntesis se forma la ortoferrita YFeO<sub>3</sub>, que es la fase más estable y con los tratamientos térmicos se completa la transformación de los polvos de partida en YIGs.

El producto obtenido se caracterizó con un equipo de difracción de rayos X (DRX), Bruker D8 Advanced, usando radiación de CuK $\alpha$ , un detector de posición



PSD:VANTEC-1 y un monocromador primario de Ge, para determinar fases y su estructura cristalina. La caracterización morfológica se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL 6300 con un voltaje de aceleración de 30 kV. El análisis termogravimétrico (ATG) se hizo en un calorímetro Mettler Toledo STAR 851, depositando en crisoles de alúmina la muestra a analizar, con el fin de determinar los eventos térmicos producidos por el efecto del tratamiento térmico.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Fig. 1 muestra diversos difractogramas que indican la transformación del  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y del  $\text{Y}_2\text{O}_3$  en función del tiempo de molienda. Del análisis de los difractogramas se extrae que la formación del YIG no tiene lugar al realizar sólo la molienda de alta energía, sin embargo se observa la presencia de la fase intermetálica de la ortoferrita, la cual se mantiene estable después de 3 h de molienda.

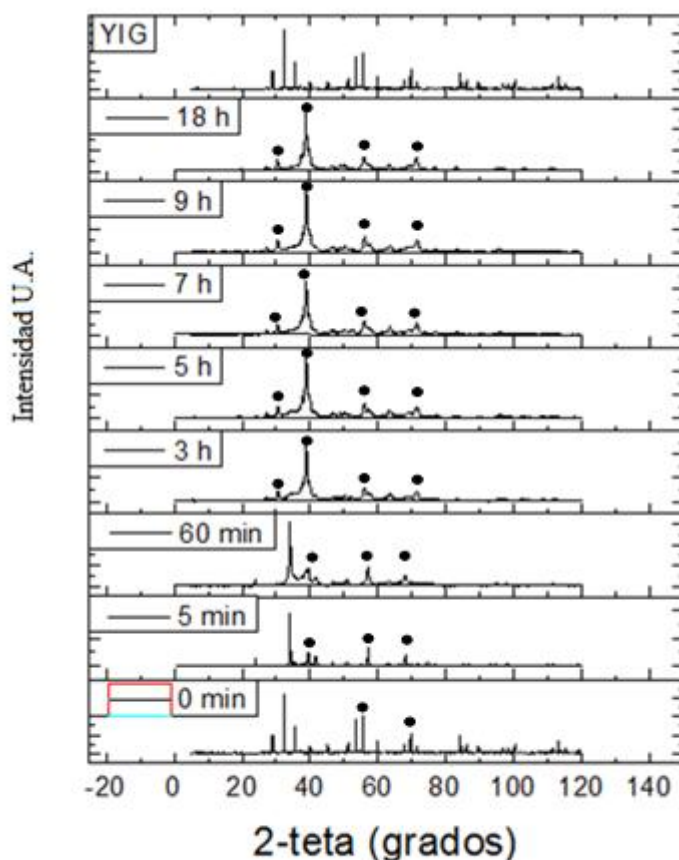


Fig. 1 Difractogramas de mezclas de moliendas a diferentes tiempos de molienda

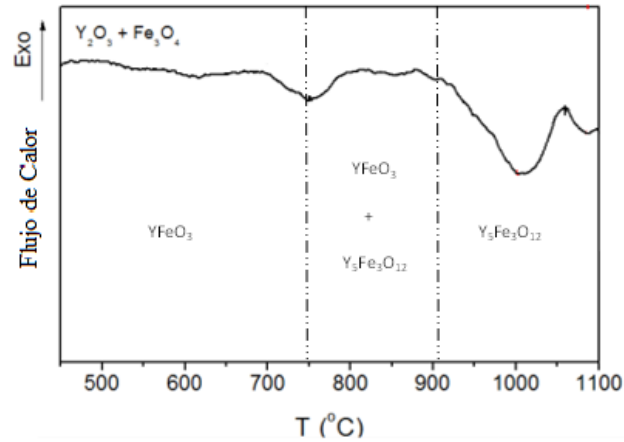


Fig. 2 Termograma que muestra los eventos térmicos más importantes a 750 y 900°C

En la Fig. 2 se observa el termograma de DTA que marca los diferentes eventos térmicos que se llevan a cabo a lo largo del ciclo de calentamiento. De esta manera, se pueden establecer las temperaturas a la cuales los tratamientos térmicos contribuirán al cambio estructural de las muestras.

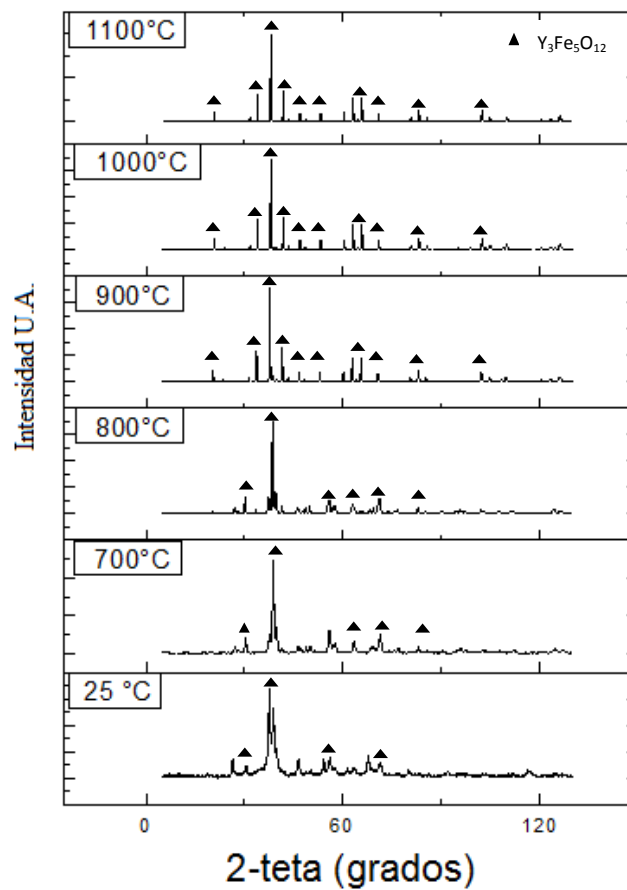


Fig. 3 Difractogramas de mezclas de moliendas a diferentes temperaturas de tratamientos térmicos



La Fig. 3 muestra los difractogramas en función de los tratamientos térmicos, donde se observa que a partir de  $900^{\circ}\text{C}$ , se obtiene el granate de Fe-Y. Anteriormente, ya se han realizado pruebas cambiando el tipo de óxido precursor, pero debido a que el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  tiene una estructura de espinela inversa que es parecida a la del granate, se piensa que la transformación es termodinámicamente más factible.

En la Fig 4 se puede observar la morfología y los tamaños de diversas partículas obtenidas con diferentes horas de molienda y con diferentes temperaturas de tratamiento térmico. Se aprecia que a medida que el tiempo de molienda aumenta, las partículas de los polvos de partida se aglomeran. Cuando el tratamiento térmico se lleva a cabo, se observa uniformidad en el cúmulo de partículas.

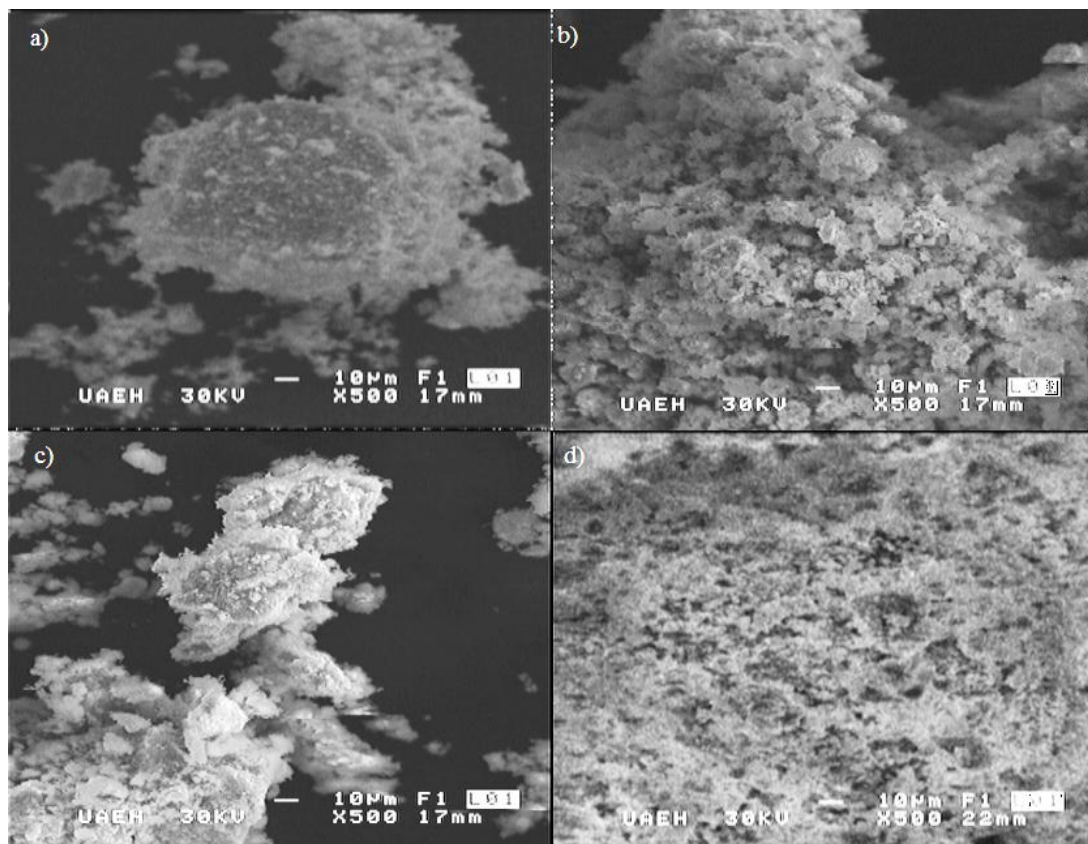


Fig. 4 Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido. a) 9 h de molienda, b) 18 h de molienda, c) sin tratamiento térmico y d) con tratamiento térmico de  $800^{\circ}\text{C}$

#### 4. CONCLUSIONES

La obtención del granate de composición  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  no se obtiene con la molienda de alta energía, es necesario un posterior tratamiento térmico. A partir de los  $700^{\circ}\text{C}$  la



fase no deseada de ortoferrita, formada durante la molienda, se va transformando en granate y a los 900°C se tiene la completa formación del granate.

Las micrografías del MEB muestran la evolución de las partículas a medida que la temperatura del tratamiento aumenta, las partículas muestran mayor uniformidad.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo de los proyectos FOMIX-CONACyT HGO, proyecto clave No. 129910 y CONACyT, proyecto clave No. 139292.

## 5. REFERENCIAS

1. P. Vaqueiro, M.A. LópezQuintela, J. Rivas, J. M. Greneche. Annealing depende of magnetic properties of yttrium iron garnet prepared by citrate gel process. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1997. PH: S 0 3 0 4 – 8 8 5 3 ( 9 6 ) 0 0 7 2 8 – 7.
2. E. Garskaite, K. Gibson, A. Leleckaite, J. Glaser, D. Niznansky, A. Kareiva, H.-J. Meyer. On the synthesis and characterization of iron-containing garnets (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YIG and Fe<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, IAG). *Chemical Physics*. 2005. DOI 10.1016/j.chemphys.2005.08.055. ELSEVIER 2005.
3. H. Xu, H. Yang. Magnetic properties of YIG doped with cerium and gadolinium ions. *J. Mater Sci: Mater Electron* (2008) 19:589-593. DOI 10.1007/s10854-007-9394-2. Springer Science + Business Media, LLC 2007.
4. H.M. Widatallah, C. Johnson, S.H. Al-harhi, A.M. Gismelssed, A. D. Al-Rawas, S.J. Stewart, M.E. Elzain, I.A. Al-Omari, A.A. Yousif. A structural and Mössbauer study of Y<sub>3</sub> Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering. *Hyperfine Interact* (2008) 183:87-92. DOI 10.1007/s10751-008-9734-5. Springer Science + Business Media B.V. 2008
5. A. González Arias, C. Torres, C. de Francisco, J.M. Muñoz, P. Hernández Gómez, O. Alejos, O. Montero, J.I. Iñiguez. Defect concentration in Ti-substituted YIG from Tg Curves. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 86 (2006) I, 195-198.
6. E. Garskaite, K. Gibson, A. Leleckaite, J. Glaser, D. Niznansky, A. Kareiva, H.-J. Meyer. On the synthesis and characterization of iron-containing garnets (Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, YIG and Fe<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, IAG). *Chemical Physics*. 2005. DOI 10.1016/j.chemphys.2005.08.055. ELSEVIER 2005.



## MODIFICACIÓN DE LA SOLUBILIDAD DEL SISTEMA Co-Cr POR ALEADO MECÁNICO

J.A. Betancourt-Cantera<sup>1</sup>, F. Sánchez-De Jesús<sup>1</sup>, G. Torres-Villaseñor<sup>2</sup>, A.M. Bolarín-Miró<sup>1</sup>, C.A. Cortés-Escobedo<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Area Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH  
Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Pachuca, Hidalgo, 42184, México

<sup>2</sup>Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM,  
Apdo. Postal 70-360, 04510 México D.F, México

<sup>3</sup>Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN  
Cda. CECATI S/N, Col. Sta. Catarina, Azcapotzalco, 02250 México D.F, México  
ja-betancourt@hotmail.com

El aleado mecánico es una técnica de síntesis de materiales que se ha usado exitosamente para modificar la solubilidad en muchos sistemas metálicos comerciales. En el presente trabajo se reportan los cambios de las curvas de solubilidad en el sistema Co-Cr, inducido por el Aleado mecánico (AM). El objetivo de este trabajo fue demostrar que el AM puede inducir la modificación de los límites de solubilidad del sistema Co-Cr. Con la finalidad de estudiar el efecto del proceso mecánico al sistema Co-Cr, se utilizaron polvos elementales de Co y Cr como precursores, mezclados en proporciones (peso) adecuadas para obtener  $Co_{1-x}Cr_x$  ( $0 < x < 1$ ,  $\Delta x = 0.1$ ). El proceso fue realizado a temperatura ambiente en un molino de alta energía, utilizando viales y bolas de acero endurecido, con una relación de bolas:polvo de 10:1. Para analizar los cambios de fases de los polvos obtenidos como una función de la composición, se realizó una caracterización cristalográfica, la cual fue realizada por medio de difracción de rayos-X. Los resultados muestran que después de 7 h de molienda, se puede modificar la solubilidad entre el Co y el Cr. Los refinamientos Rietveld confirman los resultados obtenidos por DRX sobre la modificación de las curvas de solubilidad. Finalmente, se muestran las micrografías obtenidas por MEB, en donde se observa un cambio de tamaño de partícula al incrementar la composición del Cr.



## INTRODUCCIÓN.

En los últimos años, para ampliar la gama de aplicaciones de los metales, se han diseñado diversas aleaciones con propósitos específicos, los cuales han sido de gran importancia en diferentes áreas de la tecnología en campos como mecánica, aeronáutica, óptica, electricidad, magnetismo, medicina o biomedicina.

Uno de los elementos que tiene varias de estas aplicaciones es el cobalto y sus aleaciones ya que son utilizados como materiales magnéticos [1], imanes, en medios de grabación en los discos duros [2], como catalizadores en la oxidación del hidrógeno en celdas de combustible de membranas de intercambio protónico [3], en los discos de turbinas de los motores de reacción temprana, en álabes de turbinas[4], y desde hace más de 40 años, como biomateriales, implantes ortopédicos [5], como pueden ser algunas prótesis tales como la de rodilla y cadera [6] e implantes dentales.

Dichas aleaciones pueden ser obtenidas por diferentes métodos de síntesis como electrodeposición, depositación química, etc. y convencionalmente por fundición o colada, complementándolas con alguna otra técnica, que logre mejorar su microestructura y sus propiedades tanto físicas como químicas [7], lo que hace que encarezca su producción.

Sin embargo, estudios previos [8] han demostrado que el aleado mecánico (AM) es una poderosa técnica de bajo costo que permite la síntesis de materiales nanoestructurados en polvo [9-11], siempre y cuando las condiciones experimentales estén bien definidas [12]. Por lo que el AM ha recibido un interés considerable, ya que puede ser utilizada como una herramienta de procesamiento en sistemas de no-equilibrio [13]. De esta manera se ha encontrado que el AM se emplea para sintetizar varias fases metaestables, tales como soluciones sólidas supersaturadas de sistemas inmiscibles [12], materiales nanoestructurados, intermetálicos [14], materiales cuasicristalinos [15] y fases amorfas [16].

Para que una solución sólida sea obtenida, es necesario que exista miscibilidad de un elemento dentro de otro. Para saber si hay miscibilidad de los elementos es necesario realizar un revisión a los diagrama de fases, los cuales nos dan información de las fases que son termodinámicamente estables y lo que se puede obtener en función del tiempo a una cierta temperatura sobre la aleación. Además muestran en que composición y a que temperatura se obtiene cada fase. Por lo que para este trabajo ha sido necesario una revisión al diagrama de fases del sistema de estudio.

En la figura 1 se muestra el diagrama de fases del sistema Co-Cr, en el cual se observa todo el rango de composiciones. Este diagrama ha sido obtenido por estudios termodinámicos en condiciones de equilibrio [17]. Así, en esta figura se observa la formación de diferentes aleaciones y compuestos intermetálicos. En el rango de 0 a 40% en peso de Cr hay una fase Co- $\alpha$  fcc, a menor temperatura en un rango de 0 a 36% se encuentra una fase perictéctica de Co- $\epsilon$  hcp; en ambas composiciones hay una solubilidad total del Cr dentro de la estructura del Co, obteniendo dos fases diferentes, una  $\alpha$  y una  $\epsilon$ . Siguiendo con el aumento de la concentración de Cr, se tiene que de 43.9 a 100% a una temperatura de 1395°C hay una fase de Cr- $\alpha$  donde el Co presenta una miscibilidad completa en la estructura del Cr. Sin embargo a menor temperatura (1283°C) dentro del rango de 50.5 a 63% se puede observar una transformación congruente formándose una fase intermetálica CrCo- $\sigma$  en donde la miscibilidad de ambos es parcial.



Finalmente, dentro del rango de 64 a 93% de Cr se puede observar una zona bifásica a diferentes temperaturas.

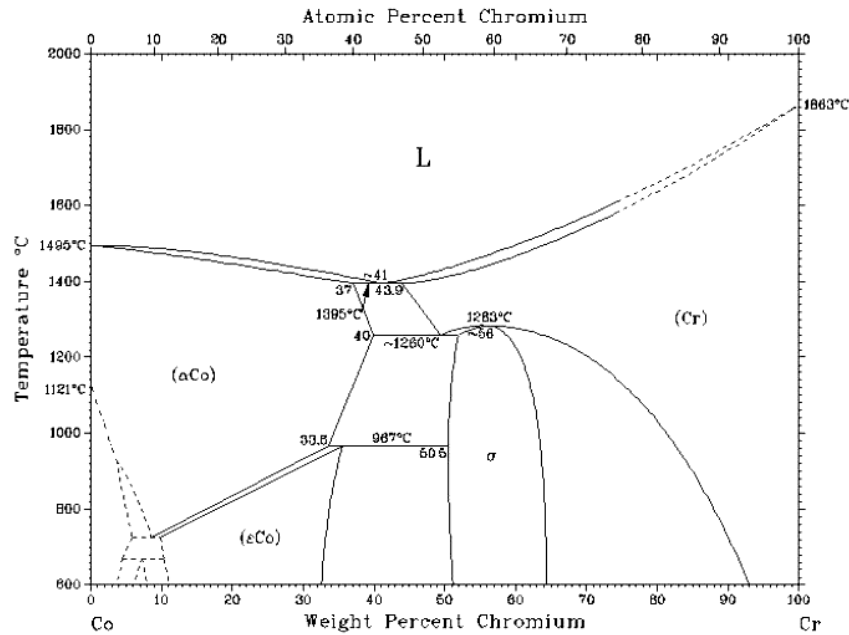


Fig. 1: Diagrama de fases del sistema Co-Cr [18].

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Se usaron polvos elementales de Co y Cr Sigma-Aldrich, >99.9% de pureza como precursores. Los materiales de partida fueron mezclados en cantidades apropiadas para obtener  $Co_{1-x}Cr_x$  variando x de 0 a 1. Se mezcló un total de 5 gr. de polvo, junto con 6 bolas de acero endurecido de 12.7 mm de diámetro, dentro de un vial de acero.

El proceso de aleado mecánico se llevó a temperatura ambiente en una atmósfera oxidante, utilizando un molino tipo Spex el cual se mueve en tres dimensiones. La relación bolas:polvo utilizada fue de 10:1.

Para prevenir el calentamiento de los viales, todos los experimentos fueron realizados en ciclos de 60 min de molienda y 15 min de reposo.

Con el propósito de entender el efecto del proceso mecánico dentro de las líneas de solubilidad del diagrama de fases, se sometieron a molienda de 7 h composiciones de  $Co_{1-x}Cr_x$  con x de 0 a 1, con  $\Delta x = 0.1$ .

Para estudiar las transformaciones de fases en función de las composiciones se utilizó difracción de rayos-X en un difractómetro Bruker D8 Advance. Los parámetros de difracción de  $2\theta$  fueron medidos en el rango de  $28^\circ$  a  $90^\circ$  con un tamaño de paso de  $0.02(2\theta)$  utilizando radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) en todos los experimentos.

Se realizaron Refinamientos Rietveld [19] para calcular el porcentaje de fase para cada composición. Los datos de los refinamiento de rayos-X de los patrones se obtuvieron mediante el programa de MAUD [20].

Finalmente se obtuvieron micrografías en MEB marca JEOL modelo 6300 para observar el comportamiento de la morfología debido al efecto del aleado mecánico.





## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En la figura 2 se observan los patrones de difracción de diferentes mezclas de polvos elementales de Co y Cr. Mostrándose los resultados de  $\text{Co}_{90}\text{Cr}_{10}$ ,  $\text{Co}_{60}\text{Cr}_{40}$ ,  $\text{Co}_{40}\text{Cr}_{60}$ ,  $\text{Co}_{30}\text{Cr}_{70}$  y  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{90}$ , sometidos a molienda por 7 h. Se comparan dichas moliendas con el patrón de difracción del cobalto y cromo a 0 h, del cual se aprecia que presenta una mezcla de dos estructuras cristalinas por parte del cobalto. Estas dos estructuras alotrópicas son: Co- $\alpha$  (PDF # 15-0806,  $Fm-3m$ , fcc) la cual corresponde a los planos (111), (200), (220), (311) y una Co- $\epsilon$  (PDF # 05-0727,  $P63/mmc$ , hcp) con planos de reflexión (100), (002), (101), (110), (103), (112) y (201). Por otra parte los planos (110), (200) y (211) pertenecen al Cr- $\alpha$  (PDF # 006-0694,  $Im-3m$ , bcc).

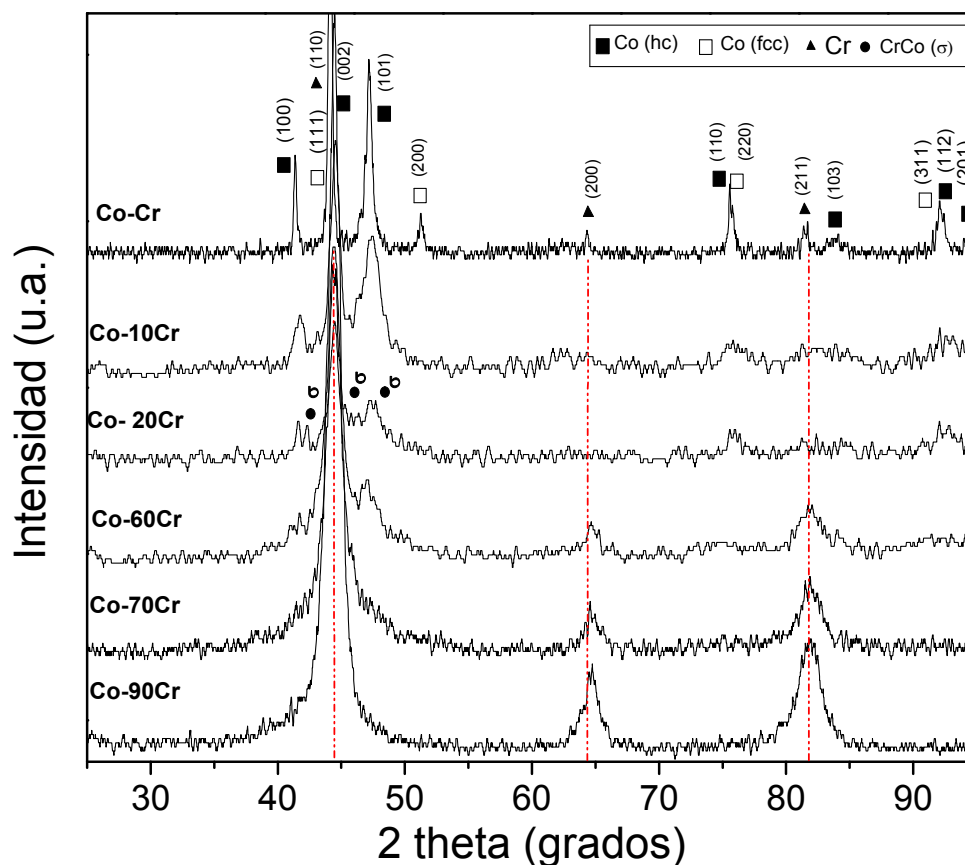


Fig 2. DRX de los polvos del sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{Cr}_x$  molidos durante 7 h.

En la misma figura, se muestran las mezclas molidas para  $\text{Co}_{90}\text{Cr}_{10}$ ,  $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ ,  $\text{Co}_{40}\text{Cr}_{60}$ ,  $\text{Co}_{30}\text{Cr}_{70}$  y  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{90}$  pudiéndose observar para  $\text{Co}_{90}\text{-Cr}_{10}$  que el plano (200) desaparece y se da una reducción de la intensidad del plano (220) los cuales pertenecen al Co-fcc. Así mismo, se aprecia la reducción de los picos (100) y (101) del Co-hcp y el aumento de la intensidad (111) del plano de Co-fcc. Además de lo anteriormente mencionado se puede apreciar la desaparición de las reflexiones de Cr-bcc, asumiendo que los átomos de Cr y los de Co- $\alpha$  se han integrado a la estructura de Co-hcp, también puede apreciarse un ligero ensanchamiento de los picos localizados a  $41.3^\circ$ ,  $44.1^\circ$  y  $47.3^\circ$  de  $2\theta$ , este evento



puede asumirse a la deformación de los parámetros de red del cobalto. Por lo que para esta composición es posible la obtención de una solución sólida.

De la misma manera, para el sistema  $\text{Co}_{80}\text{-Cr}_{20}$  se puede observar que después de las 7 h de molienda, los planos de difracción de Co-fcc no son apreciados. Sin embargo, pueden distinguirse reflexiones a  $42.34^\circ$ ,  $46.2^\circ$  y  $47.6^\circ$  de  $2\theta$ , que corresponden a la formación de compuestos intermetálicos con una fase sigma (CrCo).

Para las composiciones con 30, 40 y 50% de cromo sigue ocurriendo una disminución de las intensidades de las reflexiones del cobalto. Mientras que los planos de la fase sigma continúan estando presentes. Así mismo a partir de una concentración de 30% de cromo, aparecen los planos (110) y (211) a  $44.5^\circ$  y  $81.7^\circ$  de  $2\theta$  respectivamente pertenecientes al Cr, los cuales van aumentando de intensidad conforme va incrementando la cantidad de cromo lo que indica que no es posible la obtención de una solución sólida.

Dentro de esta misma figura se presenta el difractograma correspondiente a Co-60Cr en el cual se aprecia que las intensidades de los planos correspondientes al cromo han aumentado notoriamente. Además de que los planos cristalográficos (100) y (101) disminuyen y que el plano (110) ha desaparecido totalmente, los cuales pertenecen al Co-hcp.

También es posible observar las reflexiones correspondientes a la fase sigma a menor intensidad, lo que es indicativo de que va disminuyendo de acuerdo a la concentración de cromo, por lo que no es posible obtener una solución sólida, debido a que no hay miscibilidad del Co en Cr.

Lo que es notorio y sigue prevaleciendo es la desaparición de los planos del Co- $\alpha$  que se asume se han introducido en la estructura del Co- $\epsilon$  de acuerdo a diferentes autores [21].

Finalmente, para los dos últimos difractogramas correspondientes al  $\text{Co}_{30}\text{-Cr}_{70}$  y  $\text{Co}_{10}\text{-Cr}_{90}$  se observa que no existe la presencia de cobalto en ninguna fase ( $\epsilon$  y  $\alpha$ ) y sólo se aprecian los planos (110), (200) y (211) correspondientes al Cr- $\alpha$ , lo que confirma la introducción de los átomos de Co dentro de la estructura del Cr y la obtención de una solución sólida total de Cr.

También se observa el ensanchamiento de los planos con el incremento de cromo lo cual se asume que se deba a la deformación de los parámetros de red ocasionado por el medio de molienda.

Se realizó refinamiento Rietveld [19] a los patrones de difracción de rayos X de las composiciones sometidas a molienda para calcular el porcentaje de cada fase presente en cada composición. Los resultados se muestran en la tabla I. La tabla 1 muestra los resultados de los refinamientos para todo el rango de composiciones, en donde se puede apreciar que no existe la presencia de Co- $\alpha$  y que el porcentaje de Co- $\epsilon$  va disminuyendo conforme aumenta la cantidad de cromo.

Por otra parte, se observa que la fase sigma (CrCo) aparece a partir de la segunda composición en una cantidad muy pequeña, observándose que incrementa y se mantiene aproximadamente dentro de la misma composición de porcentaje, hasta que finalmente ya no está presente.

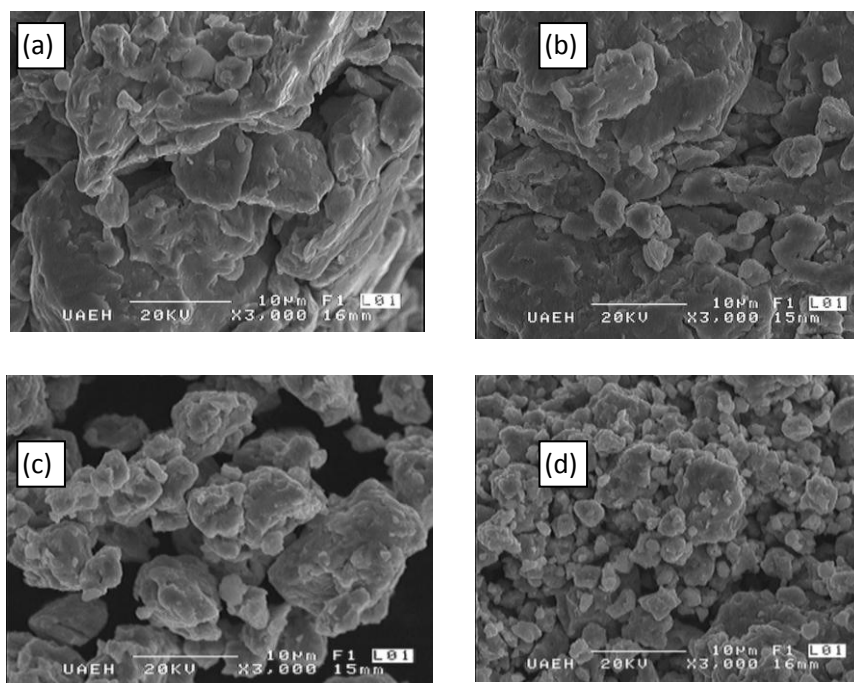
En tanto el cromo, aparece a partir de Co-20Cr y aumenta para la siguiente composición. De modo que la miscibilidad total del Cr en Co sólo es posible cuando se utiliza el 90% (en peso) de cobalto.



**Tabla I.** Composición en % de peso para el sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{-Cr}_x$  con X de 0.1 a 0.9.

Composition (in wt.)	% of phase (in wt.)			
	Co- $\epsilon$	Co- $\alpha$	Cr- $\alpha$	CrCo- $\sigma$
Co-10Cr	100	-	-	-
Co-20Cr	90.64	-	5.10	4.26
Co-30Cr	85.48	-	9.58	4.94
Co-40Cr	63.21	-	32.35	4.44
Co-50Cr	42.99	-	53.25	3.76
Co-60Cr	34.55	-	62.47	2.98
Co-70Cr	-	-	100	-
Co-80Cr	-	-	100	-
Co-90Cr	-	-	100	-

Para las siguientes composiciones de 30, 40, 50 y 60% de Cr se sigue observando la misma tendencia, donde el porcentaje de Co- $\epsilon$  va disminuyendo de forma gradual, en tanto la fase del Cr va aumentando. Por lo que para estos sistemas no existe solubilidad. Sin embargo a partir de una concentración de 70% de cromo es posible lograr una miscibilidad total de cobalto dentro de la estructura del cromo, donde se obtiene el 100% en peso para los últimos 3 sistemas. Estos datos confirman los resultados obtenidos en los difractogramas de la figura anterior.



**Fig. 3** Micrografías por MEB a 3000 X a) Co-20Cr, b) Co-40Cr, c) Co-60Cr y d) Co-80Cr



Finalmente, en la figura 3 se muestran las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido a 3000 magnificaciones, en las cuales puede apreciarse que con el aumento del contenido de cromo se va dando un cambio en el tamaño de las partículas. Se observa que la aglomeración disminuye y se obtienen tamaños de partículas más pequeños. Lo que puede deberse posiblemente a la fragilidad y al tamaño de partícula del cromo.

## CONCLUSIONES

Del trabajo realizado se tiene que se logran modificar las curvas de solubilidad del sistema  $\text{Co}_{1-x}\text{-Cr}_x$  de acuerdo con el diagrama de fases.

Existe una transformación de fase del cobalto alotrópico al someterlo a molienda mecánica de  $\text{Co-}\alpha$  y  $\text{Co-}\epsilon$  a  $\text{Co-}\varepsilon$ , la cual se asume presenta mayor estabilidad.

De las composiciones sometidas a 7 h de molienda mecánica se presenta la obtención de una solución sólida de cobalto para una composición de 90% en peso de Co. Asimismo se obtiene una solución sólida de cromo para  $\text{Co}_{30}\text{-Cr}_{70}$ ,  $\text{Co}_{20}\text{-Cr}_{80}$  y  $\text{Co}_{10}\text{-Cr}_{90}$ . Por otro lado, se pueden obtener compuestos intermetálicos con una fase sigma ( $\text{CrCo}$ ) para  $\text{Co}_{1-x}\text{-Cr}_x$  en el rango de  $x=0.2$  a  $0.6$ , en los que existe inmiscibilidad de ambos elementos, y por consiguiente sólo hay una mezcla de ambos.

De los resultados obtenidos por refinamientos Rietveld se obtiene que el  $\text{Co-}\alpha$  desaparece, en tanto, al aumentar la concentración de cromo el  $\text{Co-}\epsilon$  va disminuyendo gradualmente hasta desaparecer en su totalidad. En contraparte el Cr aumenta hasta obtener el 100%, lo que indica una miscibilidad total del cobalto en la estructura del cromo para las últimas tres composiciones. Mientras que la fase  $\text{CrCo-}\sigma$  desaparece cuando se utiliza una concentración de 70% de cromo.

Finalmente de las micrografías se tiene que al disminuir la concentración de cobalto se va dando una disminución del tamaño de partícula, asociando este evento a la fragilidad y al tamaño de partícula del cromo.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue desarrollado con apoyo del proyecto FOMIX-CONACyT HGO, proyecto clave No. 129910, Hidalgo, México. Adicionalmente se agradece el apoyo de Adriana Tejeda Cruz del Instituto de Materiales de la UNAM por su ayuda en la difracción de RX.

## REFERENCIAS

- [1] McHenry, E. Michael, Willard, A. Matthew, Laughlin E. David, Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets, *Progress in Materials Science* 44 (1999), pp. 291-433.
- [2] Grundy, P. J., *Phys. D: Appl. Phys.* 31 (1998) 2975
- [3] Arce-Estrada, E., Lopez-Hirata, V., Et al, Electrocatalytic properties of mechanically alloyed  $\text{Co-20wt\% Ni- 10wt\% Mo}$  and  $\text{Co-70wt\% Ni- 10wt\% Mo}$  alloys powders, *journal of materials science* 38 (2003) 275- 278.



- [4] Ramírez-Luna A., Mazur Zdzislaw, Porcayo-Calderón J., el analisis microestructural en el mantenimiento de turbinas de gas: una herramienta útil para determinar su vida útil, IBEROMET XI, X CONAMET/SAM, 2 al 5 de Noviembre de 2010, Viña del Mar, Chile.
- [5] ASM Handbook, properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials, volume 2, 2000, p.446.
- [6] Ozols Andrés, Aleaciones Ortopédicas, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Septiembre 2003.
- [7] Ozols A., Barreiro M, Forlerer E., Fuentes F. y Sirkin H.R., Spray térmico y nitrurado iónico de aleaciones cobalto cromo para implantes quirúrgicos, Jornadas SAM 2000 IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, Agosto de 2000, 199-206.
- [8] F. Sánchez-De Jesús, A.M. Bolarín-Miró. G. Torres-Villaseñor, C.A. Cortés-Escobedo, J.A. Betancourt-Cantera. Mechanical Alloying of biocompatible Co-28Cr-6Mo alloy. *J. Mater Sci: Mater Med* (2010) DOI 10.1007/s10856-010-4066-9.
- [9] Y.H. Zhao, K. Lu, T. Liu, *J. Non-Cryst. Solids*, 356 (43) (2010) pp. 246-251.
- [10] El-Eskandarany MS. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials, *Noyes Publication*, New York (2001).
- [11] S. Sheibani, S. Heshmati-Manesh, A. Ataie, *J. Alloys Comp.* 495 (2010) pp. 59-62.
- [12] S. Loudi, F.Z. Bentayeb, W. Tebib, J.J. Suñol, A.M. Mercier and J.M. Grenèche Amorphisation of Cr-10Co mixture by mechanical alloying, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 356, Issues 20-22, 1 May 2010, Pages 1052-1056.
- [13] G. J. Fan, M. X. Quan, Z. Q. Hu, Metastable phases formation induced by mechanical alloying, *Journal of Materials Science* 30 (1995), pp. 4847-4851.
- [14] J. C. Crivello et al, Limits of the Mg-Al gamma-phase range by ball milling, *Intermetallics* 15 (2007), 1432- 1437.
- [15] A.M. Bolarin, F. Sánchez-De Jesús, G. Torres-Villaseñor, C.A. Cortés-Escobedo, J.A. Betancourt-Cantera, J.I. Betancourt-Reyes, Amorphization of Co-base alloy by mechanical alloying, *Journal of Non-Crystalline Solids* (2011).
- [16] S. K. Pabi, I. Manna, B. S. Murty, Alloying behavior in nanocrystalline materials during mechanical alloying, *Bull. Mater. Sci*, Vol. 22, No. 3, Mayo 1999, pp. 321-327.
- [17] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, ed. Marcel Dekker, New York, 2004.
- [18] ASM Handbook, alloys Phase Diagrams, volume 3, 1998, p. 635.
- [19] Rietveld HM. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 1969;2:65-71.
- [20] Lutterotti L, Matthies S, Wenk HR. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction. *IUCr Newsletter of the CPD* 1999;21:14-15.
- [21] L.M. Kubalova, V.I. Fadeeva, I.A. Sviridov, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 18 (2008) 360-365.



## MODIFICACIÓN DE LA SUPERFICIE DE DOS TIPOS DE ARCILLAS DE CAOLÍN POR MEDIO DE UN SURFACTANTE CATIÓNICO

F. LEGORRETA GARCÍA\*, E. M. LOZADA ASCENCIO, J. C. FLORES SEGURA, L. E.  
HERNÁNDEZ CRUZ, V.E. REYES CRUZ, M. A. VELOZ RODRÍGUEZ.

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

\*e-mail: felegorreta@hotmail.com

Dos tipos de arcillas caoliníticas, una de la empresa Molinos y Moliendas de Pachuca, y otra de la empresa Ánfora, ambas del estado de Hidalgo (México) fueron adquiridos: caolín beige (C1) y caolín blanco (C2). Éstos fueron caracterizados por difracción de Rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB), índice de blancura, análisis de tamaño de partícula (ATP) y potencial Z (pZ). Las muestras fueron sometidas a un proceso de conminución de tamaño, cribado y dispersado vigorosamente con un el surfactante comercial de CYTEC, durante 30 minutos. Posteriormente las muestras fueron secadas a una temperatura inferior a 40°C. A los caolines procesados se les determinó nuevamente su potencial z. Los resultados demuestran que ambas arcillas presentan una modificación en los datos arrojados del estudio de potencial z, poniendo en evidencia un cambio de la carga superficial, para cada una de las arcillas, debido a los tratamientos aplicados.



## INTRODUCCIÓN

El caolín es un producto de la descomposición de rocas feldespáticas, cuyo componente principal es la caolinita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) es un aluminosilicato hidratado. Las impurezas contenidas en estas arcillas son principalmente hematita, limonita, pirita, magnetita, óxidos de titanio, óxidos de titanio y Fe, etc. según su origen geológico, intemperismo y erosión de donde se encuentre el mineral. Estos minerales aportan un número importante de Mn y Ni, Fe y Ti, los cuales pigmenta a la arcilla [1-2].

El caolín se usa como materia prima en la elaboración de muchos productos de uso cotidiano tales como papel, cerámicas, pinturas, farmacéuticos y cosméticos, entre otros [3]. Las propiedades que requieren los productos finales son la coloración, morfología, tamaño de partícula y comportamiento térmico [4-7].

No obstante, la mayor parte del caolín que se consume en el país es importado desde otros países. Esto se puede ver reflejado en la balanza comercial del caolín mexicano que en el 2009 fue de \$620,983.00 dólares en exportaciones mientras que en importaciones fue de \$48,046,055.00 dólares, demostrando que se compró casi 78 veces el valor del caolín que se exportó [8].

En México, se cuenta con varios yacimientos de caolín ubicados principalmente en los estados de Chihuahua, Guanajuato, Michoacán, Veracruz e Hidalgo [8]. No obstante, el caolín que se produce en estos estados es muy heterogéneo, clasificándose principalmente por su coloración, que va desde blanco hasta beige e incluso rojo. En el estado de Hidalgo, se cuenta con dos empresas en la zona de Pachuca, las cuales comercializan caolines de diferente calidad. Estas dos empresas son: Molinos y Moliendas de Pachuca y la empresa de fabricación de cerámicos Ánfora. No obstante, es necesario realizar una caracterización adecuada de estos caolines a fin de conocer sus propiedades y tener la facultad de predecir su comportamiento y potencialidad en los distintos procesos de fabricación de los productos que se elaboran dentro del estado, así como otras posibles aplicaciones.

Por lo anterior, en el presente trabajo se describen los resultados obtenidos de la caracterización de dos caolines comerciales disponibles en la zona de Pachuca, Hidalgo realizada mediante diversas técnicas fisicoquímicas tales como difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, índice de blancura, análisis de distribución de tamaño de partícula y potencial Z. Los resultados se compararon con un caolín comercial de alta pureza. Con esto se pretende impulsar el estudio de nuevas aplicaciones de estos caolines, así como la implementación de métodos alternativos que ayuden a disminuir las impurezas que contienen y mejorar sus propiedades físicas y químicas.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se estudiaron dos tipos de caolines. Caolín beige (C1) y caolín blanco (C2). Se realizaron observaciones por microscopía electrónica de barrido (MEB) mediante microscopio modelo Jeol JSM 6300. A todas las muestras se les aplicó un análisis



cristalográfico con un difractómetro de rayos X marca Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu  $K\alpha$ .

Otras propiedades físicas fueron caracterizadas utilizando un espectrofotómetro marca Gretag Macbeth, modelo ColorEye® XTS; acoplado con el software para análisis de los datos de reflectancia Color IQC de la misma marca. Las muestras secadas a 120°C se molieron en un mortero de ágata y, posteriormente, se tamizaron a -100 mallas. El análisis de tamaño de

mediante un equipo que trabaja por medio de difracción de rayo laser marca Beckman Coulter, modelo LS13320.

Las mediciones de potencial Z de las muestras se realizó diluyendo en agua desionizada, fijando los valores de pH entre 1 y 11 mediante la adición controlada de  $HNO_3$  y  $NH_4OH$ . Para su análisis se usó un equipo marca Malvern International modelo 3000 Hsa con software incluido.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de los caolines analizados se describen en la figura 1. Todas las muestras presentan un alto contenido de caolinita y cuarzo. Es importante notar como las cantidades de cuarzo en el mineral blanco es importante, lo cual quiere decir que existe una alta contaminación de cuarzo y que la blancura no es precisamente debida a la caolinita si no también al cuarzo. Esto es importante hacerlo notar ya que la mayoría de las ventas se realizan a partir de su coloración y no se realiza ningún tipo de análisis. Las impurezas presentes en el mineral beige C1, también están presentes en la muestra C2 aunque en menor proporción. Una excepción puede ser observada a 30 grados, al distinguir el mineral beige un pico importante de magnetita, combinado con otro de un óxido de Ti y Fe, el cual disminuye considerablemente en el caolín blanco. Podemos entonces contribuir a la coloración beige a la presencia de estos minerales.



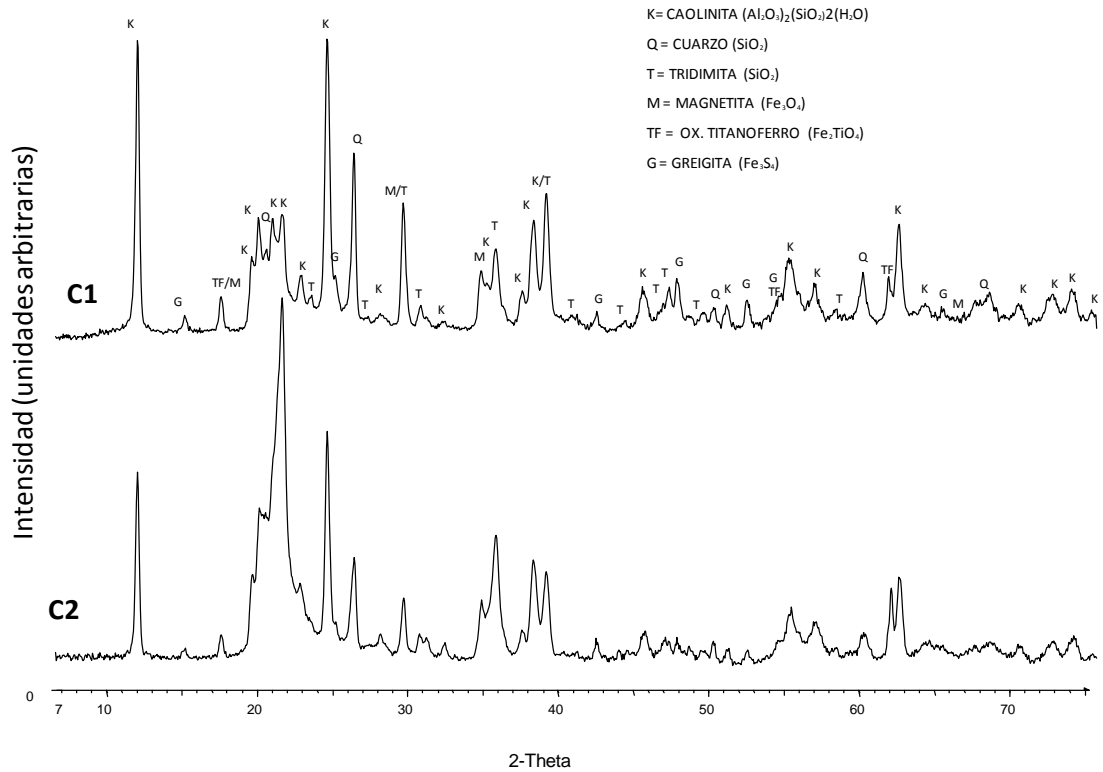


Figura 1. Difractogramas de rayos X de las muestras MGB, MBL, ABL y BK respectivamente (K=Caolinita; Q=Cuarzo; M=Manetita; TF=Óxidos de titanio y Fe; y G=Greigita).

La figura 2 muestra las imágenes de los caolines. Estas fueron obtenidas mediante MEB de baja resolución (bajos aumentos), en las cuales se observan partículas planas en forma de placas, típicas de la caolinita, con un tamaño promedio alrededor de 2  $\mu m$ , lo que se corrobora con los resultados del análisis de tamaño de partícula (no mostrados). No es posible apreciar una forma hexagonal de las partículas debido al corto alcance del equipo. Tampoco es posible distinguir el mineral de cuarzo detectado en el análisis cristalográfico.

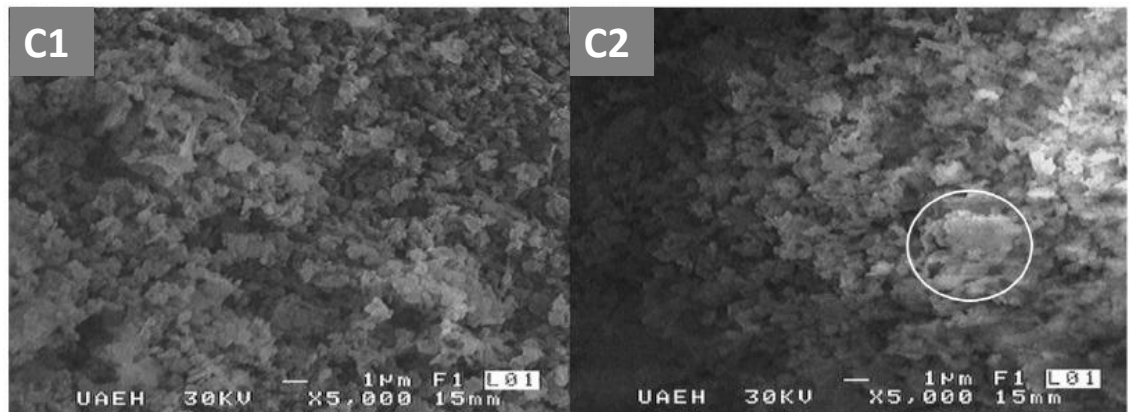


Figura 2. Imágenes de MEB de las muestras de caolín blanco (C1) y caolín beige (C1).



La figura 3 muestra el estudio de potencial Z de los caolines en solución, observándose potenciales negativos en casi toda la escala de pH. Estos resultados son similares a los reportados por Acevedo y col. [10]. Lo anterior pone en evidencia que la superficie caolinítica se encuentra mayoritariamente cargada de forma negativa.

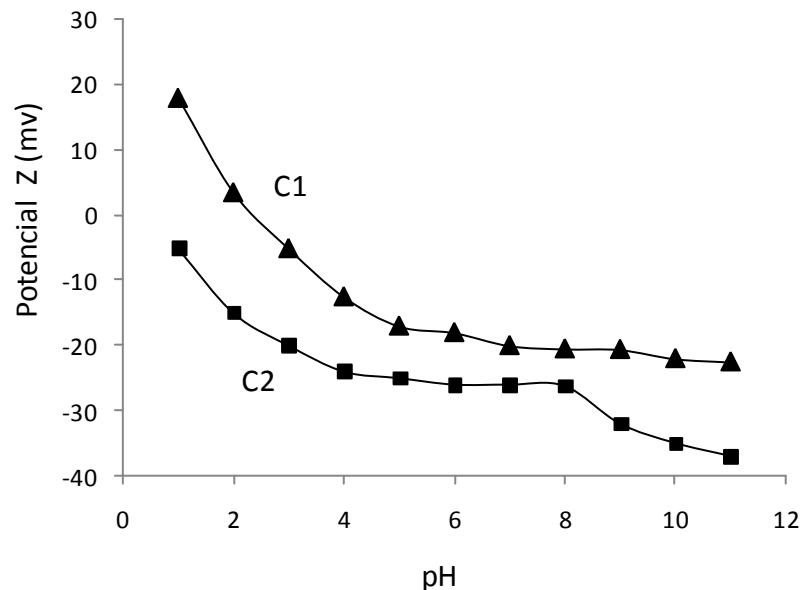


Figura 3. Mediciones del potencial zeta de caolín blanco (C1) y caolín beige (C1).

Por otro lado, atendiendo a que parte de las impurezas contenidas en los caolines están representadas principalmente por óxidos de hierro y titanio, los cuales forman hidroxocomplejos a valores de pH inferiores a 3, y en comparación con un estudio realizado por Pierre y col. [11], sobre la influencia de aditivos de hierro en la dispersión de partículas de caolín a diferentes valores de pH, se sugiere que la formación de estos complejos de hierro y además, titanio modifican la carga neta superficial del mineral debido a las cargas que aportan durante su formación.

Un alto contenido de hierro y titanio en las arcillas de caolín favorecerá a un cambio del punto isoelectrico hacia valores de pH más altos. De esta forma, los resultados de potencial Z, se demuestra que la presencia de impurezas de hierro y titanio ejercen una influencia importante en la alteración de la carga neta superficial, ya que la muestra C1, con mayor contenido de hierro, posee un punto isoelectrico a pH mayor a 2.3, respecto a las otras muestras analizadas. No obstante, a pesar del alto contenido de estas impurezas, los puntos isoelectricos de los caolines aparecen a valores de pH muy ácidos, lo cual es una característica de este mineral [11].



## CONCLUSIONES

Se concluye que la diferencia de la coloración es debida probablemente a las impurezas contenidas en el mineral beige siendo estas principalmente los óxidos de Fe y Ti, encontrados en proporciones muy finas no perceptibles por microscopía electrónica de barrido de baja resolución. Se encontró una morfología laminar de las partículas, sin embargo solo se observan de un contorno irregular. Las impurezas contenidas en el caolín beige modifican la carga superficial. Los coloides de las impurezas forman hidroxicomplejos alterando el punto isoelectrico y la carga superficial la cual se conserva de forma constante a los diferentes valores de pH estudiados.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Hidalgo por los apoyos recibidos mediante el proyecto FOMIX No. 97367.

## REFERENCIAS

1. Galindo, R.: "Pastas y Vidriados en la Fabricación de Pavimentos y Revestimientos Cerámicos", Faenza Editrice Ibérica, S.L., España, pp. 251, (1994).
2. Toro, L., Paponetti, A. M., Passariello, B., "Proceso Per la Rimozione del Ferro da Concentrati di Caolino, Quarzo ed Altri Materiali di Interesse Industriale", Italian Patent, nº 217070 A/90, (1990).
3. Murray, H. H.: "Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview", Applied Clay Science, Vol. 17, pp. 207-221, (2000).
4. Leite, J. Y. P., Veras, M. M., Santos, E. P., Lima, R. F. S., Paulo, J. B. A., Pinheiro, M., "Technological characterization of kaolin tailing from small-scale mining in RN and PB states-Brazil", Minerals Engineering, Vol. 20, pp. 959-961, (2007).
5. Nguyen, L. D., Loridant, S., Launay, H., Pigamo, A., Dubois, J. L., Millet, J. M. M., "Study of new catalysts based on vanadium oxide supported on mesoporous silica for the partial oxidation of methane to formaldehyde: Catalytic properties and reaction mechanism", Journal of Catalysis, vol. 237, pp. 38-48, (2006).
6. 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, (2005).
7. Q. Mohsen y A. El-maghraby, "Characterization and assessment of Saudi clays raw material at different area", Arabian Journal of Chemistry 3, pp 271-277, (2010).
8. Departamento de Estadística Minera. "Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2009". Servicio Geológico Mexicano, pp 208-209, (2010). 9. Restrepo-Baena, O. J., Sancho-Martínez, J. P. "Activación mecánica del caolín como vía para la



fabricación de azul ultramar” Dyna 142, pp. 47-56, (2004). 10. P. Acevedo-Peña, A. Y. Carreño-Contreras, J. F. Macias-Chacón, J. E. Pedraza-Rosas, “Preparación de Suspensiones Acuosas Coloidales Dispersas de Arcillas Montmorilloníticas”, Rev Lat. Met. Mat., 2, pp. 859-868, (2009). 11. Pierre, A. C., Ma, K. “Sedimentation behaviour of kaolinite and montmorillonite

mixed with iron additives, as a function of their zeta potential”. J. Mat. Sci. 32, 2937-2947, (1997).



## RESOLUCIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE COMBINACIÓN DE MODELIZACIÓN MOLECULAR Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X A ÁNGULO RASANTE

Gilgamesh Luis Raya<sup>1</sup>, Màrius Ramírez Cardona<sup>1</sup>, J. Gabriel Luna Bárcenas<sup>2</sup>, Martín A. Hernández Landaverde<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, AACTyM, Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 col. Carboneras, C.P. 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

<sup>2</sup>Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional, Libramiento Norponiente No. 2000, Fracc. Real de Juriquilla, CP 76230, Querétaro, Qro.

160

[gilura6969@hotmail.com](mailto:gilura6969@hotmail.com)

El presente trabajo describe el procedimiento de análisis computacional y de difracción de rayos X en ángulo rasante (GIXRD), cuando se conoce el grupo espacial de una familia de compuestos isomorfos. La conformación molecular se asume a partir del conocimiento de una estructura cristalina (1,18-octadecanodiol, grupo espacial P21/c) previamente determinada mediante difracción de rayos-X de monocristal. Éste trabajo demuestra que, contrario a la creencia tradicional, la información contenida en GIXRD es suficientemente buena para obtener información estructural a nivel cristalino, esto se hace más evidente al irradiar la muestra en polvo, en lugar de las tradicionales películas delgadas que comúnmente se analizan en ésta configuración de difracción de rayos-X. Las estructuras cristalinas de cuatro compuestos de la familia de los  $\alpha,\omega$ -alcanodiolos fueron determinadas, con 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono en la cadena principal, todas con un grupo espacial P21/c y  $Z = 2$ , mediante la combinación del campo de fuerzas COMPASS y el correcto refinamiento estructural mediante el método Rietveld. El procedimiento es aplicable a un amplio rango de familias de compuestos orgánicos gracias a la evolución de los campos de fuerzas y programas computacionales.



## 1. INTRODUCCIÓN

La determinación estructural a partir de difracción de rayos-X con muestra policristalina, es mucho más difícil en comparación con la difracción de rayos X de monocristal, esto es debido a; i) la información contenida en los difractogramas de polvos, es marcadamente menor a la proveniente de monocristales, principalmente por el colapso de la información en tres dimensiones proveniente del monocristal, a una dimensión en difracción por polvos y ii), la información es considerablemente más difícil de extraer, principalmente por el solapamiento de las reflexiones difractadas. En consecuencia, en la bibliografía son reportados un mayor número de estructuras moleculares provenientes de la difracción por monocristal, llegando hoy en día a aproximadamente 300 000 compuestos moleculares citados en la literatura, por unos pocos cientos de ellos resueltos mediante difracción de polvos que no utilizan un modelo cristalino previo.

En la resolución estructural, existen principalmente tres alternativas: 1) Métodos en espacio real, que consisten en el ajuste del patrón experimental con el calculado, moviendo las moléculas o fragmentos dentro de la celda<sup>1-12</sup>. En ésta aproximación se debe conocer (aproximadamente) los parámetros de la celda unidad. 2) Determinación de las intensidades de reflexiones integradas y la aplicación de métodos similares a los usados en análisis de difracción de rayos-X de monocristal, por ejemplo, métodos directos<sup>13-15</sup>, métodos de Patterson<sup>16, 17</sup> ó métodos de máxima entropía. Ésta aproximación requiere datos precisos y de alta resolución. 3) Predicción de estructuras cristalinas mediante optimización global de la energía de red<sup>18-20</sup>. La mayoría de las veces, muchas de las estructuras se encuentran en el rango de energía por encima del mínimo global. Para determinar cual de las estructuras predichas corresponde a la muestra actual, es necesario comparar los difractogramas de cada una de las estructuras de menor energía con el difractograma experimental. Ésta metodología, funciona muy para difractogramas de baja calidad no indexados. En años recientes se han llevado a cabo la determinación de estructuras cristalinas con difractogramas de polvos no indexados que presentan ensanchamiento de picos y que en algunos casos sólo contienen 12 reflexiones<sup>21-27</sup>.

El notorio incremento de la capacidad computacional, continuamente extiende las posibilidades de modelado molecular, así como avances en teorías, tecnologías de modelado para el procesamiento de compuestos orgánicos, compuestos farmacéuticos y polimorfos cristalinos, el desarrollo de programas computacionales amigables para el usuario, ha incrementado la demanda por parte de la industria y la investigación de soluciones para el modelado molecular que permitan combinar datos experimentales con metodologías computacionales. Una de las metas a las que los investigadores pretenden llegar, es a la predicción del posible arreglo del empaque cristalino y la energía de red cristalina (lattice energy) a partir de nada más que la fórmula molecular<sup>18,28</sup>. La predicción de estructuras cristalinas para compuestos particulares, generalmente produce cientos de estructuras validas<sup>29</sup>, cada una de ellas con sus



características energías y densidades, por lo que se debería escoger el adecuado campo de fuerzas con el que se puedan aproximar las estructuras y energías de red calculadas, con la correspondiente precisión de la estructura cristalina, esto se basa únicamente en la exacta descripción de la energía, aún así no se asegura la correcta aproximación a la estructura cristalina real.

En difracción de polvos la determinación estructural consiste de tres etapas. La primera, el patrón de difracción es indexado para determinar los parámetros de la celda unidad y el posible sistema cristalino, la segunda, técnicas de optimización global como Monte Carlo<sup>30</sup>, Templado Simulado<sup>31</sup>, Templado Paralelo<sup>32</sup> ó Algoritmos Genético<sup>33</sup>, son usados para encontrar la óptima estructura que concuerde con el patrón de difracción, que es usado como modelo de partida para la tercera etapa, el refinamiento Rietveld<sup>34,35</sup>.

El presente trabajo aplica la combinación de datos experimentales y teóricos para determinar estructuras cristalinas de compuestos orgánicos a partir de difracción de rayos X incorporando el aditamento de ángulo rasante, con el que se obtiene información a tiempos de adquisición cortos y que resultan ser suficientemente buenos para la resolución estructural, demostrando que contrariamente a la creencia general, la información contenida en GIXRD es apta para la obtención de información estructural<sup>36</sup>, sobre todo cuando el análisis se lleva a cabo en muestra polvo y no en la forma tradicional de películas sobre un sustrato.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

**Materiales.** Sustancias Químicas: 1,10-decanodiol (98%), 1,12-dodecanodiol (99%), 1,14-tetradecanodiol ( $\leq 98\%$ ) 1,16-hexadecanodiol ( $\leq 98\%$ ), fueron adquiridos de la compañía Sigma-Aldrich y usados sin previa purificación.

**Análisis de difracción de rayos-X de polvos.** Los análisis de difracción de rayos-X fueron llevados a cabo en un difractómetro Rigaku Ultima IV, incorporando el aditamento de difracción a ángulo rasante, operando a un voltaje de 40kV y una corriente de 30mA (radiación Cu  $K\alpha_{1,2}$ ,  $\lambda_{\alpha 1} = 1.5406$ ,  $\lambda_{\alpha 2} = 1.5443$  Å) a un ángulo de incidencia de  $5^\circ$ , Slit de divergencia de 1mm, Slit de Soller de  $0.5^\circ$  y el Slit de recepción fué operado en modo abierto. El portamuestras utilizado fué de cobre y se llenó con muestra en polvo (300 mg), el tamaño de paso se ajustó a  $0.02^\circ$  en el rango  $2\theta$  de  $2-80^\circ$  con un tiempo de conteo total de 40 min por muestra, el haz monocromático incidente se obtuvo mediante un monocromador curvo de grafito.

**Determinación de estructuras cristalinas:** La determinación de la posición de las reflexiones se llevó a cabo manualmente mediante la plataforma de modelado PC con el software Materials Studio<sup>37</sup>. Las soluciones de parámetros de celda y grupos espaciales fueron obtenidas mediante el uso de Dicvol91<sup>38</sup>, el cual está disponible en el módulo Powder Indexing de Materials Studio<sup>37</sup>. Los parámetros de celda y grupos espaciales que mejor ajustaban a los patrones de difracción, fueron refinados mediante el procedimiento Pawley<sup>39</sup> de ajuste de perfil, en un rango de  $2-50^\circ$ . Mediante el ajuste



de perfil Pawley, se obtuvieron los parámetros refinados de celda, de función de perfil (FWHM), el background y el desplazamiento del punto zero.

Tabla 1. Datos cristalográficos determinados a temperatura ambiente para los alcanodiolos terminales con 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono, medidos mediante GIXRD y comparados con los datos de monocristal del 1,18-octadecanodiol.

Diol	$R_{wp}(\%)$	$T(K)$	Grupo Espacial	Z	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\beta(\text{Å})$
$C_{10}H_{22}O_2$	3.63	298	$P21/c$	2	4.956(1)	5.1848(7)	21.2483(3)	96.6944(2)
$C_{12}H_{26}O_2$	3.42	298	$P21/c$	2	4.9665(2)	5.1895(1)	24.5087(2)	90.7522(9)
$C_{14}H_{30}O_2$	4.12	298	$P21/c$	2	5.0171(1)	5.2675(2)	28.3107(5)	96.2264(3)
$C_{16}H_{34}O_2$	3.86	298	$P21/c$	2	4.3227(4)	5.207(2)	31.7867(3)	91.710(4)
* $C_{18}H_{38}O_2$	-	298	$P21/c$	2	4.998(3)	5.220(1)	34.8530(2)	92.040(2)

\*Estructura cristalina obtenida mediante difracción de rayos-X de monocristal.

Para la solución estructural, se tomó como modelo de partida la estructura de monocristal del 1,18-octadecanodiol previamente reportada<sup>40</sup> y se ajustaron los parámetros de celda del cristal a los obtenidos mediante el refinamiento Pawley, de igual forma el número de átomos de la molécula se ajustan al tamaño de la estructura en cuestión, los grupos hidroxilo se introducen con argumentos geométricos aproximados a la estructura de partida. La optimización global de la energía de red se llevó a cabo con el uso del campo de fuerzas COMPASS<sup>41</sup> por el método Steepest Descent, variando la posición y orientación de las moléculas, así como los ángulos de torsión intermoleculares, los parámetros de red fueron restringidos en orden de obtener valores razonables de ángulos, distancias y ángulos de torsión para los diferentes enlaces.

**Refinamiento Rietveld.** Una vez que se minimizó la energía de la estructura, el refinamiento Rietveld se llevó a cabo mediante el modulo Powder Refinement del software Materials Studio<sup>37</sup>. En primer lugar, la molécula se ajustó como sólido rígido permitiendo la libre rotación del grupo C-O-H, los siete grados de libertad refinados incluyen: tres traslacionales, tres rotacionales y el ángulo formado por el grupo C-O-H, además de los parámetros previamente calculados en el refinamiento Pawley.

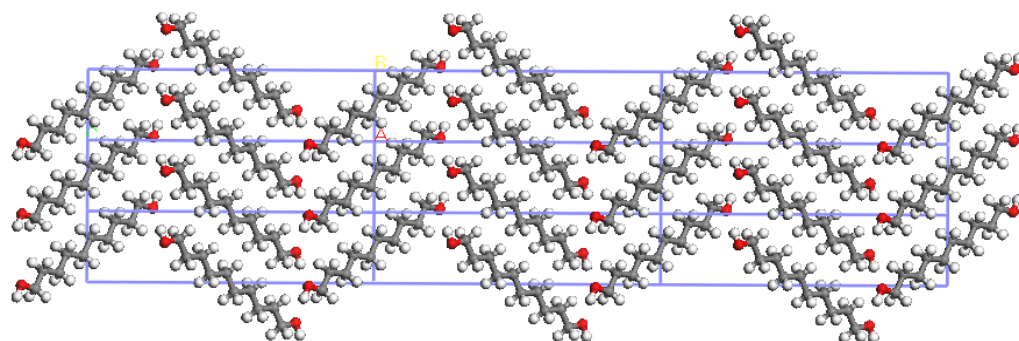


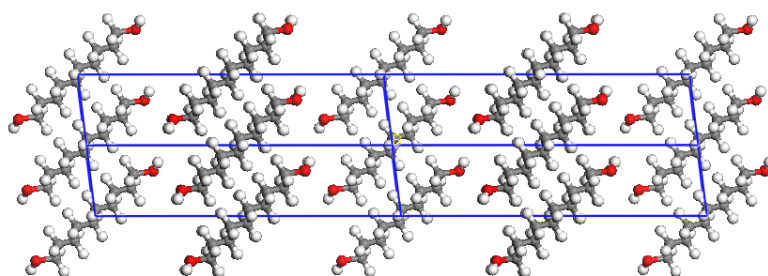
Figura 1. Representación de nueve celdas en el plano  $ca$  del empaque cristalino del  $C_{10}H_{22}O_2$ , en el que se visualiza la estructura tipo *Herringbone*.





### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Los parámetros de celda y los grupos espaciales de los cuatro dioles terminales analizados, son mostrados en la tabla 1, en conjunto con los valores de monocristal determinados para el 1,18-octadecanodiol. Los factores de bondad de ajuste  $R_{wp}$  posteriores al refinamiento Rietveld también son mostrados.



164

Figura 2. Vista esquemática en cuatro celdas del plano  $bc$  de la estructura del  $C_{10}H_{22}O_2$ , en donde es posible observar la alternancia de los grupos hidroxilo.

Como era de esperarse, el eje  $c$  aumenta conforme lo hace la longitud de cadena, el eje  $b$  permanece ligeramente constante, mientras que en el eje  $a$  hay una variación considerable. Los alcanodios terminales son monoclinicos con grupo espacial  $P21/c$  con  $Z=2$ . Las moléculas adoptan una conformación *all-trans*, éstas moléculas son entrelazadas mediante interacciones de puentes de hidrógeno  $O-H \cdots H$ , las cuales generan a su vez, un arreglo tipo *Herringbone* paralelo al plano cristalográfico  $ca$  (Figura 1). Las estructuras muestran una alternancia de los grupos hidroxilos, visible en la figura 2 a lo largo del plano  $bc$  para el alcanodiol terminal  $C_{10}H_{22}O_2$ . El ajuste final de Rietveld en ésta estructura se muestra en la figura 3.

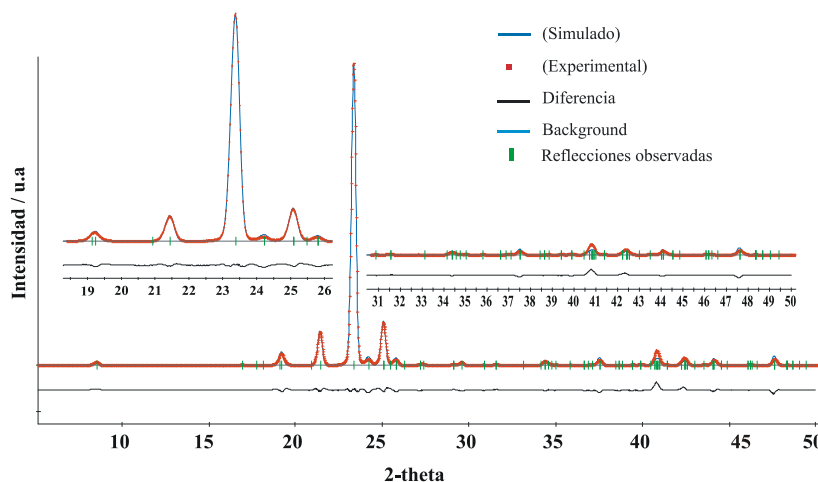


Figura 3. Superposición de los patrones experimental y calculado del refinamiento Rietveld obtenidos para la estructura cristalina del 1,10-decanodiol con celda monoclinica y simetría espacial  $P21/c$ . La curva de diferencia (abajo línea negra) y las reflexiones de Bragg (Barras verticales) también son visibles.



La mayoría de las interacciones involucradas en el arreglo de las moléculas dentro del cristal son de tipo van der Waals, relacionadas a la cohesión de las cadenas hidrocarbonadas, así como interacciones electrostáticas, relacionadas a la energía de los enlaces por puentes de hidrógeno. Los resultados finales del análisis mediante el campo de fuerzas COMPASS<sup>41</sup> son representados en la figura 4, en la cual se muestra la evolución de la energía total a medida que aumenta la longitud de cadena, lo que genera una línea recta que ajusta bien para todos los datos, independientemente del tipo de cristales utilizados para la determinación estructural (polvos cristalinos ó monocristal).

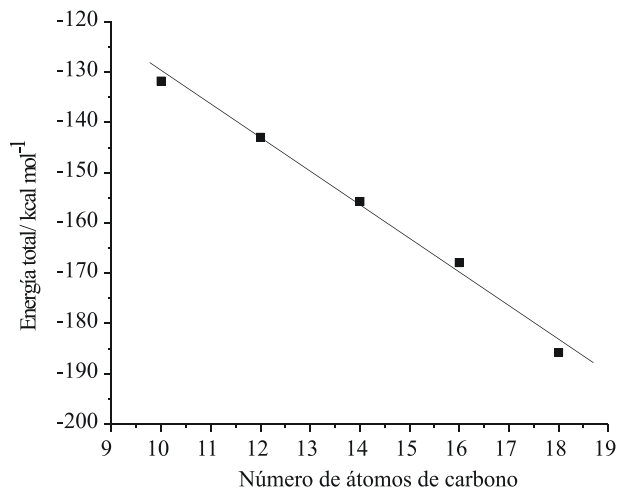


Figura 4. Energías totales de las estructuras determinadas mediante difracción de rayos-X a ángulo rasante de alcanodíoles terminales incluyendo la estructura del C<sub>18</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> determinada en difracción de rayos-X de monocristal.

La línea recta (Figura 4) nos confirma la similitud del arreglo molecular de las estructuras determinadas, con el arreglo presente en la estructura de monocristal del 1,18-octadecanodiol. Los valores con tendencia lineal son consistentes con el empaque y la alternancia de los grupos hidroxilo, así como de las distancias de puentes de hidrógeno ( $1.81 \pm 0.3 \text{ \AA}$ ). De igual forma, la tendencia en los valores de las contribuciones de van der Waals a la energía total, incrementan linealmente conforme lo hace la cadena carbonada de los alcanodíoles terminales, mientras que las energías de enlaces de hidrógeno (H bond energy) son similares en éstos compuestos ( $\sim 7.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ ), lo que concuerda con datos calculados para alcanodíoles terminales de cadena corta (2-10 átomos de carbono) reportados previamente<sup>42</sup>.

#### 4. CONCLUSIONES

Las estructuras cristalinas de los alcanodíoles terminales con 10, 12, 14 y 16 átomos de carbono fueron determinadas a partir de datos de difracción de rayos-X a ángulo rasante (GIXRD) mediante cálculos de minimización energética a través de campos de fuerzas y el subsecuente refinamiento Rietveld. La combinación de datos experimentales y teóricos, permitió la obtención de información detallada del empaque



molecular de los alcanodiolos terminales estudiados. Los resultados de esos diferentes métodos son consistentes, mostrando la conformación molecular y el arreglo tipo *Herringbone* presente en los alcanodiolos terminales con número de átomos par en la cadena principal. El arreglo de las estructuras cristalinas es determinado por el balance de interacciones de tipo van der Waals atribuidas a la parte no polar de las moléculas y por las interacciones electrostáticas pertenecientes a la parte polar de los compuestos. Las energías de enlaces de hidrógeno son consistentes y concuerdan con los datos reportados por Boese y colaboradores en el estudio realizado sobre alcanodiolos terminales de cadena corta, mientras que las energías totales siguen una tendencia lineal al aumentar el tamaño de la cadena carbonada, incluso con la energía calculada para el monocristal del 1,18-octadecanodiol.

Los resultados obtenidos, validan la técnica de difracción de rayos-X a ángulo rasante, la combinación entre minimización energética y refinamiento Rietveld mediante sólidos rígidos, demuestra que ésta aproximación provee una buena alternativa para la determinación estructural de compuestos orgánicos. Hoy en día, existen estructuras de compuestos orgánicos con gran interés, que no pueden ser resueltas mediante difracción de rayos-X de monocristal, debido a la complejidad en el crecimiento cristalino. En éste ámbito, estamos convencidos que en los próximos años, las estructuras de una gran cantidad de compuestos orgánicos serán resueltas mediante la combinación de cálculos teóricos y difracción de rayos-X con muestra policristalina.

## 5. REFERENCIAS

1. Engel, G. E.; Wilke, S.; König, O.; Harris, K. M. D.; Leusen, F. J. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 1169-1179.
2. Harris, K. D. M.; Tremayne, M. *Chem. Mater.* **1996**, 8, 2554.
3. Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M. *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1674
4. Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Kariuki, B. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, 40, 1626.
5. Hammond, R. B.; Roberts, K. J.; Docherty, R.; Edmondson, M.; Gairns, R. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 1527.
6. Tremayne, M.; Kariuki, B. M.; Harris, K. D. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1996**, 29, 211.
7. Andreev, Yu. G.; Lightfoot, P.; Bruce, P. G. *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 294.
8. Chernyshev, V. V.; Schenk, H. *Z. Kristallogr.* **1998**, 213, 1.
9. David, W. I. F.; Shankland, K.; Shankland, N. *Chem. Commun.* **1998**, 931.
10. Kariuki, B. M.; Calcagno, P.; Harris, K. D. M.; Philp, D.; Johnston, R. L. *Angew. Chem.* **1999**, 111, 860
11. Kariuki, B. M.; Calcagno, P.; Harris, K. D. M.; Philp, D.; Johnston, R. L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 831.
12. Dinnebier, R. E.; Sieger, P.; Nar, H.; Shankland, K.; David, W. I. F. *J. Pharm. Sci.* **2000**, 89, 1465.
13. Cascarano, G.; Favia, L.; Giacobozzo, C. *J. Appl. Crystallogr.* **1992**, 25, 310.



14. Altomare, A.; Burla, M. C.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; Giacobuzzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A. C. G.; Polidori, G.; Rizzi, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 339.
15. Chan, F. C.; Anwar, J.; Cernik, R.; Barnes, P.; Wilson, R. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 436.
16. Wagner, K.; Hirschler, J.; Egert, E. *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 565.
17. Lasocha, W.; Czapkiewicz, J.; Milart, P.; Schenk, H. *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 291.
18. J. P. M. Lommerse, W. D. S. Motherwell, H. L. Ammon, J. D. Dunitz, A. Gavezzotti, D. W. M. Hofmann, F. J. J. Leusen, W. T. M. Mooij, S. L. Price, B. Schweizer, M. U. Schmidt, B. P. van Eijck, P. Verwer and D. E. Williams, *Acta Crystallogr.*, **2000**, B56, 697-714.
19. Motherwell, W. D. S.; Ammon, H. L.; Dunitz, J. D.; Dzyabchenko, A.; Erk, P.; Gavezzotti, A.; Hofmann, D. W. M.; Leusen, F. J. J.; Lommerse, J. P. M.; Mooij, W. T. M.; Price, S. L.; Scheraga, H.; Schweizer, B.; Schmidt, M. U.; van Eijck, B. P.; Verwer, P.; Williams, D. E. *Acta Crystallogr.*, Sect. B **2002**, 58, 647.
20. Day, G. M.; Motherwell, W. D. S.; Ammon, H. L.; Boerrigter, S. X. M.; Della Valle, R. G.; Venuti, E.; Dzyabchenko, A.; Dunitz, J. D.; Schweizer, B.; van Eijck, B. P.; Erk, P.; Facelli, J. C.; Bazterra, V. E.; Ferraro, M. B.; Hofmann, D. W. M.; Leusen, F. J. J.; Liang, C.; Pantelides, C. C.; Karamertzanis, P. G.; Price, S. L.; Lewis, T. C.; Nowell, H.; Torrisi, A.; Scheraga, H. A.; Arnautova, Y. A.; Schmidt, M. U.; Verwer, P. *Acta Crystallogr.*, Sect. B **2005**, 61, 511.
21. Schmidt, M. U.; Ermrich, M.; Dinnebier, R. E. *Acta Crystallogr.*, Sect. B **2005**, 61, 37.
22. Schmidt, M. U.; Dinnebier, R. E. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 178.
23. Schmidt, M. U. *In Crystal Engineering: From Molecules and Crystals to Materials*; Braga, D., Grepioni, F., Orpen, A. G., Eds. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1999; pp 331- 348.
24. Schmidt, M. U.; Ermrich, M.; Dinnebier, R. E. *Acta Crystallogr.* Sect. B **2005**, 61, 37.
25. Schmidt, M. U.; Hofmann, D. W. M.; Buchsbaum, C.; Metz, H. J. *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1335;
26. Schmidt, M. U.; Hofmann, D. W. M.; Buchsbaum, C.; Metz, H. J. *Angew. Chem.*, Int. Ed. **2006**, 45, 1313.
27. Schmidt, M. U.; Dinnebier, R. E.; Kalkhof H.; *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 9722-9732.
28. Michael S., Áke C. R. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 2899-2912.
29. Cross W. I., Blagden N., Davey R. J., Pritchard R. G., Neumann M. A., Roberts R. J., and Rowe R. C., *Cryst. Growth Des.* 2003 3(2), 151.
30. Harris, K. D. M.; Tremayne, M.; Lightfoot, P.; Bruce, P. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3543-3547.
31. S. Kirkpatrick and C. D. Gelatt, Jr. and M. P. Vecchi, *Science*, **1983**, 220, 671.
32. M. Falcioni and M. W. Deem. *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 1754-1766
33. Harris, K. D. M.; Johnston, R. L.; Kariuki, B. K. *Acta Crystallogr.* **1998**, A54, 632-645.
34. Rietveld, H. M. *Acta Crystallogr.* **1967**, 22, 151.
35. Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
36. Yuan Q.; Mannsfeld S. C. B.; Tang M. L.; Toney M. F.; Lüning J.; Bao Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 3502-3508.



37. Materials Studio Modeling 4.2 Información disponible en <http://accelrys.com/products/materials-studio>.
38. Boultif, A. and Louër, D., *J. Appl. Cryst.*, **1991**, 24, 987-993,.
39. Pawley, G.S. *J. Appl. Cryst.* **1981**, 14, 357.
40. Nakamura N., Uno K., Ogawa, Y. *Acta Crystallogr.* **2001**, C57, 585-586.
41. H. Sun, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7338-7364.
42. Thalladi V. R., Boese R., Weiss H. C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 39, 5, 918-922.



## **SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS CON AGENTES QUELANTES EN LA PERIFERIA CON POTENCIAL APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS.**

Aguillón García José Carlos<sup>1</sup>, Abreu Corona Arturo<sup>1</sup>, Flores Segura Juan Carlos<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidad politécnica de Pachuca

<sup>2</sup>Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

169

La aparición de los dendrímeros como nueva clase de compuestos en la química macromolecular, que se producen por varias moléculas pequeñas denominadas monómeros con características estructurales específicas y sus propiedades han abierto un nuevo campo de investigación con un enorme potencial; llamando la atención de numerosos investigadores tanto en investigación básica como aplicada. Las primeras obtenciones de estos compuestos fueron desarrolladas a mediados de los años 80's. Con el desarrollo y evolución del método de síntesis de los dendrímeros permite un alto control de ramas y la obtención de materiales monodispersos, es decir, con todas las moléculas del mismo peso molecular, estructura y dimensiones, estas características son las que los hacen diferentes de las llamadas moléculas hiperramificadas o de los polímeros convencionales. La presencia de un gran número de grupo funcionales terminales en los dendrímeros, son responsables de sus propiedades, alta solubilidad, miscibilidad y reactividad. La solubilidad se encuentra fuertemente influenciada por la naturaleza de los grupos de la superficie. Los dendrímeros con grupos terminales hidrofílicos son solubles en solventes polares, mientras que los dendrímeros que tienen grupos hidrofóbicos son solubles en solventes no polares. Observando las características y propiedades de los dendrímeros para atrapar o encapsular iones metálicos, se ha planteado la posibilidad de utilizarlos en la remediación de agua para extraer metales pesados, ayudándonos a mejorar la calidad de agua. Basándonos en las características fisicoquímicas en el uso de dendrímeros con agentes quelantes tendrán una buena efectividad en la remoción de metales pesados, será una buena e innovadora técnica de remediación.



## INTRODUCCIÓN.

La contaminación es uno de los principales problemas que enfrentan los acuíferos en México. Si bien es cierto que las aguas subterráneas suelen ser más difíciles de contaminar que las superficiales, cuando esta contaminación se produce, es más costosa y difícil de eliminar. Sucede así porque las aguas del subsuelo tienen un ritmo de renovación muy lento. Se calcula que mientras el tiempo medio de permanencia del agua en los ríos es de días, en un acuífero es de cientos de años, lo que hace muy difícil su saneamiento. En muchas ocasiones, la situación se agrava por el reconocimiento tardío de que está deteriorando el acuífero, ya que como el agua subterránea no se ve, el problema puede tardar en hacerse evidente.

170

En México los problemas de calidad del agua son severos y tienen un fuerte rezago en su atención comparados con los relativos a la cantidad y a la provisión de servicios a la población. El monitoreo de la calidad del agua es un proceso que debe ser eficaz, regulado y actualizado. De la misma manera, la evaluación de la calidad del agua es indispensable para poder orientar esfuerzos que favorezcan su reutilización. Los recursos hídricos del país están enfrentados a graves problemas de contaminación, la calidad del agua está por debajo de los límites permisibles para la salud humana, tanto las aguas superficiales como las subterráneas, se utilizan como cuerpos receptores de cargas contaminantes.<sup>1</sup>

La aparición de los dendrímeros como nueva clase de compuestos en la química macromolecular, que se producen por varias moléculas pequeñas denominadas monómeros con características estructurales específicas y sus propiedades han abierto un nuevo campo de investigación con un enorme potencial; llamando la atención de numerosos investigadores tanto en investigación básica como aplicada. .<sup>2</sup>

Los dendrímeros son polímeros altamente ramificados con unos pocos nanómetros de dimensión, globulares, con periferia multivalente, en la cual todas sus cadenas emergen radialmente desde un punto focal central o núcleo, con un patrón regular de ramificación. Son sintetizados por transformación orgánica repetitiva, y como resultado, la mayoría son mono dispersos .<sup>3</sup>

La construcción de este tipo de materiales mono dispersos se lleva a cabo etapa por etapa mediante una secuencia de reacciones, dando origen a un incremento en el número de unidades repetidas y grupos con funciones terminales. Para esto se cuenta con dos tipos de métodos de construcción, el método convergente y el método divergente.<sup>4</sup>



## MÉTODOS DE SÍNTESIS

### Método divergente.

Este método consiste en hacer crecer el dendrímeros partiendo de su núcleo hacia el exterior generación por generación, o capa por capa. La primera generación del dendrímeros es formada por la unión de unidades ramificadas al núcleo del dendrímeros, para la formación de la segunda generación, los grupos reactivos de la superficie de la primera generación se hacen reaccionar con otras unidades ramificadas. Esta reacción es totalmente controlada, debido a que los grupos terminales de las unidades de ramificación poseen baja reactividad, en un paso posterior mediante la activación de estos grupos, se puede continuar con las reacciones para formar otra generación, este proceso es repetido hasta que se obtiene el grado de ramificación deseado. (Figura 1) <sup>5</sup>

171

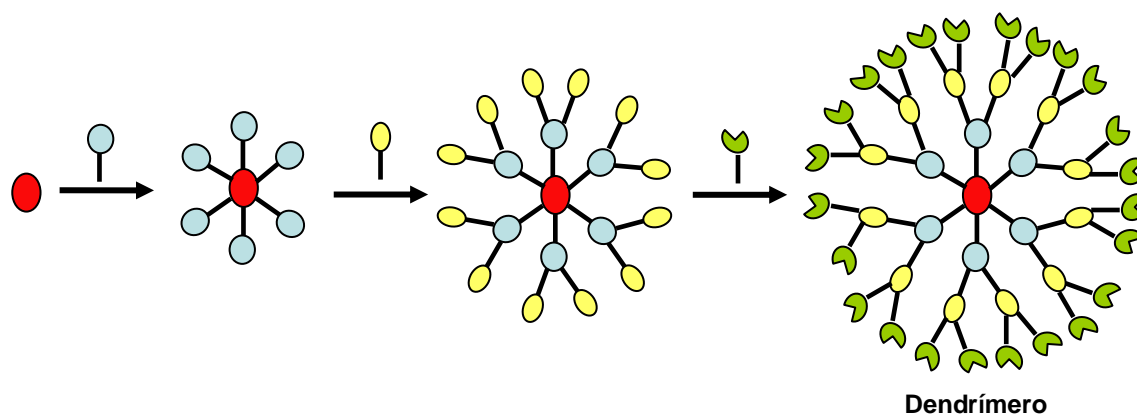
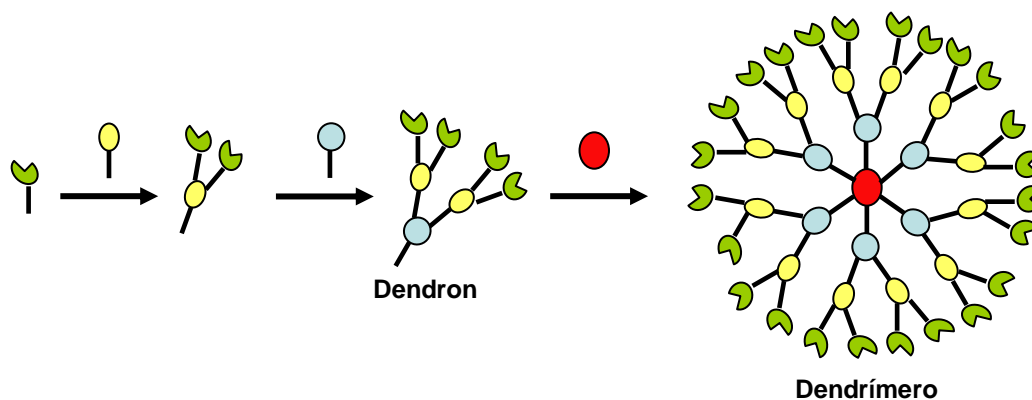


Figura 1. Método divergente.

### Método convergente.

Este método fue desarrollado por Fréchet y Hawker, en 1990, como una respuesta a las debilidades de la síntesis divergente. La síntesis inicia en la superficie o en la última generación del dendrímeros, es decir, se construyen unidades de ramificación hasta formar dendrones de bajo peso molecular adecuados, los cuales son macromoléculas ramificadas que pueden tener un número variado de generaciones; estas moléculas se hacen reaccionar con un núcleo o molécula central par formar el dendrímeros. (Figura 2) <sup>5</sup>





**Figura 3. Método convergente**

**Propiedades físico-químicas**

Las estructuras dendriméricas, poseen tres partes generales. Una superficie multivalente, con un gran número de funcionalidades, puede actuar como barrera protectora del ambiente exterior. Posee un microambiente, el cuál está protegido del entorno de la superficie. El núcleo, a medida que aumenta las generaciones, aumenta la protección del núcleo sobre el medio externo. El interior del dendrímoros puede tener propiedades diferentes a las capas más superficiales. Por ejemplo se han construido dendrímoros solubles en agua con un interior apolar, para llevar drogas hidrofóbicas por la corriente sanguínea <sup>6</sup>. La estructura molecular de los dendrímoros presenta algunas mejoras significativas en propiedades físicas y químicas en comparación a los polímeros lineales tradicionales. (Tabla 1) <sup>7</sup>

Característica	Lineal	Dendrímoros
Forma	bobina al azar	esférico
Viscosidad	alto	bajo
Solubilidad	bajo	alto
Cristalinidad	alto	amorfo
Reactividad	bajo	alto
Compatibilidad	bajo	alto
Compresibilidad	alto	bajo
Control estructural	bajo	muy alto

**Tabla 1. Comparación de compuestos lineales entre dendrímoros.**



## ESTRUCTURA

- i. **Núcleo o punto focal**, donde se originan sucesivamente las capas de las unidades monoméricas o dendrones.
- ii. **Capas o generaciones**, que son creadas por las unidades de repetición, construidas de manera ramificada, generalmente son flexibles.
- iii. **Nivel externo**, contiene a los grupos terminales, los cuales pueden ser un número muy variado de funciones.

Es importante mencionar que las cavidades presentes en el dendrimeros pueden albergar a diferentes especies químicas. (Figura 1) <sup>8</sup>

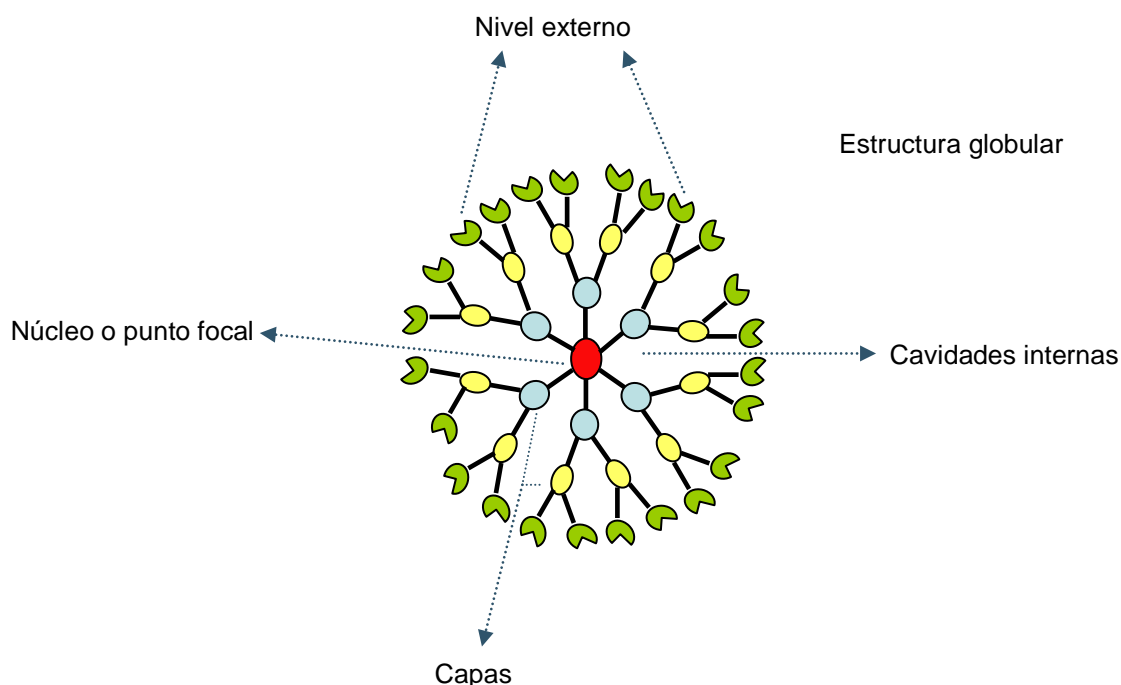


Figura 4. Estructura de un dendrimeros.

### OBJETIVO GENERAL.

Sintetizar y caracterizar dendrimeros con agentes quelantes en la periferia con potencial aplicación en la remoción de metales pesados.

### OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar y caracterización de dendrones para la formación de dendrimeros.
- Sintetizar y caracterizar dendrimeros con agentes quelantes en la periferia.



## REACTIVOS.

Los reactivos y disolventes utilizados durante el desarrollo de este trabajo se describen a continuación:

## INSTRUMENTACIÓN.

Para la obtención de los dendrímeros funcionalizados en la periferia se requirió de varios compuestos intermediarios (4-hidroxiacetofenona, Paraformaldehído, ligante bidentado), tales compuestos fueron caracterizados mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , Cu (II), Ni (II), Pb (II), Zn (II) y Fe (III), utilizando solventes como cloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ) y dimetil sulfóxido ( $\text{DMSO-d}_6$ ) ambos deuterados, agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ), los valores de los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) se presentan en partes por millón (ppm), mientras que para  $^1\text{H}$  las constantes de acoplamiento (J) que describe constantes de acoplamiento, se presentan en Hertz (Hz), clasificando estas señales como: s=simples, sa=simples ancha, d=doble, t=triple, y m=múltiple.

## SÍNTESIS DE DENDRÍMEROS FUNCIONALIZADOS.

Para la técnica aplicada de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  requiere de enumerar los elementos para poder asignar las señales, dicha numeración es continua a través de cada compuesto.

### Reacción de adición Mannich.

El compuesto **1** se preparo a partir de 5 g (36.7 mmol) de 4-hidroxiacetofenona y 6.94 g, (36.7 mmol) de ligante adicionando también 1.1 g, (36.6 mmol) de Paraformaldehído en una solución de 60/ml de Acetonitrilo grado reactivo y 30/ml de Agua. La reacción se siguió después de 24 horas a reflujo después por cromatografía de placa fina, una vez concluida la reacción se llevo a cabo un lavado, adicionando cloroformo y agua, a mezcla paso por sulfato de sodio para eliminar el agua, la solución se concentro a presión reducida en un rotavapor, obteniendo un aceite incoloro.

### Reacción de protección del fenol.

La reacción se preparo a partir de 2 g (3.77 mmol) de compuesto **1** y 0.3051ml (0.2984g, 3.77mmol) de piridina y 0.2628ml (0.2905g, 3.77mmol) de cloruro de



acetilo, en una solución de 60ml de Acetonitrilo grado reactivo y 30/ml de Agua. La reacción se siguió después de 24 horas a reflujo después por cromatografía de placa fina, una vez concluida la reacción se llevo a cabo un lavado, adicionando cloroformo y agua, a mezcla paso por sulfato de sodio para eliminar el agua, la solución se concentro a presión reducida en un rota vapor, obteniendo un aceite amarillento.

### **Reacción de ciclo condensación (trimerización).**

La reacción se preparo a partir de 1.7 g (2.97 mmol) del compuesto anterior y 2.0482/ml (3.0314g, 17.83 mmol) de tetraclorosilano en una relación estequiometria de 6:1 y 60/ml de etanol grado reactivo, La reacción se siguió después de 24 horas a reflujo después se le agrego 50/ml de acido sulfúrico con una concentración de 2 M se dejo nuevamente a reflujo por 24 horas y se estabilizo a un pH de 7 con bicarbonato de sodio, la reacción se siguió por cromatografía de placa fina, una vez concluida la reacción se llevo a cabo un lavado, adicionando cloroformo y agua, a mezcla paso por sulfato de sodio para eliminar el agua, la solución se concentro a presión reducida en un rota vapor, obteniendo un aceite marrón.

175

### **Reacción de Hidrólisis básica**

La reacción se preparo a partir del resultado de lo anterior, se hicieron reaccionar 2.2 g (1.40 mmol) del compuesto anterior y 0.3549 g (8.87 mmol) de hidróxido de sodio en relación estequiometria 1:6, La reacción se siguió después de 24 horas a reflujo después por cromatografía de placa fina, una vez concluida la reacción se llevo a cabo un lavado, adicionando cloroformo y agua, la mezcla se seco con sulfato de sodio, la solución se concentro a presión reducida en un rotavapor, obteniendo un aceite marrón, posteriormente se sometió a una columna de cromatografía soportada en silica extrayendo el compuesto deseado con 300/ml de solución hexano-acetato 9:1 respectivamente, concentrando a presión reducida, para obtener el dendrímeros con agentes quelantes (hexa-dentado)

### **Reacción de complejo metálico**

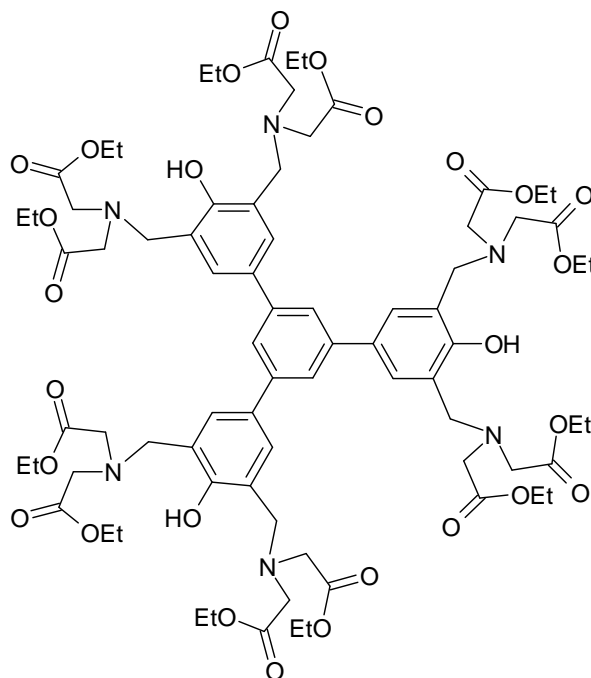
Se hicieron de dos formas diferentes: a temperatura ambiente y en reflujo se utilizaron las sales de . Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ZnCl<sub>2</sub> , CuCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Fe · 9H<sub>2</sub>O, Pb (C<sub>2</sub> H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · 3H<sub>2</sub>O

La reacción se llevo a cabo a partir de 0.08g (5.14x10<sup>-5</sup>mmol) de el dendrímeros con seis ligantes y la sal metálica en relación 1:6, para la reacción se utilizaron sales de 0.0524g (3.07x10<sup>-4</sup>mmol) de Cobre (Cu), 0.0731g (3.08x10<sup>-4</sup>mmol) de cobalto (Co),



0.1243g ( $3.08 \times 10^{-4}$ mmol) de Hierro (Fe), 0.0894g ( $2.9 \times 10^{-4}$ mmol) de Níquel (Ni), 0.1169g ( $3.08 \times 10^{-4}$ mmol) de Plomo (Pb), 0.04g ( $2.9 \times 10^{-4}$ mmol) de Zinc (Zn), al mismo tiempo se pusieron dos reacción mas, esta vez el dendrímeros sintetizados reacciono con las seis sales al mismo tiempo con una relación estequiometria 1:1:1:1:1:1, la reacción se dejo por 24 horas observándose un cambio de color en la reacción y un precipitado en la misma, el sobrenadante se llevo a la centrifuga donde se dejo a 6,000 rpm durante 30 minutos, después el solido se separo y se dejo secar en una estufa para eliminar el posible liquido restante y obtener un solido, con el liquido se procedió a hacer las pruebas de potencial de remoción.

## RESULTADOS



**Imagen 5. Dendrimero con agentes quelantes en la periferia hexadentado.**

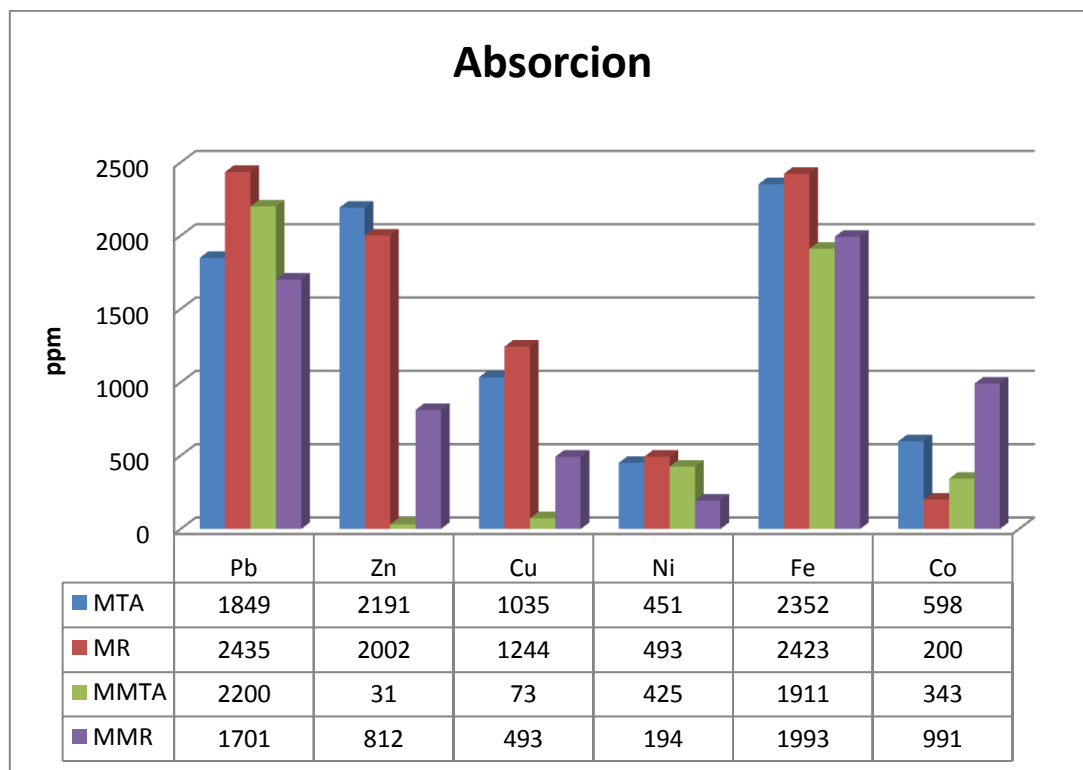
El compuesto se caracterizo mediante resonancia magnética nuclear de ( $^1\text{H}$ ) y de carbono ( $^{13}\text{C}$ ), obteniendo evidencia de la formación del compuesto.

La estructura de este compuesto no muestra impedimento estérico por lo cual favorece la formación de seis quelatos, generando el complejo metálico con un solo metal o varios en la misma reacción.



METODO/ METAL	ADSORCION					
	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Co
CM-T.A	1849 mg/L	2191 mg/L	1035 mg/L	451 mg/L	2352 mg/L	598 mg/L
CM-R	2435 mg/L	2002 mg/L	1244 mg/L	493 mg/L	2423 mg/L	200 mg/L
CMM-T.A	2200 mg/L	31 mg/L	73 mg/L	425 mg/L	1911 mg/L	343 mg/L
CMM-R	1701 mg/L	812 mg/L	493 mg/L	194 mg/L	1993 mg/L	991 mg/L

Tabla 2. Metal adsorbido



Grafica 1. Metal adsorbido

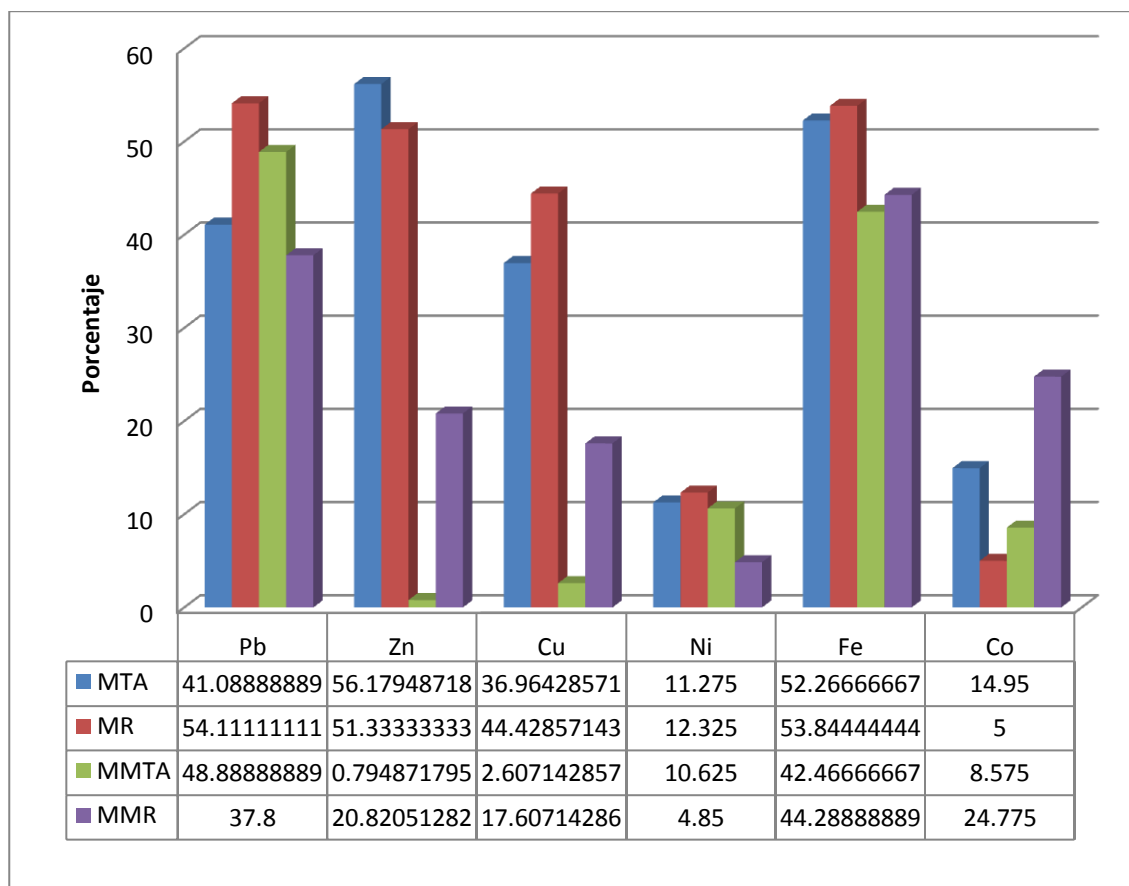
En la tabla 2 y la grafica 1 muestra la cantidad de remoción en mg/l que se obtuvo de cada metal, siendo mayor la remoción en las muestras que se hicieron a temperatura ambiente puesto que la remoción se consiguió en un desde 200 mg/L-2435 mg/L, mientras que por el lado de las muestras a reaccionar en reflujo se obtuvo la remoción desde 598 mg/L-1849 mg/L.

En el caso de las muestras de los complejos multi-metálicos se encontró a las muestras a temperatura ambiente con mayor eficiencia de remoción que va desde un 31 mg/L-2200 mg/L, mientras que para las muestras obtenidas en reflujo la cantidad de remoción fue la siguiente, 194 mg/L-1993 mg/L.



METODO/ METAL	PORCENTAJE DE REMOCION					
	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Co
CM-T.A	41.08 %	56.17 %	36.96 %	11.27 %	52.26 %	14.95 %
CM-R	54.11 %	51.33 %	44.42 %	12.32 %	53.84 %	5.00 %
CMM-T.A	48.88 %	0.79 %	2.60 %	10.62 %	42.46 %	8.57 %
CMM-R	37.80 %	20.82 %	17.60 %	4.85 %	44.28 %	24.77 %

**Tabla 3. Remoción del metal**



**Gráfica 2. Remoción de metal**

La tabla 3 y la gráfica 2 muestra el porcentaje de remoción en las muestra a temperatura ambiente entre un 11-56 % que es mayor a la que presentan las muestras a reflujo que es de un 5-54%, por lo tanto se considera que la temperatura del reflujo disminuye la capacidad de formación del el quelato esperado.

De igual manera en la tabla y gráfica de porcentaje de remoción para las muestras de multi-elemento tiene mayor remoción las muestras a temperatura ambiente dado que estas tienen un porcentaje que va de 0.79-48.88 % mientras las muestras a reflujo otorgan un porcentaje de 4.85-44.28 %.



## CONCLUSIONES

El compuesto a sintetizar se realizo aunque dentro de la muestra se encuentre una mezcla de todas las posibles reacciones, desde uno a los seis ligante que se espera a obtener. Debido a que dentro de la reacción se puede formar completa o no, lo que significa que en la reacción se espera un dendrímeros con seis ligantes en la periferia, pero no siempre se completa la reacción lo que da como resultado la formación de dendrímeros no solo se forman de seis sino cinco, cuatro, tres, dos y hasta un ligante.

## AFRADECIMIENTOS

Agradecemos por el apoyo técnico al Dr. Felipe Legorreta García y al Ing. Juan Carlos Flores Segura.. Al Dr. Arturo Abreu corona por su Confianza Dirección y Asesoría. PROMEP UP-PACH-PTC-29

## BIBLIOGRAFÍA

1. Angélica Enciso, “Revela CNA problemas en abasto nacional de agua”, en la Jornada, 3 de febrero de 2003.
2. G. R. Newkome.; Z. Yao.; G. R. Baker.; V. K. Gupta.; P. S. Russo.; M. J. Saunders.; *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 849.
3. C. J. Hawker.; E. E. Malmström.; C. W. Frank.; J. P. Kampf.; *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 9903.
4. D. A. Tomalia.; A. M. Naylor.; W. A. Goddard.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 138.
5. M. Graham, J. Dykes; *Chem Technol Biotechnol* Vol 76; p.p. 903-918
6. B. Klajnert, M. Bryszewska, *Acta Biochim. Polonica*, Dendrimers: Properties and Applications; (2001) Vol 48 p.p. 199-208;
7. H.F. Chow, T.K.K. Mong, M.F. Nongrum, C.W. Wan, The synthesis and properties of novel functional dendritic molecules;
8. D. L. Jian, T. Aida, Photoisomerization in dendrimers by harvesting of low energy photons; *Nature* (1997), Vol 388 p.p. 452-454.





## **SÍNTESIS DE DENDRIMEROS FUNCIONALIZADOS CON AGENTES QUELANTES, PARA SU USO EN LA REMOCIÓN DE METALES PESADOS PRESENTES EN AGUA RESIDUAL**

Azpeitia Vera Juan Antonio, Abreu Corona Arturo- Universidad Politécnica de Pachuca

Legorreta García Felipe- Universidad Autónoma del estado de Hidalgo

En la actualidad, eliminar iones metálicos de aguas residuales, ha sido objeto de estudio, debido a su alta toxicidad para la salud humana, la presencia de estos en el organismo de cualquier ser vivo causa náuseas, convulsiones, coma, insuficiencia renal, cáncer, defectos sobre el metabolismo, incluso la muerte.

La nanotecnología se ha hecho presente en este tema, con el carbón activado común y granular logrando remoción desde 3 hasta 27 mg/g de metal, los nanotubos de carbono y las zeolitas recientemente han demostrado que su uso en la parte ambiental es importante, logrando remociones de 5 hasta 123 mg/g, logrando incluso desorber el metal para garantizar la reutilización de este nanomaterial.

Por otro lado, los Dendrimeros han sido objeto de estudio, ya que son macromoléculas que tienden a adoptar una geometría globular monodispersa, ordenada y gracias a este potencial de unidades altamente ramificadas, presentan aplicación en diferentes áreas biomédicas e industriales, por ejemplo, han sido utilizados como acarreadores de fármacos, como antenas moleculares (adsorción de luz solar), también como agentes de contraste en resonancia magnética RMI, o su uso como catalizadores en celdas de combustible, y como sensores inteligentes.

Gracias a estas propiedades físicas y químicas que presentan estas macromoléculas, en este trabajo se propone la síntesis de nuevos Dendrimeros funcionalizados a partir de compuestos intermediarios, mediante varias reacciones de alquilación, reducción y halogenación, obteniendo: tetra-ésteres, tetra-alcoholes, tetra-halogenuros, así como ligantes utilizando una combinación de metodología divergente y convergente, con el objetivo de obtener un dendrimero con funcionalizado con 8 agentes ligantes tridentados en la periferia (octa-quelante) y utilizarlo para evaluar y estudiar su aplicación en el tratamiento de aguas contaminadas con metales pesados.



## 1.- INTRODUCCIÓN.

Hablar de agua implica hablar de vida, no solo porque todo organismo vivo surgió a base de este vital elemento, sino que también la mayoría están constituidos de agua, entre ellos plantas y mamíferos (Barnes S., 2000). Además el agua satisface las distintas necesidades del hombre, siendo un recurso para la irrigación agrícola, industria de alimentos, farmacéutica, industrias analíticas y qué decir de la importancia en su uso domestico (Winfield A.,1995), sin olvidar el uso que tienen algunas líneas de producción de materiales, líneas de investigación, o la extracción y purificación de algunos minerales en el sistema de tratado de materia prima, es de gran importancia el grado analítico del agua en cuanto a pureza se refiere. (Sanz J, *et al*, 2006).

Sin embargo desde a industrialización, este vital liquido ha sido contaminado por el hombre de manera directa o indirecta. La incorporación de agentes extraños, entre los cuales están microorganismos, productos químicos, residuos industriales, residuos metálicos, entre otros factores genera un deterioro en la calidad del agua. (Cumbre mundial sobre el desarrollo sostenible, Johannesburgo, Sudáfrica, 2002) Y causa además inestabilidad en la salud en los organismos que dependen de ella.

Hablando específicamente de la contaminación por metales pesados, esta es causada por industrias mineras, fundidoras, las de recubrimientos metálicos (Valdés, 1999), pinturas, pirotecnia, vidrieras, productoras de baterías, etc., debido a que en sus procesos de manejo y lavado de materia prima, desechan metales al agua en forma de sales solubles, entre ellos el Plomo (Pb), Cadmio (Cd), Niquel (Ni), Hierro (Fe), Cobre (Cu), el Zinc (Zn) y otros más.

Estudios indican que el plomo, cadmio y cobre son fatales en los humanos causan daños en aparato digestivo, riñones y huesos, produce efectos de inhibición en procesos enzimáticos de organismos vivos. Su presencia en el cuerpo humano provoca además ceguera, ratiqismo, inclusive la muerte (Puga S., 2006). Cada año mueren cerca de 2 millones de niños a causa de enfermedades, tienen registros que cada año mueren cerca de 2 millones de niños a causa de enfermedades ocasionadas por el hierro, zinc y zinc contenido en agua de consumo (Soto E.,2004). Por lo anterior, es requerido realizar un estudio novedoso de alta tecnología que permita eliminar el metal contenido en el agua.

### 1.2.- Métodos de eliminación de Metales

Debido a la presencia de metales en los cuerpos receptores, diversos métodos de eliminación en aguas residuales se han desarrollado, entre los que se encuentra la adsorción de metal por carbón activado, la precipitación química, intercambio iónico, osmosis inversa y adsorción por medios coagulantes o químicos (Yan-Hui *et al*, 2004). Siendo la adsorción el método más usado en la eliminación de metales, utilizándose principalmente carbón activado (Lee *et al*, 1998). Óxidos férricos, filamentosos de biomasa (Lo *et al*, 1999) los cuales han arrojado resultados prometedores y más recientemente con nanotubos de carbono NTCs (Li *et al*, 2003) y las zeolitas (Bosso S, *et al*, 2002).

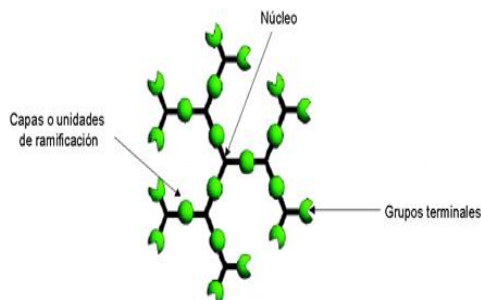


Comparación individual de remoción Pb(II), Cu(II) y Co(II) con diferentes adsorbentes					
Adsorbente	Pb(II) mg/g	Cu(II) mg/g	Co(II) mg/g	Condiciones	Autores y Referencias
NTCs	97.08	28.49	10.86	pH 5 (283-323 K)	Li <i>et al</i> , 2003
Bioadsorbente	73.69	21.14	24.3	pH 4.7; 293 K	Reddad Z. <i>et al</i> , 2000
Carbón Activado Granular.	15.58	5.08	3.37	pH 5; 303 K	Gerente C. <i>et al</i> , 2000
Carbón Activado Común.	26.9	4.45	3.37	pH 5: 303 K	Andres Y. <i>et al</i> , 2000
Zeolitas	5.8	4.2	0.18	pH 6 (200-400 K)	Bosso S, <i>et al</i> , 2002

**Tabla 1:** Comparación y condiciones de diferentes adsorbentes de Pb, Co y Cd.

### 1.2.1.- Dendrimeros y sus Propiedades Físicoquímicas.

Los dendrímeros son nanoarquitecturas moleculares de tamaño y número de grupos funcionales bien definido. Inician de una unidad multifuncional llamada núcleo y crecen en capas regulares mediante las unidades de ramificación creando las diferentes generaciones. (F. Vögtle, *et al*, 1999). La palabra dendrímero tiene raíces griegas *dendron* que significa árbol y *meros* que significa parte, este término fue propuesto por Donald Tomalia en el año de 1984. Estas estructuras también son llamados moléculas cascada. En 1985 Tomalia y colaboradores sintetizaron y caracterizaron la primera familia de dendrímeros poliamido-aminas (PAMAM), los cuáles son estructuras que tienen pesos moleculares del orden de las 25,000 unidades de masa, dependiendo del número de generaciones con las que cuenta el dendrímeros (Tomalia, 1990).



**Figura 1:** Partes de un dendrímero.

Propiedad	Polímero	Dendrímero
Forma	Bobina al azar	Esférico
Viscosidad	Alta	Baja
Solubilidad	Baja	Alta
Cristalinidad	Alta	Amorfa
Reactividad	Baja	Alta
Compatibilidad	Baja	Alta
Compresibilidad	Alta	Baja
Control estructural	Bajo	Muy alto

**Tabla 2:** Propiedades entre dendrímero y un polímero lineal.



### 1.2.2.- Métodos de síntesis de dendrímeros.

Los dendrímeros son sintetizados por procesos controlados paso a paso, obteniendo como resultado estructuras perfectamente definidas. Existen dos métodos comúnmente utilizados para la síntesis de este tipo de estructuras: el método divergente y el método convergente. (C. J. Hawker, *et al*, 1990)

#### Método divergente

En el método divergente, el dendrímero es construido desde el núcleo o punto focal hacia la periferia, capa por capa. Cada una de las capas es referida comúnmente como una generación de crecimiento. La primera generación del dendrímero es formada por la unión de unidades de ramificación al núcleo del dendrímero. Para la formación de la segunda generación, los grupos reactivos de la superficie de la primera generación se hacen reaccionar con otras unidades de ramificación. Esta reacción es totalmente controlada, debido a que los grupos terminales de las unidades de ramificación poseen baja reactividad (figura 2). (C. J. Hawker, *et al*, 1990)

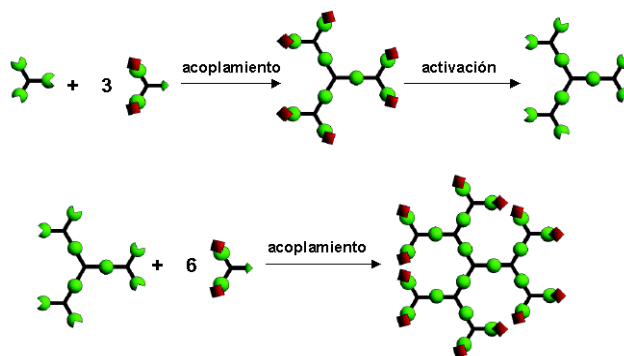


Figura 2: Método divergente.

#### Método convergente.

Método descrito por primera vez en 1990, por Fréchet y Hawker, y resolvió algunos problemas asociados con el método divergente. Se parte de los componentes de la última generación del dendrímero que se desea construir, es decir, se construyen unidades de ramificación hasta formar macromoléculas de bajo peso molecular conocidas comúnmente como dendrones, los cuáles son macromoléculas ramificadas que pueden tener un número variado de generaciones; estas macromoléculas se hacen reaccionar con un núcleo o molécula central para formar el dendrímero (figura 3). (F. Vögtle, *et al*, 1999)

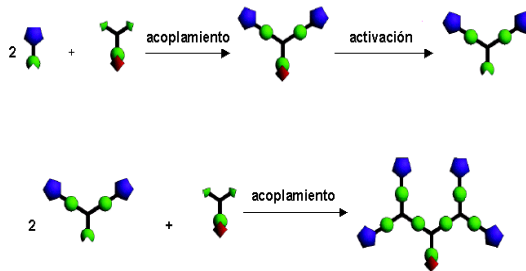


Figura 3: Método convergente.



### Aplicación de los dendrímeros.

Balzani, Vögtle y colaboradores investigaron la fluorescencia de un dendrímero polipropilenoamina de cuarta generación con unidades dansil y unidades de aminas alifáticas en la periferia, descubriendo que cuando se incorporaban al dendrímero iones  $\text{Co}^{2+}$ , la fluorescencia de los grupos dansilo se ve disminuida. (V. Balzani, *et al*, 2000) También se han desarrollado dendrímeros de tipo organometálico que contienen platino (II), los cuáles son capaces de detectar bajas concentraciones de dióxido de azufre: en presencia de este gas, el dendrímero organo-metálico lo absorbe espontáneamente, cambiando de incoloro a naranja, ya sea en solución o en estado sólido. Esta reacción es reversible y el material puede ser reutilizado (M. Albrecht, *et al*, 2000).

Por otro lado grupos de investigación se han interesado en desarrollar antenas de tamaño molecular, en las cuáles, sistemas cromóforos absorben la energía y la transmiten a un componente común encontrado en el núcleo de la molécula.<sup>73</sup> Moore y colaboradores sintetizaron un dendrímero conteniendo el grupo perileno como núcleo, realizaron estudios, y observaron que las ramas colectan energía que absorben de la luz y la transfieren a través de sistemas conjugados al núcleo perileno. Al aumentar el número de cromóforos, esto es al incrementar el número de generaciones del dendrímero, aumenta la capacidad de colectar la luz. (Ch. Devadoss, *et al*, 1996)

Se ha reportado que dendrímeros derivados de poliamidoamina con injertos de polietilenglicol (PEG) unidos por enlaces uretano en la periferia, como acarreadores de los fármacos anticancerígenos adriamicina y metotrexato. Las cadenas de polietilenglicol encapsulan los fármacos al ser extraídos con cloroformo. De los dendrímeros-PEG preparados, el de cuarta generación fue el que tuvo la mayor facilidad para encapsular los fármacos, reteniendo 6.5 moléculas de adriamicina y 26 de metotrexato por molécula de dendrímero. Los dendrímeros-PEG cargados con metotrexato, liberan lentamente el fármaco en una solución acuosa de baja fuerza iónica. (Ch. Kojima, *et al*, 2000)

### Aplicación Ambiental.

Al respecto se han descrito dendrímeros de tipo poliamidoamina (PAMAM) como una nueva clase de agentes quelantes para la recuperación de los iones cobre de soluciones acuosas. Actualmente los investigadores tienen un gran interés en la química de los dendrímeros empleados en el encapsulamiento de metales, con ligantes tridentados derivados de terpiridinas y ligantes bidentados en la periferia con catecolatos y salicilatos para la formación de complejos de hierro. Se han reportado dendrímeros que contiene 4, 8, 16 y 32 grupos bis[2-(2-piridil)etil]amina (PY2) como ligante tridentado en la periferia, acomplejando al dendrímero con Cu (II) y Zn (II) como iones metálicos, observando una coordinación cuantitativa de un ion metálico ( Velazquez Y., *et al*, 2010)

Es importantes recalcar la importancia que tienen los dendrímeros al ser aplicados como agentes quelantes los cuales podrían ser beneficiados, ya que la fuerza del enlace depende de los efectos estéricos ya que al coordinarse con los metales pueden cambiar sus propiedades fisicoquímicas como la solubilidad y reactividad.

El campo de investigación ha ido progresando y actualmente estas, entre otras aplicaciones están bajo estudio.

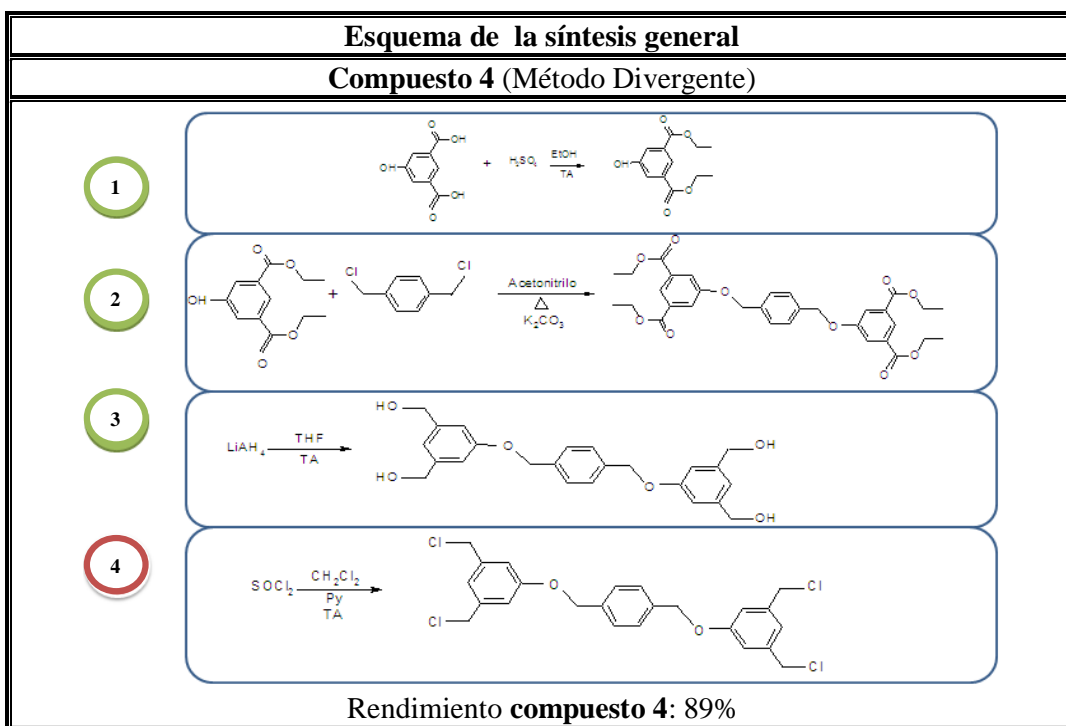


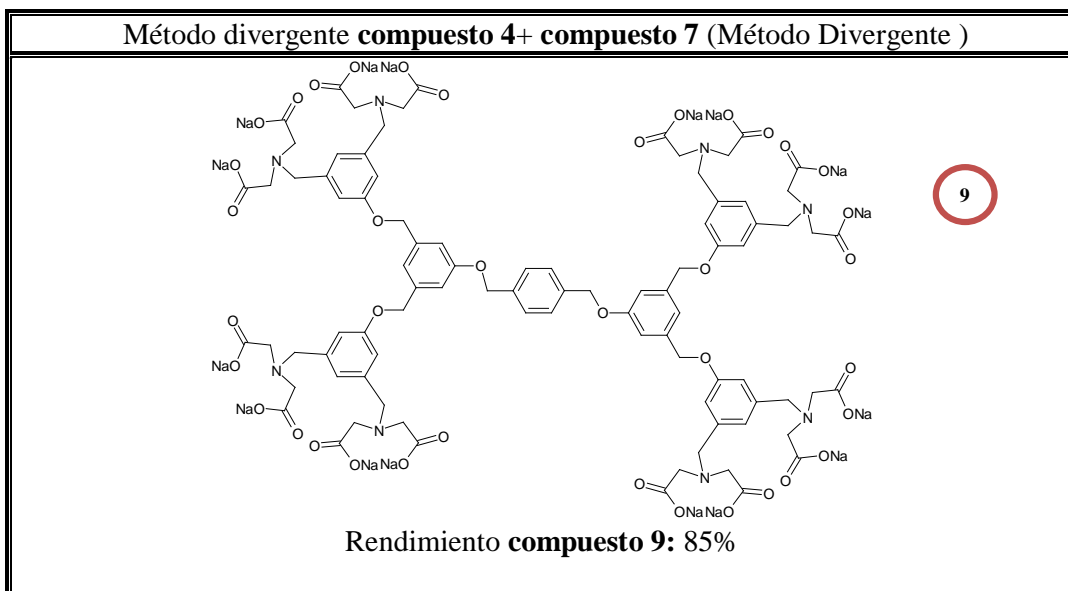
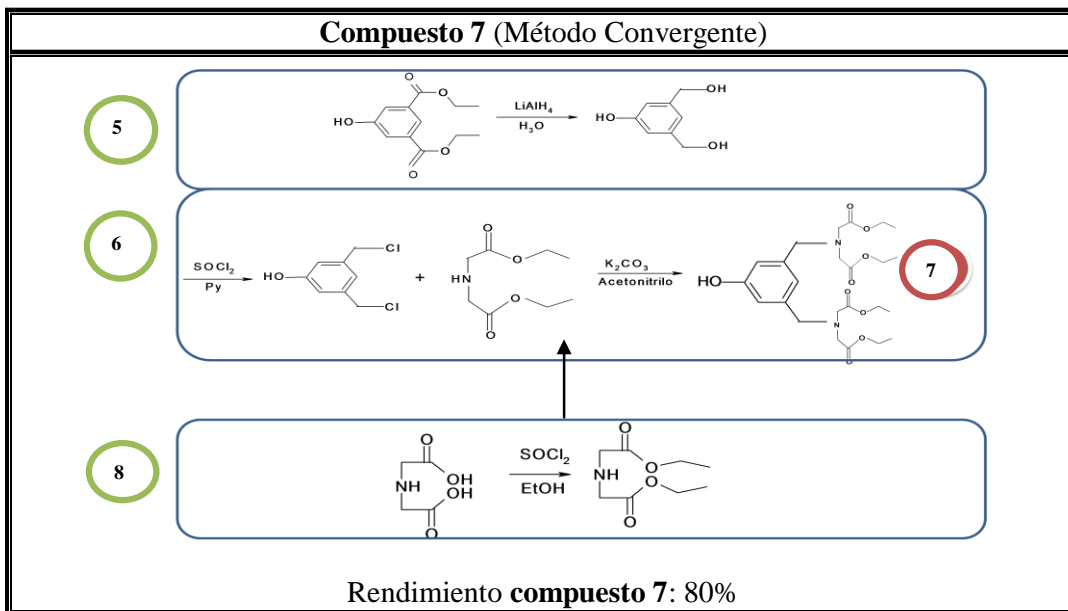
**2.- Objetivo General:** Sintetizar y evaluar dendrímeros funcionalizados con agentes quelantes en la periferia para su aplicación en la remoción de metales pesados presentes en agua.

**2.1.- Objetivos Particulares:**

- **i.-** Obtener dendrímeros funcionalizados con agentes quelantes en la periferia.
- **ii.-** Establecer un método convergente y divergente para la obtención de dendrímeros funcionalizados en la periferia.
- **iii.-** Determinar y evaluar la eficiencia de remoción de sales metálicas a una concentración conocida, utilizando los dendrímeros funcionalizados.

**3.- Metodología y secuencia de reacciones.**





**Esquema 1:** Muestra de forma grafica que el compuesto 4, fue obtenido por el método divergente, ya que se inicia la síntesis desde un núcleo. El compuesto 7 se realizo por el método convergente y es considerado un dendron, puesto que para finalizar el ensamble del dendrimero (compuesto 9) se realizo dicho ensamble por el método divergente. Es decir, se combinaron los métodos para la obtención del octaquelante.

El diéster 1 se preparo a partir de 50 g (274.53 mmol) de ácido 5-hidroxiisoftalico y cantidades catalíticas (10 %) de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando etanol como reactivo y solvente, obteniendo el compuesto 1 como sólido blanco con un rendimiento del 95.6 % (62.46 g, 262.44 mmol).



El compuesto **2** se preparó a partir de 5 g (18.9 mmol) del  $\alpha,\alpha'$ -dibromo-*p*-xileno, 13.6 g (57.14 mmol) del compuesto **1** con 2 equivalentes de  $K_2CO_3$  (7.9 g, 57.16 mmol) en acetonitrilo, con un rendimiento del 93.3 % (30.8 g, 53.26 mmol).

El compuesto **3** se preparó por reducción del éster **2** (16.51 g, 28.53 mmol) en THF, adicionándole 3.2 g (85.64 mmol) de  $LiAlH_4$ , se colocó a reflujo por 24 horas, posteriormente, se adicionó una solución saturada de  $NH_4Cl$  para terminarla por completo, obteniendo el tetraalcohol (compuesto **3**) como sólido blanco con un rendimiento del 82.4 % (9.65 g, 23.51 mmol)

El compuesto **4** se preparó por cloración del tetraalcohol (compuesto **3**) (9.3 g, 22.80 mmol) disuelto en cloruro de metileno anhidro, adicionándole mediante una jeringa 4 equivalentes de  $SOCl_2$  (10.9 g, 6.6 ml, 91.21 mmol) y 4 equivalentes de piridina (7.2 g, 7.4 ml, 91.21 mmol), obteniendo un sólido blanco con un rendimiento del 85.3 % (9.4 g, 19.45 mmol).

Para el compuesto **5**, se pesaron 15 gramos del compuesto **1** adicionándole 3.2 g (85.64 mmol) de  $LiAlH_4$ , mientras que para obtener el compuesto **6**, se realizaron los cálculos para los equivalentes de  $SOCl_2$  y 2.2 equivalentes del compuesto **8** con 2 equivalentes de  $K_2CO_3$  (7.9 g, 57.16 mmol) en acetonitrilo, con un rendimiento del 73.3 % (10.8 g, 13.26 mmol)

El compuesto **9** fue sintetizado a partir de 1 g (2.07 mmol) del compuesto **4**, 4.4 equivalentes del compuesto **7** (1.56 g, 8.25 mmol) y 17.6 equivalentes de hidróxido de sodio, obteniendo el compuesto **9** como sólido anaranjado con un rendimiento del 85.11 % (1.97 g, 1.80 mmol).

El compuesto **8** se preparó a partir de 50 g (375.66 mmol) de ácido iminodiacético y 1.8 equivalentes de  $SOCl_2$  (49.34 ml, 80.47 g, 676.22 mmol) en etanol a temperatura ambiente, obteniendo el compuesto como líquido amarillo con un rendimiento del 95.5 % (67.88 g, 358.96 mmol).

### 3.1.- Estudios de Adsorción.

Una vez obtenido el dendrimero (Compuesto **9**), se prepararon las soluciones con sales de Pb (II), Co (II), Zn (II), Cu (II), Ni (II) y Fe (III). Se prepararon soluciones en partes por millón en base al peso molecular de cada sal y en relación al número de ligantes del compuesto **9**. En base a lo anterior se prepararon 2000 ppm de Zn y Cu, 4000 ppm de Ni y Co, y finalmente 4500 ppm de Pb y Fe.





Una vez preparadas las soluciones con sus respectivas concentraciones de sal, se prepararon 2 lotes, uno para reflujo (MRe) y otro para reacción a temperatura ambiente (MTA) para cada metal, es decir se realizaron 12 estudios.

Para los estudios en MRe, se colocaron 25ml de la solución de sal en un matraz de 100ml y enseguida 0.08 g del dendrimero (compuesto **9**). Se dejó la reacción a reflujo durante 24 horas. Lo mismo se realizó para los análisis de MTA solo que estos fueron dejados 24 horas a temperatura ambiente.

Se realizaron 2 muestras más, con complejos multimetálicos, es decir, se colocaron en 40 ml las concentraciones iniciales de cada metal, para preparar las muestras MM-TA a temperatura ambiente con 0.5 g del dendrimero. Mientras que para el complejo multimetálico MM-Re, se realizaron los mismos pasos y se colocó a reflujo.

Concluidos los experimentos, se transvasó la muestra a un tubo para cámara centrífuga, una vez colocados en la centrífuga, el equipo se programó a 6000 rpm durante 30 minutos, una vez concluido el proceso de centrifugado, se separó la solución acuosa de la sólida, para su posterior análisis en el equipo de ICP (Inductively Coupled Plasma) emisión de plasma acoplado inductivamente.

El sólido, se dejó secar en una estufa Termoline a 60 grados centígrados durante 2 horas, para eliminar la humedad contenida en los quelatos obtenidos y ser almacenados para estudios posteriores.

El mecanismo de síntesis del octaquelante (compuesto **9**), se llevó a cabo mediante la combinación de métodos de síntesis, empezando con el método divergente para la síntesis del núcleo (compuesto **4**) y el dendron (compuesto **7**), seguido del ensamblaje de ambos compuestos por el método convergente y al final obtener el octaquelante con un rendimiento del 85% total de la síntesis.

#### **4.- Resultados y discusión.**

##### **4.1 Metales sobre superficie de Dendrimeros (EDS).**

El estudio multimetálico, permitió observar la afinidad que tiene el dendrimero por cada metal empleado. En las muestras de EDS (Energy Dispersive Spectrometer) microscopio de energía dispersiva, para complejos multimetálicos, se observa una excelente dispersión de los metales, además se pudo observar que los elementos con mayor afinidad son Zn, Fe, Cu y Pb.



Esquema 1: Análisis EDS Complejos Multimetálicos.			
Muestra	Metal	Átomo %	Wt % Elemento
<p>(Figura 4)</p>	Fe	28.38	17.94
	Zn	29.00	21.47
	Ni	0.84	1.07
	Cu	21.64	15.57
	Co	1.97	1.31
	Pb	18.17	42.64
	Total	100.00	100.00
<p>(Figura 5)</p>	Fe	10.44	6.62
	Zn	30.73	22.80
	Ni	1.21	1.55
	Cu	39.44	28.44
	Co	1.27	0.85
	Pb	16.91	39.75
	Total	100.00	100.00

En las figuras 4 y 5, la espectroscopia de energía dispersiva (EDS) nos permite observar la dispersión que hay entre los metales, en la figura 5 principalmente, se observan conglomerados metálicos, es decir pudiera existir además de una afinidad del compuesto **9**, una interacción entre los enlaces disponibles de los metales. Como Jin-An He *et al*, 1999, en un experimento con un dendrimero, describen que partículas de Au, interaccionaron por medio de enlaces covalentes con otros metales, fenómeno que describen como clusters metálicos.

Todos los metales mostraron que tiene afinidad al octaquelante, presentando en los estudios a reflujo (MM-Re) y temperatura ambiente (MM-TA) una mayor remoción de Zn, Cu y Fe. En el estudio MM-Re, se presentó el siguiente orden de afinidad metálica: Zn>Fe>Cu>Pb>Co>Ni, mientras que el estudio MM-TA, se presentó la siguiente afinidad metálica: Cu>Zn>Pb>Fe>Co>Ni. Una particularidad que tienen ambos estudios es que el Zn es muy afín al dendrímero y que el Ni tiene muy baja afinidad.

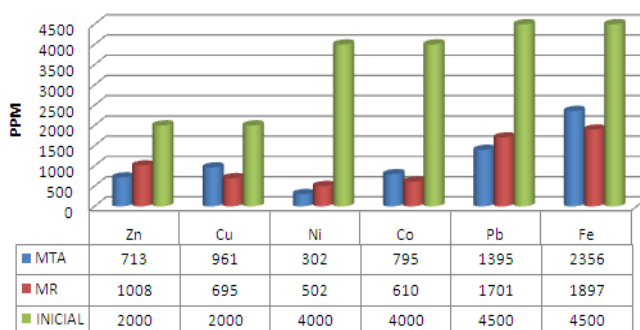


## 5.2 Análisis de Adsorción individual de Dendrímtero/Metal (ICP)

Método / Metal	Absorción (Resultados ICP)					
	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	Co
MTA	1395 mg/L	713 mg/L	961 mg/L	302 mg/L	2356 mg/L	795 mg/L
MR	1701 mg/L	1008 mg/L	695 mg/L	502 mg/L	1897 mg/L	610 mg/L
MM-TA	2278 mg/L	1034 mg/L	496 mg/L	591 mg/L	2213 mg/L	691 mg/L
MM-Re	2451 mg/L	941 mg/L	791 mg/L	330 mg/L	2400 mg/L	998 mg/L

**Tabla 3:** Absorción de resultados en el equipo IPC.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos por ICP, para todos los estudios a temperatura ambiente y a reflujo. En todas las muestra hubo remoción de metal, lo que indica que el dendrímtero puede capturar los metales propuestos en este estudio.



**Grafica 1:** ICP metal individual.

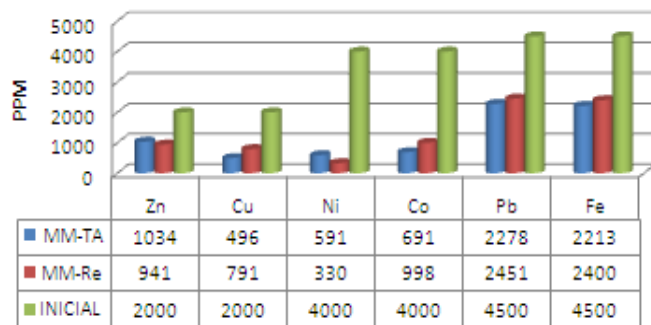
Porcentaje de Remoción		
Metal	T.A	Reflujo
Pb	33.00%	37.8%
Zn	35.65%	50.4%
Cu	48.05%	34.75%
Ni	7.55%	12.55%
Fe	52.35%	42.15%
Co	19.87%	15.25%

**Tabla 4:** Porcentaje de remoción individual.

Para los estudios de remoción individual de metales, la grafica 1 nos indica en tono verde la concentración inicial de cada metal, en azul la concentración removida a temperatura ambiente y en rojo la concentración a reflujo, se puede observar que los metales con mayor remoción fueron Pb, Zn, Cu y Fe, mientras que los que presentaron menor remoción fueron el Co y el Ni, enfatizando en estos últimos, el estudio a reflujo no causa un efecto en el incremento de remoción.



## Adsorción Multimetal



**Grafica 2:** ICP complejos multimetálicos.

Porcentaje de Remoción (MM)		
Metal	T.A	Reflujo
Pb	50.62%	54.47%
Zn	51.70%	47.05%
Cu	24.80%	39.55%
Ni	14.78%	8.25%
Fe	50.62%	54.47%
Co	17.28%	24.95%

**Tabla 5:** Porcentaje de remoción complejo multimetálico.

Para los estudios de remoción en los complejos multimetálicos, hay que mencionar la posible presencia de interacciones de enlaces entre los metales, es decir la presencia de clústeres metálicos o cúmulos de metal, siendo que el dendrímero sintetizado, en sus cavidades espaciales entre las ramas (o generaciones) genero una distribución metálica, cercana a la dispersividad. A este tipo de moléculas se les denomina nanopartículas encapsuladas en dendrímeros o DENs (dendrimer encapsulated nanoparticles) J. C. Garcia-Martinez, 2006.

### 6. Conclusiones:

El uso de los dendrímeros en el área ambiental, los hace un aporte innovador, por los resultados que se mostraron en el presente trabajo. La metodología de síntesis combinada, de los métodos convergente y divergente, para la generación de nuevas estructuras moleculares es recomendada, ya que se puede controlar la reacción y los grupos funcionales de dichas moléculas para llevar a cabo ciertas funciones.

El rendimiento en general de la reacción es bueno, ya que tuvo una reacción global de 85%, en tanto que el ligante presente en la periferia es afín a todos los metales, ya que en todos hubo remoción.

El estudio de EDS en comparación con el ICP en el estudio multimetálicos (MM-TA y MM-Re) los resultados coinciden que los metales con menor afinidad al dendrímero sintetizado son Ni y Co, mientras que en mayor afinidad están Zn, Fe y Pb.

En cuanto a los estudios ICP de las soluciones con un solo metal (MTA y MRe), de igual manera el Ni y Co, no son muy afines al dendrímero, mientras que en mayor afinidad están Zn, Fe, Cu y Pb

Hablando de los métodos experimentales de remoción a temperatura ambiente y a reflujo, no hay varianza significativa, es decir el método a reflujo solo favorece al incremento de la remoción en Pb, Cu, Fe y Co, aumentando la remoción hasta un 6 % en promedio para los metales mencionados.



## 6.- Agradecimientos.

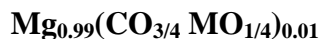
Al ingeniero Juan Carlos Flores Segura y Dr. Felipe Legorreta García por su apoyo técnico en el presente proyecto. Al Dr. Arturo Abreu Corona por su confianza y asesoría. Fomix-Hgo-2008-C01-98068. PROMEP UP-PACH-PTC-29

## 7.- Bibliografía Base.

1. Barnes Sue. Biología. Revisión y actualización de los capítulos 20 a 24 de la nueva edición en español, *Origen de la Vida, Agua*, pags. 23-28. (2000)
2. Cumbre Mundial sobre el desarrollo sostenible, Johannesburgo, Sudáfrica, 26 de agosto del Programa y resumen. (2002)
3. Ch. Devadoss, P. Bharanthi, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **188** (1996) 9635
4. C. J. Hawker, E. E. Malmström, C. W. Frank, J. P. Kampf, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 9903
5. Ch. Kojima, K. Kono, K. Maruyama, T. Takagishi, *Bioconjugate Chem.* **11** (2000) 907.
6. D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew Chem. In. Ed. Engl.* **29** (1990) 138
7. F. Vögtle, S. Gestermann, C. Kauffmann, P. Ceroni, V. Vicinelli, V. Balzani, *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 12161
8. Lee, M.Y., Shin, H.J., Lee, S.H., Park, J.M., Yang, J.W. Removal of lead in a fixed-bed column packed with activated carbon and crab shell. *Sep. Sci. Technol.* **33**, (1998)1043–1056.
9. M. Albrecht, R.A. Gossage, M. Lutz, L. Anthony, A. L. Spek, G. Van Koten, *Chem. Eur. J.* **6** (2000) 1431
10. V. Balzani, P. Ceroni, S. Gestermann, C. Kauffmann, M. Gorkab, F. Vögtle, *Chem Commun.* (2000) 853
11. Velázquez P, Y., Obtención y caracterización de dendrímeros funcionalizados con agentes quelantes. (2010)
12. Xochitiotzi F., Síntesis de tetrakisboronatos derivados de dendrímeros con ligantes tridentados en la periferia, (2005)



## SÍNTESIS Y CINÉTICA DE MOLIENDA DE LA SOLUCIÓN SÓLIDA



G. Rodríguez López, F. Legorreta García, L. Hernández Cruz, F. Sánchez de Jesús, A. M. Bolarín Miró

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca – Tulancingo, Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hgo., C.P. 42184. Correo e: felegorreta@hotmail.com

193

En este trabajo se reporta la síntesis de la solución sólida  $\text{Mg}_{0.99}(\text{CO}_{3/4}\text{MO}_{1/4})_{0.01}\text{O}$  por medio del método de combustión, utilizando ácido cítrico como combustible. A la solución sólida sintetizada se le realizó un estudio de difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y distribución del tamaño de partícula (ATP). Se realizó además un estudio del cambio de tamaño de partícula del cerámico obtenido, por medio de molienda en húmedo, teniendo como variable el tiempo de molienda: 15min, 30min, 45min y 60min. Posteriormente los productos fueron analizados por ATP dando como resultado tamaños de partícula inferiores a 10 micrómetros.



## USO DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA REMOCIÓN DE ÓXIDOS DE HIERRO PRESENTES EN ARCILLAS DE CAOLÍN.

J. C. Flores Segura, V.E. Reyes Cruz, F. Legorreta García, M.A. Veloz Rodríguez.

AACTyM, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

\*E-mail Contacto: carlosflores.segura@gmail.com

194

En este trabajo, se realizó un estudio electroquímico de dos tipos de arcillas de caolín que se comercializan en la zona de Pachuca, Hidalgo, las cuales contienen impurezas como óxidos de hierro y titanio, entre otras. Con el fin de identificar su respuesta electroquímica ante diversas condiciones energéticas, se prepararon en solución y se estudiaron por voltamperometría, cronopotenciometría y cronoamperometría. Los resultados obtenidos se compararon con una arcilla de caolín de alta pureza. En general las arcillas mostraron procesos catódicos atribuidos a la reducción del hierro presente en el caolín y se logró establecer los parámetros donde es posible remover los óxidos de hierro que contienen. Los estudios de cronopotenciometría, sugiere que bajo ciertas condiciones energéticas existe la reducción de una especie en la solución que no se agota. El mineral de partida y los productos obtenidos fueron caracterizados por Análisis químico con plasma acoplado (ICP) y difracción de rayos X (DRX).



## INTRODUCCIÓN

El caolín es una arcilla producto de la descomposición de rocas feldespáticas, un silicato de aluminio hidratado cuyo componente principal es la caolinita. Éste mineral es muy versátil y tiene un gran número de aplicaciones en la industria [1-3]. En México, como en otros países, existe gran consumo de productos que requieren del caolín como materia prima, por lo que su demanda va en aumento. Sin embargo, el caolín que existe en abundancia es impuro. El beneficio del caolín ha sido un reto para los especialistas y se han realizado diversos estudios por diferentes técnicas como: separación magnética de alta intensidad, flotación, floculación selectiva, lixiviación, etc.[1] y aunque éstos métodos pueden ser efectivos, su aplicación representa un alto costo de inversión por lo que el procesamiento del mineral no es fácilmente aplicable en países en vías de desarrollo como es el caso de México, en donde a pesar de poseer yacimientos de este mineral, se tiene que recurrir a la importación para satisfacer la demanda. Esto se ve reflejado en la balanza del caolín mexicano en el 2009 fue de \$620,983.00 dólares en exportaciones mientras que en importaciones fue de \$48,046,055.00 dólares [4]; lo que indica que se compró casi 78 veces el valor del caolín que se exportó. El caolín que se extrae de yacimientos mexicanos, como el de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo, no es sometido a ningún tratamiento que aumente su pureza. Su procesamiento consiste únicamente en la extracción y molienda; en donde su clasificación se realiza de acuerdo a su coloración y se comercializado a granel.

Por otra parte, las técnicas electroquímicas han sido una herramienta muy importante en la industria de la extracción de metales como plata, oro, etc. Es por ello que en el presente trabajo se realiza un estudio electroquímico para llevar a cabo la purificación del caolín proveniente del municipio de Agua Blanca de Iturbide, Hidalgo; en el que se estudia la respuesta electroquímica de soluciones de caolín para determinar las condiciones energéticas donde es posible su blanqueo y purificación.

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizó un estudio voltamperométrico, cronopotenciométrico, cronoamperométrico de tres tipos de caolín BG (caolín beige), BL (caolín blanco) y CF (caolín de alta pureza) en solución con el fin de conocer su comportamiento y determinar las condiciones en las que es posible la remoción de impurezas, específicamente óxidos de hierro. Los estudios se realizaron en un reactor tipo Batch con arreglo típico de tres

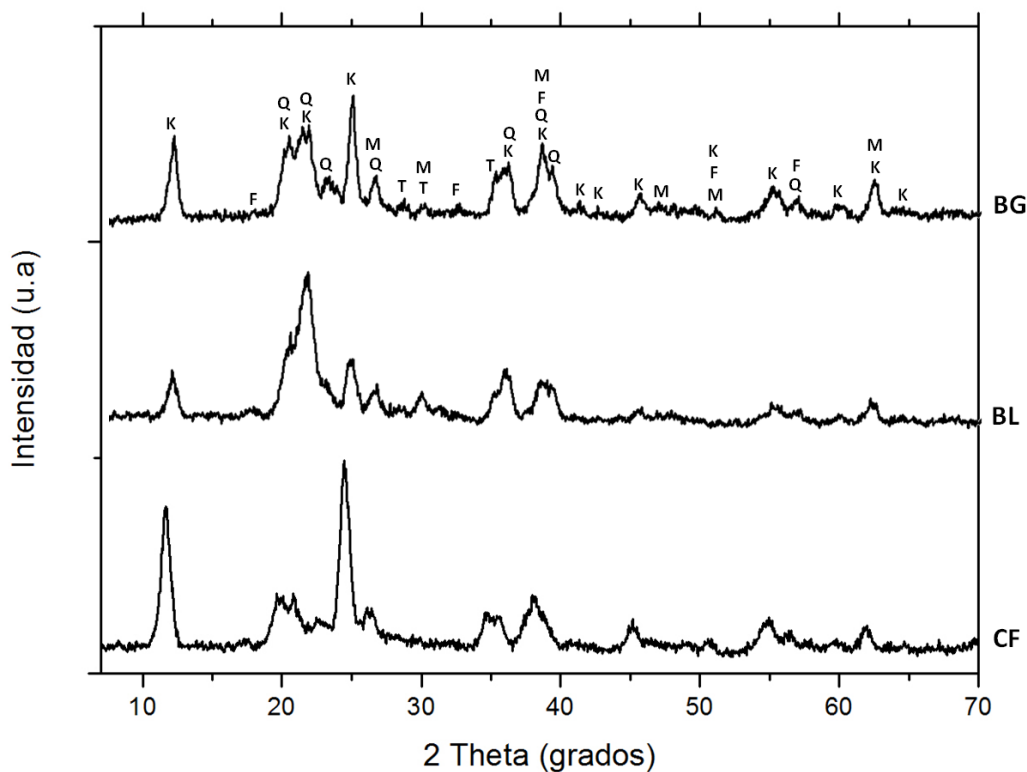




electrodos acoplados a un potenciostato-galvanostato PAR263A, y se caracterizaron por análisis químico por plasma acoplado ICP. La difracción de rayos X fue realizada con el difractómetro de rayos X Inel, modelo EQUINOX 2000 con fuente de radiación Cu K $\alpha$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de las arcillas de caolín analizadas se muestran en la figura 1.



**Figura 1.** Difractogramas de rayos X de las muestras MGB, MBL, ABL y BK respectivamente (K=Caolinita; Q=Cuarzo; M=Maghemita; T=Óxidos de titanio; y F=Óxidos de hierro).

En la figura 1 es posible observar que la muestra BG presenta un importante contenido de impurezas, representadas principalmente por óxidos de hierro y titanio, además de cuarzo y maghemita. La muestra BL también presenta las mismas impurezas aun que se presentan en menor medida los óxidos de hierro y maghemita, su fase mayoritaria es cuarzo. La muestra CF que es una muestra de alta pureza apta para uso



farmacéutico y alimentario, si presenta algunas impurezas que pueden ser óxidos de hierro o hierro metálico.

En general todas las muestras presentan un alto contenido de caolinita y, en menor proporción, cuarzo, a excepción de la muestra BL que es la que tiene un menor contenido de caolinita debido a que la intensidad y definición de los picos alrededor de 12 y 24.5°, son menores que en las demás muestras. La muestra BG es la que presenta un mayor contenido de impurezas.

La tabla 1 muestra los resultados del análisis químico de las muestras de caolín BG, BL y CF.

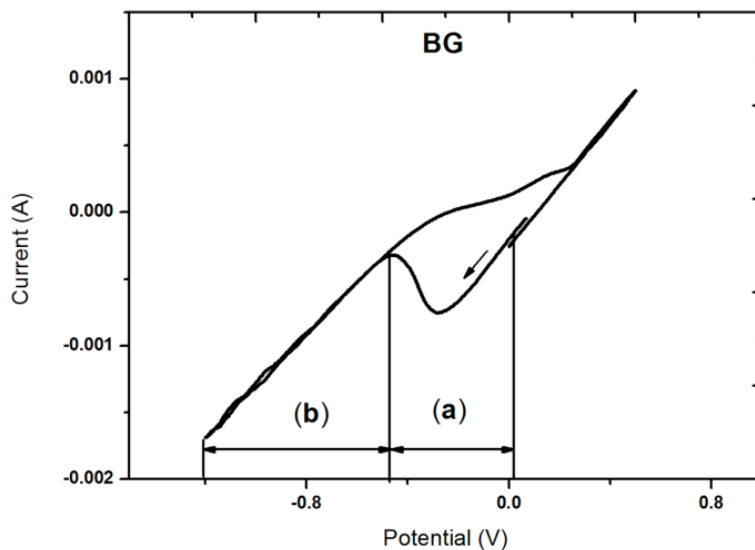
**Tabla 1.** Composición química de los caolines BG, BL y CF.

<i>Muestra</i>	% en peso	
	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>BG</b>	2.09	2.57
<b>BL</b>	1.25	2.39
<b>CF</b>	1.13	1.44

Como puede observarse en la tabla 1, la muestra BG es la que presenta un mayor contenido de óxidos de hierro y titanio, lo que causa que ésta posea una coloración beige en comparación con las muestras BL y CF. Por otra parte se observa que las muestras BL y CF presentan una cantidad de óxido de hierro similar. Sin embargo, la muestra BL contiene mayor cantidad de óxidos de titanio que de óxidos de hierro.

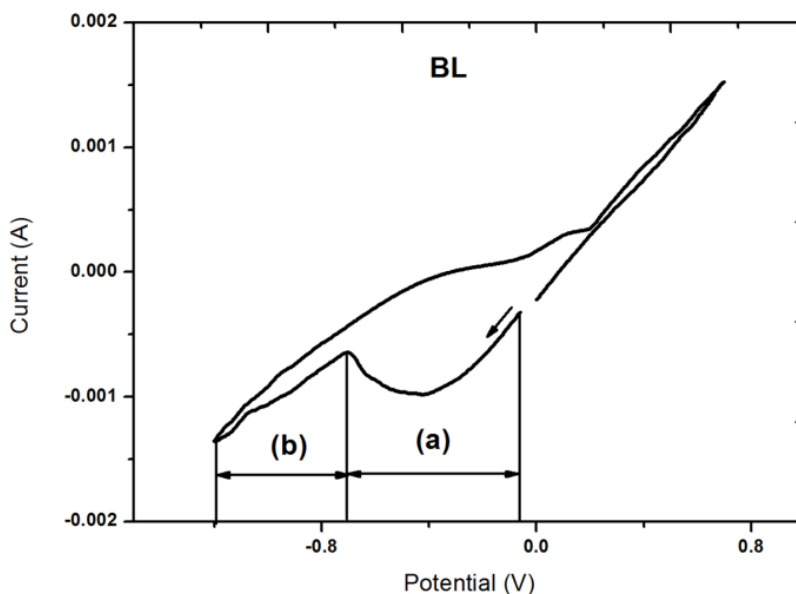
### **Estudios Voltamperométricos**

La respuesta voltamperométrica de la solución del caolín BG (figura 2) presenta un proceso de reducción en el intervalo (a) el cual es atribuido a la reducción de óxidos de Fe.



**Figura 2.** Voltamperogramas obtenido en la solución de caolín BG a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

En la figura 2 también se aprecia otro proceso catódico en el intervalo (b), el cual es atribuido a la reducción del medio.

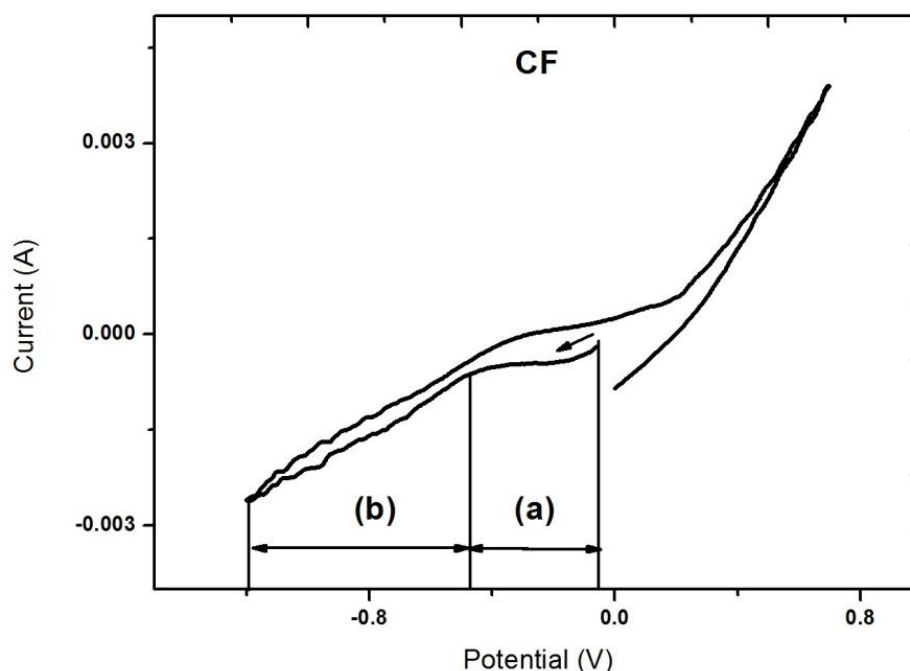


**Figura 3.** Voltamperogramas obtenidos en las soluciones de caolín BG y caolín BL respectivamente, a una velocidad de barrido de 25 mv /s cuando se inicia el barrido en dirección catódica.



En la figura 3 es posible observar también los dos procesos de reducción uno en el intervalo (a) y otro en el intervalo (b); atribuidos a la reducción de las especies de hierro y a la reducción del medio respectivamente. También se aprecia que en la muestra BL, el proceso (a) presenta una mayor corriente máxima de reducción  $-9.7E-04$  A respecto a  $-7.3E-04$  A de la muestra BG. Este comportamiento puede ser atribuido a que la presencia de Ti modifica la respuesta de reducción de los óxidos de Fe.

Al igual que en las muestras BG y BL (figuras 2 y 3) en la respuesta voltamperométrica del Caolín CF (figura 4) también se presentan los procesos de reducción a y b. Sin embargo, el proceso (a) para la solución CF presenta una corriente máxima de reducción menor ( $-4.5E-04$  A) a la del BG ( $-7.3E-04$  A), figuras 2 y 4 respectivamente. Este comportamiento puede ser atribuido a que al tener una menor cantidad de Ti en CF se tiene una menor interferencia en la respuesta de la reducción de los óxidos de Fe.



**Figura 4.** Voltamperograma obtenido en la solución de caolín CF a una velocidad de barrido de  $25 \text{ mv/s}$  cuando se inicia el barrido en dirección catódica.

Los resultados de los estudios voltamperométricos indican que la reducción de los óxidos de Fe en la muestra BG se lleva a cabo en el intervalo de potencial 0.01 a  $-0.47\text{V}$  y en el intervalo de corriente de  $-2.15E-04\text{A}$  a  $-7.3E-04\text{A}$ , dicha muestra es de



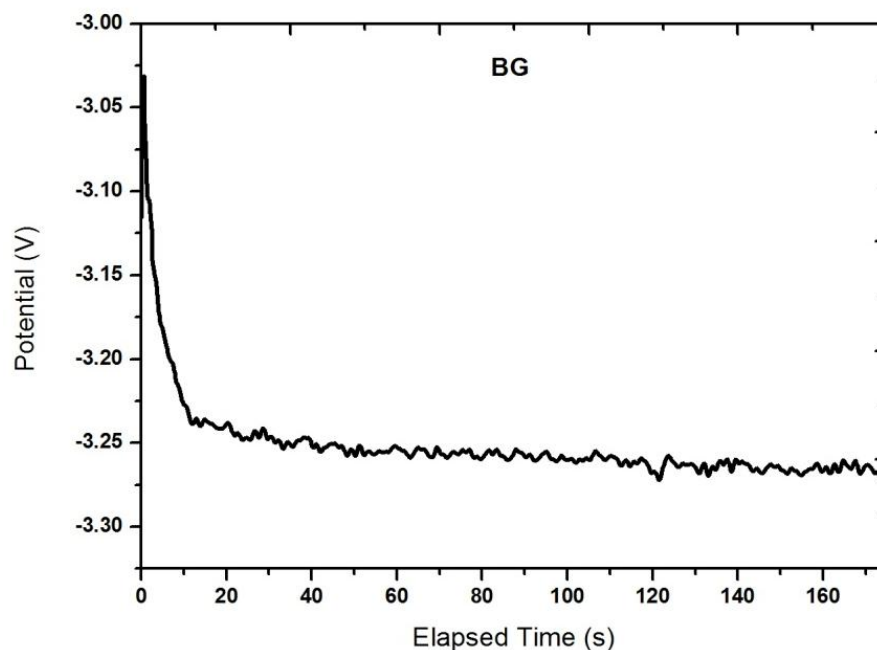
mayor interés debido a que contiene la mayor cantidad de óxidos de hierro y su coloración es beige.

Con la finalidad de identificar si el proceso (a) es la reducción de los óxidos de hierro se realiza un estudio cronopotenciométrico utilizando una corriente de  $-7\text{E}-04\text{A}$  en la solución de caolín BG con un arreglo de dos electrodos.

### Estudio Cronopotenciométrico de la solución BG (caolín beige)

200

En la figura 5 se muestra el transitorio cronopotenciométrico de la solución de caolín BG donde se observa una disminución considerable del potencial de celda hasta  $-3.25\text{ V}$  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 electrolisis. Este comportamiento indica que se está reduciendo una sola especie y que esta no se agota en la solución; en este caso la especie atribuida al óxido de hierro.



**Figura 5.** Transitorio cronopotenciométrico de la muestra de caolín BG, se llevo a cabo durante 180 segundos utilizando un arreglo de 2 electrodos con una corriente de  $-7.0\text{E}-04\text{A}$  obtenida en los estudios voltamperométricos.



Con la finalidad de verificar la disminución de los óxidos de Fe se realiza un estudio cronoamperométrico utilizando el potencial de celda de 3.25V impuesto durante 24 h.

### Estudio Cronoamperométrico

El resultado obtenido después de someter la muestra durante 24 horas a un potencial de 3.25V, fue la disminución del contenido de óxido de hierro cuyo resultado se muestra en la tabla 2.

**Tabla 2.** Composición química del caolín BG antes y después del estudio cronoamperométrico.

<i>Muestra</i>	% en peso	
	$Fe_2O_3$	$TiO_2$
<b>BG(original)</b>	2.09	2.42
<b>BG(después del proceso)</b>	1.85	2.32

Los resultados indican que se logró remover 11.48% del contenido de óxidos de hierro con respecto a la muestra original. Por otra parte, respecto al contenido de óxidos de titanio, no hubo un cambio significativo, lo cual indica que el proceso es específico y actúa sobre los óxidos de hierro.

### CONCLUSIONES

Los estudios de difracción de rayos X revelaron que las arcillas de caolín estudiadas contienen caolinita en mayor proporción, además de impurezas tales como óxidos de hierro, óxidos de titanio y cuarzo.



Los estudios voltamperométricos indicaron que los intervalos de potencial y corriente donde se puede llevar a cabo la purificación del caolín beige son entre 0.01 a -0.47V y -2.15E-04A a -7.3E-04A respectivamente.

El estudio cronopotenciométrico indica que se tiene la reducción de una sola especie en la muestra BG cuando se impone una corriente de -7.0E-04A, atribuida a los óxidos de Fe.

El estudio cronoamperométrico verifico la reducción de óxidos de Fe bajo las condiciones encontradas en el estudio cronopotenciométrico.

Las técnicas electroquímicas pueden ayudar en el proceso de purificación del caolín contaminado ayudando a aumentar su blancura y con ello su valor agregado.

## 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] H. H. Murray. *Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview*, Applied Clay Science, Vol. 17, pp. 207-221 Países Bajos (2000).
- [3] 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).
- [4] Departamento de Estadística Minera. *Anuario Estadístico de la Minería Mexicana Ampliada 2009*. Servicio Geológico Mexicano, pp 208-209, México, 2010.