



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

COORDINACIÓN GENERAL ACADÉMICA

Coordinación de Bibliotecas

Biblioteca Digital

La presente tesis es publicada a texto completo en virtud de que el autor ha dado su autorización por escrito para la incorporación del documento a la Biblioteca Digital y al Repositorio Institucional de la Universidad de Guadalajara, esto sin sufrir menoscabo sobre sus derechos como autor de la obra y los usos que posteriormente quiera darle a la misma.



Universidad de Guadalajara

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías

Maestría en Ciencias en Química

**ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO Y ESTRUCTURAL DE METALES
PARAMAGNÉTICOS EN SEDIMENTOS DEL LAGO DE CHAPALA**

Tesis de investigación que presenta:

Q. Alessandro García Huerta

Para obtener el Grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN QUÍMICA

Director:

Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arízaga

Co-director:

Dr. Sergio Gómez Salazar

Guadalajara Jalisco, México

Febrero 2016

Agradecimientos

El autor de este trabajo agradece a las personas que directa o indirectamente apoyaron el desarrollo de esta tesis: Maestro Sergio Oliva (Microscopío Electrónico de Barrido), Dr. Arturo Barrera (Difractómetro de Rayos X), Dr.a Sara Cortés (Espectrómetro Infrarrojo), Dr. Ricardo Manriquez y M. en C. José Tolentino (Espectrómetro EPR).

Además me gustaría agradecer en especial al Dr. Gregorio G. Carbajal Arízaga, director de esta tesis, por la orientación y supervisión, así como su apoyo, confianza y enseñanzas que me han ayudado a crecer personal y profesionalmente.

Al Dr. Sergio Gómez Salazar por el apoyo brindado en todo momento para la realización de este trabajo.

Al Dr. Maximiliano Bárcena y al Dr. Ricardo Manríquez por su valiosa participación en la revisión de este trabajo, así como sus enseñanzas durante clases.

Hago extensivo mi *agradecimiento* al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (*CONACYT*) por el sustento económico y a la Universidad de Guadalajara (*CUCEI*) por todo el apoyo ofrecido.

A mis padres, que siempre me motivan, apoyan y están conmigo.

A todos mis compañeros de clases por su compañía y amistad.

Por último un agradecimiento por el ánimo recibido por profesores, familia y amigos.



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA
CENTRO UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
SECRETARÍA ACADÉMICA
COORDINACIÓN DE PROGRAMAS DOCENTES

CUCEI/CPDOC/0537/2015

L.Q. Alessandro García Huerta
Presente

Por medio de la presente me permito comunicarle que fue aceptado por la Junta Académica correspondiente, el tema de tesis solicitado a esta Coordinación el día 08 de mayo de 2015, bajo el título:

"Estudio espectroscópico y estructural de metales paramagnéticos en sedimentos del lago de Chapala"

mismo que usted desarrollará, con objeto de dar lugar a los trámites conducentes a la obtención de grado de:

Maestro en Ciencias en Química

Así mismo le comunico que para el desarrollo de la citada tesis le ha sido designado como Director al Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga y como Co-director al Dr. Sergio Gómez Salazar.

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente
"Piensa y Trabaja"

Guadalajara, Jal., 12 de mayo de 2015

CENTRO UNIVERSITARIO DE
CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
COORDINACIÓN
DE PROGRAMAS
DOCENTES
Dr. Enrique Michel Valdivia
Coordinador de Programas Docentes



*Recibido
12/ mayo / 2015
Sergio Gómez Salazar*

Registro 030/2015

EMV/sijo



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías
Secretaría Académica / Coordinación de Posgrados /
Coordinación de la Maestría en Ciencias en Química

CUCEI/DQ/MCQ12/2016

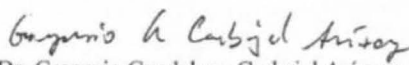
DR. ENRIQUE MICHEL VALDIVIA
COORDINADOR DE PROGRAMAS DOCENTES DEL CENTRO
UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
PRESENTE

Por este conducto hacemos de su conocimiento que, una vez revisada la tesis titulada: "Estudio espectroscópico y estructural de metales paramagnéticos en sedimentos del lago de Chapala", que ha sido desarrollada por el **L. Q. Alessandro García Huerta** con objeto de optar al grado de Maestro en Ciencias en Química, hemos concluido que el mencionado trabajo cumple con los requisitos académicos y metodológicos requeridos para la presentación del examen de grado, por lo cual autorizamos la impresión de la tesis en cuestión.

ATENTAMENTE
"PIENSA Y TRABAJA"

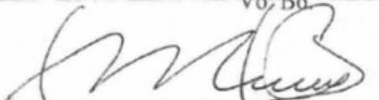
Guadalajara Jalisco, a 5 de febrero de 2016

COMITÉ DE LA MAESTRÍA EN CS. EN QUÍMICA



Dr. Gregorio Guadalupe Carbajal Arizaga
Director de la tesis

CUCEI 
COORDINACIÓN DE LA MAESTRÍA
EN CIENCIAS EN QUÍMICA DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Vo. Bo.


Dr. Maximiliano Barcena Soto
Sinodal revisor

Vo. Bo.


Dr. Ricardo Manríquez González
Sinodal revisor



UNIVERSIDAD DE GUADALAJARA

Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías
Secretaría Académica / Coordinación de Posgrados /
Coordinación de la Maestría en Ciencias en Química

CUCEI/DQ/MCQ13/2016

DR. ENRIQUE MICHEL VALDIVIA
COORDINADOR DE PROGRAMAS DOCENTES DEL CENTRO
UNIVERSITARIO DE CIENCIAS EXACTAS E INGENIERÍAS
PRESENTE

Por medio de la presente nos permitimos hacer de su conocimiento que, el trabajo de tesis presentado por el **L. Q. Alessandro García Huerta** para optar al grado de **MAESTRO EN CIENCIAS EN QUIMICA**, con el tema: "Estudio espectroscópico y estructural de metales paramagnéticos en sedimentos del lago de Chapala", ha sido revisado por los Lectores designados por la Junta Académica de este posgrado para tal fin y habiendo reportado que **SI CUMPLE** con el nivel metodológico exigido en su realización, es que esta junta Académica: **APRUEBA SU IMPRESIÓN.**

ATENTAMENTE
"PIENSA Y TRABAJA"
Guadalajara Jalisco, a 5 de febrero de 2016

DR. SERGIO MANUEL NUÑO DONLUCAS
PRESIDENTE DE LA JUNTA ACADÉMICA
CUCEI
COORDINACIÓN DE LA MAESTRÍA EN CIENCIAS EN QUIMICA DEL
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

DR. EDUARDO MENDIZABAL MIJARES
DRA. MARÍA DEL REFUGIO
TORRES VITELA
DR. FERMIN P. PACHECO MOISES
DR. LUIS GUILLERMO GUERRERO RAMÍREZ

Contenido

1.- Introducción	6
1.1 Lago de Chapala	6
1.2. Los metales en los sedimentos del lago de Chapala	6
1.3. Metales pesados	6
1.4. Arcillas sintéticas como modelo para estudio de estructura mineral.....	8
1.5. Técnicas de caracterización.....	9
1.5.1 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica.....	9
1.5.1.2 Fundamentos de EPR	10
1.5.1.2 El experimento EPR	13
1.5.1.3 Operación de un espectrómetro EPR.....	15
1.5.1.4 Análisis de hierro en muestras sólida por EPR.....	19
1.5.2 Espectroscopía FT-IR	20
1.5.3 Difracción de rayos X (XRD).....	21
2. Planteamiento del problema	24
2. Hipótesis.....	24
3. Objetivos	25
3.1 Objetivo General	25
3.2 Objetivos Específicos.....	25
4.- Metodología.....	26
4.1 Descripción del Método	26

4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	28
4.3 FT-IR/ATR.....	28
4.4 XRD.....	29
5. Resultados	30
5.1 Espectroscopía infrarroja	30
5.2 Análisis de EPR.....	40
5.3 Análisis SEM	48
5.4 Comparación con el modelo de arcilla sintética	53
6. Conclusiones	55
7. Recomendaciones.....	57
8. Anexos.....	64
Anexo 1.....	64
Espectros de EPR preliminares que se colectaron para encontrar las condiciones óptimas de análisis.	64
Anexo 2.....	69
Imágenes adicionales de microscopia SEM.	69
Anexo 3.....	80
Difractogramas de rayos X.....	80

Índice de figuras

Figura 1. Niveles de energía de un electrón colocado en un campo magnético. La flecha muestra la transición inducida por la absorción de radiación de microondas.....	11
Figura 2. La curva de la primera derivada muestra claramente una mejor resolución que la curva de absorción grafica en el modo convencional de absorbancia.	13
Figura 3. Diagrama de un espectrometro EPR.....	15
Figura 4. La modulación de campo de amplitud pequeña convierte la curva de absorción a la primera derivada.....	17
Figura 5. Tuvo klystron.....	17
Figura 6. Cavidad de microondas.....	18
Figura 7. Representación de la difracción de rayos X, acorde a la ecuación de Bragg.....	22
Figura 8. Esquema de un tubo generador de rayos X.....	23
Figura 9. Imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM).....	28
Figura 10. Espectro infrarrojo de la muestra del sedimento crudo.....	34
Figura 11 Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la primera extracción secuencial (muestra F1).	35
Figura 12. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la segunda extracción secuencial (muestra F2).	36
Figura 13. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la tercera extracción secuencial (muestra F3).	37
Figura 14. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la cuarta extracción secuencial (muestra F4).	38
Figura 15. Espectro de EPR del sedimento crudo.....	41
Figura 16. Espectro de EPR de la fracción F1.....	42
Figura 17. Espectro de EPR de la fracción F2.....	43

Figura 18. Espectro de EPR de la fracción F3	44
Figura 19. Espectro de EPR de la fracción F4.	45
Figura 20. Espectro de EPR de la arcilla sintética (LDH) dopada con iones Fe(III).	47
Figura 21. Imagen de microscopía electrónica de barrido de las muestra de sedimento crudo.	49
Figura 22. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del primer paso de la extracción secuencial (muestra F1).	50
Figura 23. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del segundo paso de la extracción secuencial (muestra F2).	51
Figura 24. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del tercer paso de la extracción secuencial (muestra F3).	52
Figura 25. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del cuarto paso de la extracción secuencial (muestra F4).	53

1.- Introducción

1.1 Lago de Chapala

La cuenca Lerma-Chapala forma parte de la región hidrológica No. 12, su ubicación geográfica está delimitada por los paralelos 19° 05' y 21° 32' de latitud norte y por los meridianos 99° 22' y 103° 31' de longitud oeste, en la porción centro occidental de México; cubre aproximadamente el 3% del territorio nacional con un área aproximada de 53,391 km².

El río Lerma desemboca en el Lago de Chapala, que tiene una capacidad total de 7,897 millones de metros cúbicos (Mm³).

El Lago de Chapala tiene una superficie total de 114,659 hectáreas (ha), de las cuales Jalisco ocupa el 86% y Michoacán el 14%. El lago tiene poca profundidad, en promedio 7.2 m.

Por sus múltiples usos, el lago constituye un recurso muy importante para la región y en especial para la Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG), al ser su principal fuente de abastecimiento, ya que aporta el 60% del agua que llega a la ciudad.¹

1.2. Los metales en los sedimentos del lago de Chapala

Una gran parte de los metales disueltos en medio acuoso en condiciones fisicoquímicas normales, son adsorbidos rápidamente por partículas, de este modo, los metales una vez fijados en los sólidos pueden adquirir movilidad química cuando las condiciones fisicoquímicas (temperatura, pH, etc.) sufren alguna modificación.²

1.3. Metales pesados

Procesos industriales y antropogénicos liberan constantemente iones de metales pesados en el medio ambiente como el cromo (VI), que es uno de los metales más peligrosos para la

salud pública, en comparación con otros estados de valencia, tales como el cromo trivalente, debido a su mayor movilidad y propiedades cancerígenas.³

La importancia del estudio de metales pesados en aguas y sedimentos es por su elevada toxicidad, alta persistencia y rápida acumulación en los organismos vivos. La toxicidad de estos metales, es proporcional a la facilidad de ser absorbidos a través de las membranas celulares, es decir, un metal disuelto en forma iónica es más tóxico y puede absorberse más fácilmente que estando en forma elemental (estado de oxidación cero), y además si ésta se encuentra en un estado de valencia reducida, aumentan las posibilidades de su oxidación y retención por los diversos órganos.⁴

La presencia de contaminación por metales pesados de la cuenca Lerma-Chapala, es preocupante, debido al alto potencial de toxicidad de algunos metales, ya que el lago es el destino final de dichos contaminantes. El incremento acelerado de la contaminación por metales potencialmente tóxicos, ha generado la necesidad de estudiar y comprender el destino de los contaminantes presentes en el ambiente.

El origen de la mayoría de los metales pesados en sistemas acuáticos naturales es el meteorización de las rocas y la erosión del suelo, aguas termales, actividad volcánica o por actividades antropogénicas, como desechos urbanos o industriales los cuales son descargados a los cuerpos de agua como lagos y ríos.⁵

Los metales entran en el ambiente acuático provenientes de una gran variedad de fuentes, incluyendo aquellos de origen natural a través del ciclo biogeoquímico y aquellos añadidos por fuentes antropogénicas tales como efluentes de tipo industrial, agrícola y desechos urbanos además de fuentes atmosféricas arrastrados por el agua.⁶

Los sedimentos actúan como portadores y posibles fuentes de contaminación por metales, ya que pueden ser liberados a la columna de agua por cambios en las propiedades químicas de los sedimentos lo que contribuye a la movilización de éstos contaminantes provocado por las condiciones ambientales tales como: pH, potencial redox, oxígeno disuelto o la presencia de quelatos orgánicos debido a que acelera la desorción, la partición, la degradación bacteriana y la oxidación de contaminantes orgánicos.⁷

La concentración de metales pesados en los sedimentos no sólo depende de fuentes antropogénicas o litogénicas (naturales), sino también de las características texturales, contenido de materia orgánica, composición mineralógica y ambiente depositacional.

1.4. Arcillas sintéticas como modelo para estudio de estructura mineral

Las arcillas, desde el punto de vista geológico, se definen como minerales inorgánicos con tamaños de partícula igual o menor a $2\mu\text{m}$ y su composición química es variada, predominando los aluminosilicatos. Los hidróxidos dobles laminares (LDH) son compuestos sintéticos con estructuras análogas a la hidrotalcita, por lo que en la literatura científica se les conoce también como compuestos tipo hidrotalcita, arcillas aniónicas o arcillas sintéticas.⁸

Las arcillas aniónicas poseen una estructura cristalina hexagonal u octaédrica. Constan de láminas de cationes metálicos cargadas positivamente, donde las superficies de las láminas están ocupadas por grupos hidroxilo, aniones y moléculas de agua. La hidrotalcita es el mineral más representativo entre ellas. Es una arcilla natural resultante de las variaciones isomórficas de capas tipo brucita $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ cuando se sustituyen cationes Mg^{2+} por cationes Al^{3+} . Estas

sustituciones confieren la carga positiva a las láminas. En la hidrotalcita, el anión carbonato es el anión predominante.

Las arcillas sintéticas pueden ser definidas por su espacio interlaminar, composición química y secuencia de apilamiento. La fórmula general que describe la composición química es: $[M^{2+}_1-xM^{3+}_x(OH)_2]_b+[An^-]_{x/n} \cdot mH_2O$, donde M^{2+} y M^{3+} son los metales divalente y trivalente, respectivamente, y An^- es el anión interlaminar.⁹

Para formar los LDHs se suele utilizar el método por precipitación el cual consiste en la adición paulatina y por goteo de una solución alcalina (NaOH, NH_4OH o KOH) a una solución que contiene la mezcla de dos sales metálicas (M^{2+} y M^{3+}) con anión común. Los parámetros considerados de mayor importancia en la preparación de LDHs por este método son la temperatura, pH, concentración de las sales metálicas en la solución, solubilidad, velocidad de flujo de reactantes, convección al titular, lavado, secado y envejecimiento del precipitado.⁸

1.5. Técnicas de caracterización

1.5.1 Espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica

Cuando el sistema paramagnético forma parte de una red cristalina, el campo cristalino produce varias líneas en un espectro de resonancia paramagnética electrónica (EPR por sus siglas en inglés); entonces se dice que el espectro presenta estructura fina, esas líneas dependen drásticamente de la orientación de la muestra respecto del campo magnético. En este tipo de

estudios, se analiza la anisotropía de los espectros (tanto de la estructura fina como de la estructura hiperfina); es decir, se determina la posición y el número de líneas de resonancia en función de la orientación de la muestra monocristalina con respecto al campo magnético (lo que se denomina estudio de la variación angular).

En primer lugar se debería precisar que la forma o perfil de las líneas de resonancia están determinadas por el tipo de interacciones existentes entre el sistema de espines y su entorno, mientras que el ancho de la línea depende de la intensidad de la interacción y el tiempo de relajación.

Con el EPR se pretende revelar la presencia de diferentes metales paramagnéticos provenientes de la contaminación antropogénica y proporcionar información sobre la estructura del sedimento, los valores de g nos proporcionarán la geometría en torno a los distintos iones.

El valor- g refleja la mezcla del momento angular orbital con el momento angular de giro. Por lo tanto, es una característica de las especies químicas. Este factor está descrito en la ecuación básica de EPR como $g = hv/\mu_B H_{res}$; donde g es una constante (que es característica para cada especie paramagnética) que depende de la energía (h es la constante de Planck y v , la frecuencia), del magnetón de Bohr (μ_B) y el campo magnético aplicado a la muestra (H_{res}).

1.5.1.2 Fundamentos de EPR

La espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica ha sido utilizada durante más de 50 años para estudiar una variedad de especies paramagnéticas. Aunque la espectroscopía EPR se supone que es un campo avanzado con una teoría completamente desarrollada, ha habido algunas sorpresas como problemas con compuestos organometálicos que han explorado nuevos

dominios en espacio de parámetros EPR. Empezaremos con una sinopsis de fundamentos de espectroscopia EPR.

Para profundos detalles sobre la teoría y práctica de la Espectroscopia EPR, puede referirse a uno de los excelentes textos sobre ésta espectroscopia.^{10,11}

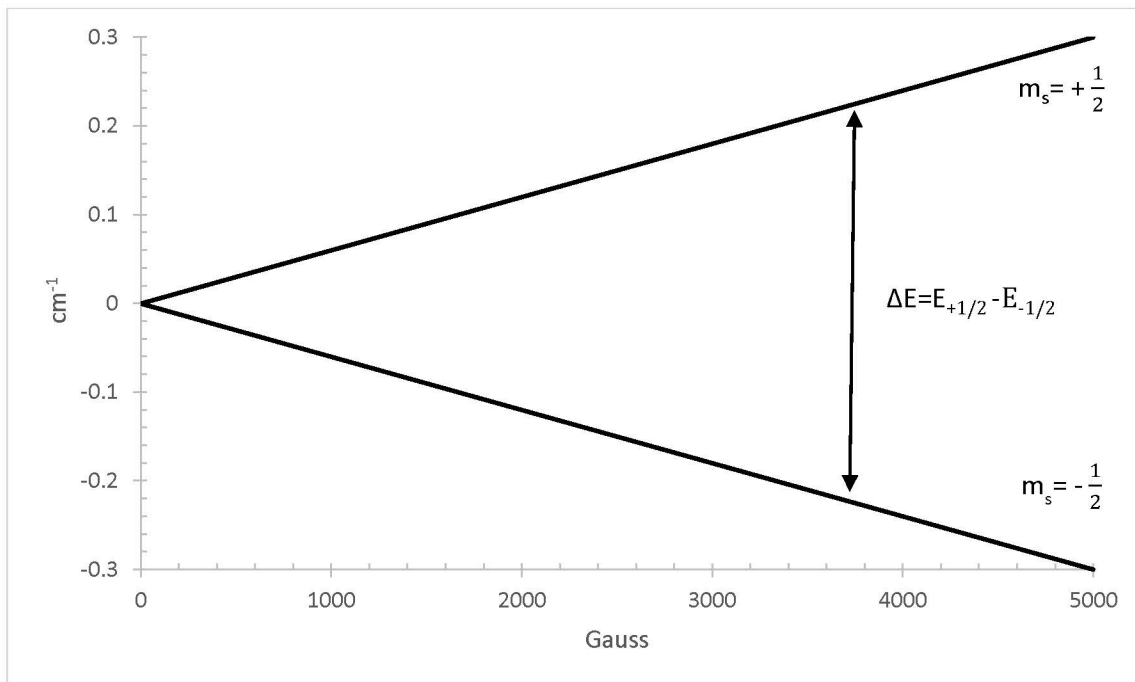


Figura 1. Niveles de energía de un electrón colocado en un campo magnético. La flecha muestra la transición inducida por la absorción de radiación de microondas.

La resonancia de espín electrónico (EPR) de un radical libre o complejo de coordinación con un número impar de electrones es el más simple de todas las formas de espectroscopia.

La degeneración del estado de espín se caracteriza por el número cuántico, $mS = \pm \frac{1}{2}$ es elevado por la aplicación de un campo magnético y la transición entre los niveles de espín son

inducidos por la radiación de la frecuencia apropiada, como muestra la Figura 1. Si los electrones desapareados en radicales fueron indistinguibles a partir de electrones libres, la única información contenida de un espectro EPR puede ser la intensidad integrada proporcional a la concentración del radical.^{11,10}

Afortunadamente, un electron desapareado interacciona con el ambiente, y los detalles del espectro EPR depende de la naturaleza de estas interacciones.

Hay dos tipos de interacciones con el entorno químico que son de importancia común en el espectro de un radical libre:

En la medida que el electrón desapareado pose un momento angular orbital, el momento magnético total es diferente del momento asociado únicamente al spin (tanto largos como cortos, dependen de cómo es el momento angular). Se acostumbra agrupar el orbital y el momento angular de espín entre ellos en un adecuado giro y para tratar el efecto como un cambio en la energía de transición del espín.

La energía de espín electrónica está dividida por la interacción de momentos magnéticos nucleares con la interacción nuclear hiperfina. Cada núcleo de espín I (momento magnético nuclear) divide los niveles de spin del electrón en $(2I + 1)$ subniveles.

Puesto que las transiciones se observan entre subniveles con los mismos valores de m_I , (donde m es el momento magnético del espín) el desdoblamiento spin nuclear de los niveles de energía se refleja en la división de la línea de resonancia.

Un aspecto importante de los espectros de EPR es que por lo general no se utiliza el pico de absorción sino su primera derivada debido a su mejor resolución (Figura 2).

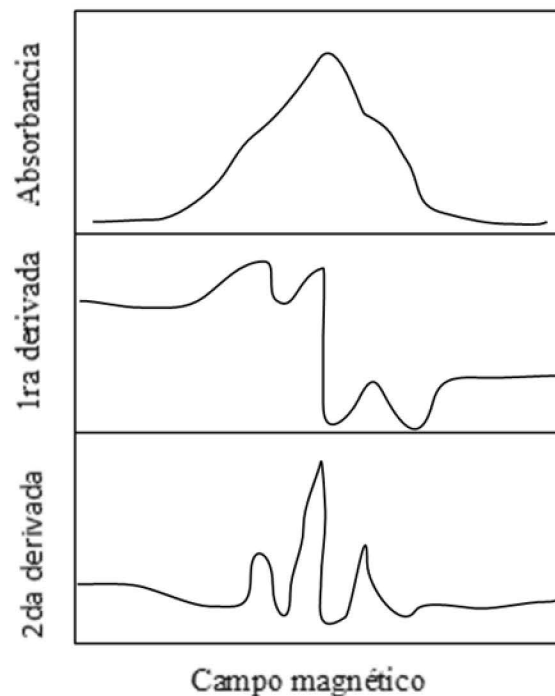


Figura 2. La curva de la primera derivada muestra claramente una mejor resolución que la curva de absorción graficada en el modo convencional de absorbancia.

1.5.1.2 El experimento EPR

Cuando un electrón es puesto en un campo magnético, la degeneración de la energía de espín del electrón es elevada como muestra la Figura 1 y como se describe por el hamiltoniano de espín. (Ecuación 1):

$$\hat{H} = g\mu_B B S_z \quad \text{Ecuación (1)}$$

En la Ecuación 1, g es llamado valor- g ($g_e = 2.00232$ por un electrón libre), μ_B es el magnetón de Bohr ($9.274 \times 10^{-28} \text{ J}\cdot\text{G}^{-1}$), B es la fuerza del campo magnético en Gauss y S_z es el componente- z del operador del momento angular de espín (el campo define la dirección z). La energía de los niveles de espín del electrón son fácilmente encontrados por la aplicación de los

hamiltonianos de espín a las funciones propias del espín del electrón correspondientes a $mS = \pm \frac{1}{2}$:

Así, la diferencia de energía entre los dos niveles, $\Delta E = E_+ - E_- = g\mu_B B$ corresponden a la energía que un fotón requiere para producir una transición:

$$h\nu = g\mu_B B \quad (2.3) \text{ o en números de onda: } (2.4) \text{ Cuando } g\mu_B/hc = 0.9348 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \text{ G}^{-1}.$$

Ya que el valor-g de radicales libres orgánicos y organometálicos son usualmente en el rango 1.8 - 2.2, el valor del electrón libre es un buen punto de inicio para describir el experimento.

Los campos magnéticos de hasta 15000 G se obtienen fácilmente con un electroimán con núcleo de hierro; de este modo podríamos utilizar la radiación de hasta 1.4 cm^{-1} ($\nu < 42 \text{ GHz}$ o $\lambda > 0.71 \text{ cm}$). La radiación con este tipo de longitudes de onda es en la región de microondas. Las microondas son normalmente manejados utilizando guías de onda diseñados para transmitir a través de una gama de frecuencias relativamente estrecha. Las guías de onda son tubos transversales rectangulares con dimensiones del orden de la longitud de onda a transmitir.

Como cuestión práctica, las guías de onda no pueden ser ni demasiado grandes ni pequeñas 1 cm es un poco pequeña y 10 cm un poco grande; la opción más común son las microondas de banda X, tiene el rango de 3.0 – 3.3 cm ($\nu \sim 9 \text{ GHz}$); en el medio de la banda X, la resonancia de electrones libres se encuentra en 3390 G.

Aunque la banda X es por mucho el más común, espectrómetros EPR están disponibles comercialmente en varios rangos de frecuencia.

1.5.1.3 Operación de un espectrómetro EPR

Aunque muchos diseños de espectrómetros han sido producidos a través de los años, la gran mayoría de instrumentos de laboratorio se basa en el diagrama simplificado, como se muestra en la Figura 3.

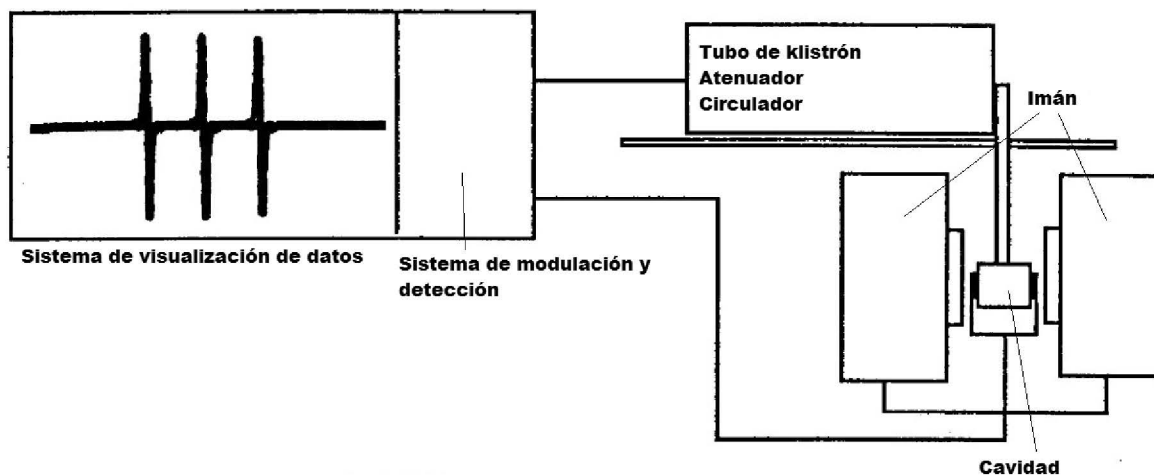


Figura 3. Diagrama de un espectrómetro EPR

Las microondas son generadas por el tubo de klystron y su potencia se regula con el atenuador. El circulador se comporta como un círculo de tráfico: las microondas que entran desde el klystron se encaminan hacia la cavidad donde la muestra es puesta.

Las microondas reflejadas por la cavidad se encamina al detector de diodo, y cualquier potencia reflejada por el diodo se absorbe completamente por la carga.

El diodo se monta a lo largo del vector-E de las microondas polarizadas en un plano y por lo tanto produce una corriente proporcional a la potencia de microondas reflejada desde la cavidad. Por lo tanto, en principio, la absorción de las microondas por la muestra se puede detectar observando una disminución de la corriente en el microamperímetro. En la práctica, por supuesto, tal medición de corriente continua sería demasiado ruidosa para ser útil.

La solución al problema de la relación señal-ruido es introducir un pequeño modulador de amplitud de campo.

Un campo magnético oscilante es superpuesto sobre el campo de corriente continua por medio de bobinas pequeñas, generalmente construidos en las paredes de la cavidad.

Este componente de corriente alterna es amplificado usando un amplificador selectivo de frecuencia, eliminando así una gran cantidad de ruido.

La modulación de la amplitud es normalmente menor que el ancho de línea. Así, la detección de la señal de corriente alterna es proporcional al cambio en la muestra de absorción. Como se muestra en la Figura 4, esta cantidad de detección es la primera derivada de la curva absorción.

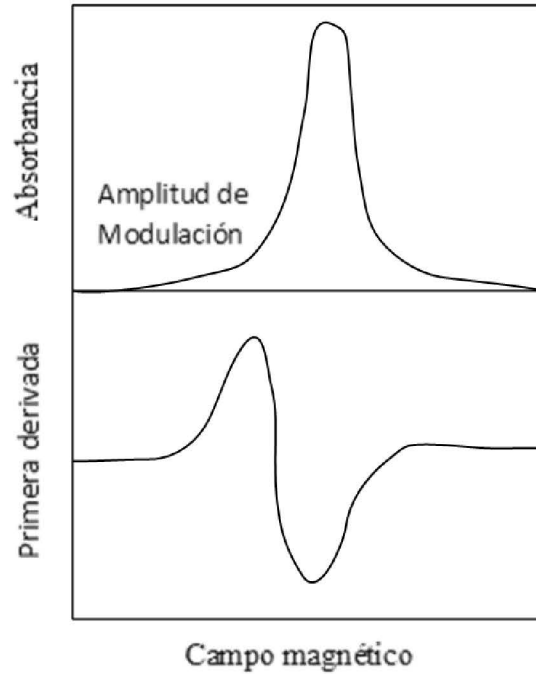


Figura 4. La modulación de campo de amplitud pequeña convierte la curva de absorción a la primera derivada.

Hay tres electrodos: un cátodo calentado desde el que se emiten los electrones, un ánodo para recoger los electrones, y un electrodo reflector altamente negativo que envía esos electrones que pasan a través de un agujero en el ánodo de vuelta al ánodo (Figura 5).

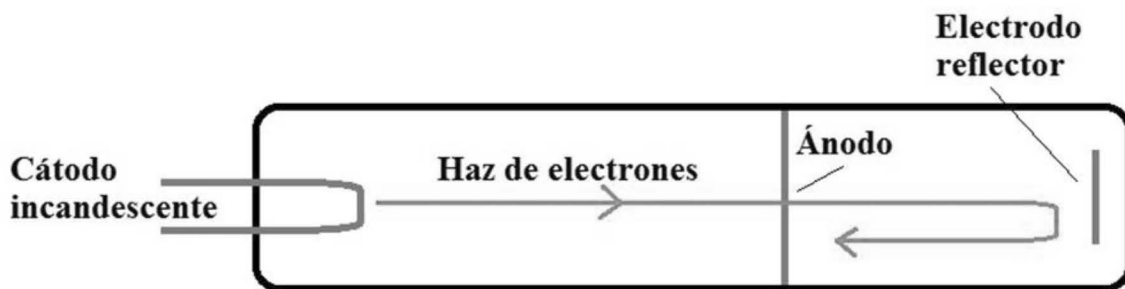


Figura 5. Tuvo klystron.

El movimiento de los electrones cargados desde el agujero en el ánodo al reflector y de vuelta al ánodo genera un campo eléctrico oscilante y por lo tanto la radiación electromagnética. El tiempo de tránsito desde el agujero para el reflector y de vuelta se corresponde con el periodo de oscilación ($\frac{1}{n}$). Así la frecuencia de microondas se puede ajustar (en un pequeño intervalo) mediante el ajuste de la distancia física entre el ánodo y el reflector o mediante el ajuste de la tensión de reflector. En la práctica, ambos métodos se utilizan.

La muestra se monta en la cavidad de microondas, mostrado en la Figura 6. La cavidad es una caja metálica rectangular, exactamente una longitud de onda. Una cavidad de banda X tiene dimensiones de aproximadamente $1 \times 2 \times 3$ cm.

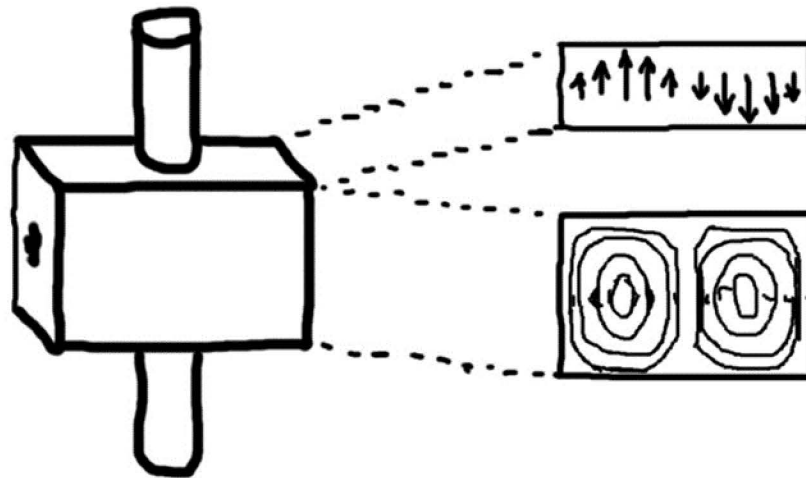


Figura 6. Cavidad de microondas.

Dado que la longitud de la cavidad no es ajustable, debe ser una longitud de onda exacta, el espectrómetro debe ser sintonizado de tal manera que la frecuencia del klystron sea igual a la

frecuencia de resonancia de la cavidad. El procedimiento de ajuste por lo general incluye la observación del modo de potencia del klystron. Es decir, el voltaje reflector del klystron es barrido y la corriente del diodo se traza en un osciloscopio u otro dispositivo.

Cuando la frecuencia del klystron está cerca de la frecuencia de resonancia de la cavidad, mucho menos energía es reflejada desde la cavidad para el diodo, lo que resulta en una inclinación en el modo de alimentación. La "inclinación de cavidad" se centra en el modo de potencia utilizando el ajuste de la frecuencia mecánica gruesa con el voltaje reflector utilizado para afinar.

1.5.1.4 Análisis de hierro en muestras sólida por EPR

El EPR es el método más utilizado para la investigación de clusters de iones de metales de transición en vidrios, por ejemplo Fe^{3+} .¹²⁻¹⁵ El espectro del ion Fe^{3+} en una matriz de vidrio proporciona información acerca del ambiente junto al ion paramagnético por las diferentes líneas que son observadas para los iones incluidos en unidades estructurales con iones unidos a los clusters y una simetría definida.

Estos espectros son caracterizados por resonancia de absorción por algunos valores del factor g ; en particular, la línea de absorción con $g = 9.7$ es atribuida a la posición romboédrica establecida.¹⁶ La resonancia a $g \approx 6.0$ es relacionada con una distorsión de un solo eje del ambiente del ion paramagnético el cual excede de modo significativo la interacción Zeeman.¹⁷⁻
¹⁹ La resonancia a $g \approx 4.3$ es debida a la transición con el doblete de Kramer más bajo en posiciones ocupadas por iones que son fuertemente distorsionadas por un campo cristalino de simetría axial con la adición de un significativo componente ortorrómbico (1/3 del componente

axial).^{16 20-23} La absorción a $g \approx 2.0$ es usualmente asignada a enlaces de iones Fe^{3+} en clusters de dímeros magnéticos y/o localizados en octaedros ligeramente distorsionados.^{24 25}

1.5.2 Espectroscopía FT-IR

El término espectroscopia comprende el uso de la absorción, emisión o dispersión de radiación electromagnética para estudiar la materia o procesos fisicoquímicos. Las técnicas espectroscópicas pueden ser destructivas, como la espectroscopia de masas, o no destructivas, como las espectroscopias de tipo vibracional.

Dentro de las espectroscopias de tipo vibracional, la espectroscopia infrarroja y la espectroscopia Raman son complementarias. Las moléculas tienen un conjunto de vibraciones de resonancia producidas por energía térmica. Cuando una molécula es expuesta a radiación desde una fuente de energía térmica, absorbe esta radiación solo a las frecuencias que correspondan a su modo de vibración molecular, en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, siendo localizada ésta entre las regiones visibles y la de microondas. De esta forma, una sustancia puede ser caracterizada midiendo la absorción de energía infrarroja de las moléculas que la componen.²⁶ La espectroscopia Raman comprende la medición de la longitud de onda y la intensidad de la luz dispersa de manera inelástica por las moléculas de una muestra estudiada. La región infrarroja del espectro electromagnético (1 - 100 μm) se divide en tres zonas, infrarrojo lejano (100 - 25 μm), medio (25 - 2.5 μm) y cercano (2.5 - 1 μm). En el infrarrojo medio se presenta la absorción por parte de enlaces moleculares, específicamente se presentan aquí vibraciones de tipo primario y es la más común y más empleada para el análisis de sustancias orgánicas. En las regiones lejana y cercana se dan solamente vibraciones

relacionadas con el esqueleto de la molécula y de tipo secundario que son difíciles de interpretar, por lo que son menos utilizadas.²⁶

La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que permite analizar todas las longitudes de onda del espectro infrarrojo simultáneamente, ofreciendo un método rápido y confiable para el análisis de muestras conteniendo una o más sustancias químicas. Esta ventaja permite el análisis de compuestos orgánicos, células y tejidos.

La técnica de reflexión total atenuada (ATR) consiste en el paso de un haz de radiación infrarroja (IR) a través de un cristal transparente al IR y de alto índice de refracción, sobre el que está colocada la muestra. En su paso a través del cristal, el haz IR incidente se refleja varias veces y la superficie de la muestra absorbe parte de la radiación a frecuencias características; por lo tanto, un requerimiento de vital importancia es que haya el contacto adecuado entre el cristal y la muestra.²⁷

1.5.3 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es una técnica que se usa comúnmente en el estudio de los materiales, debido a que la información que se puede obtener de un difractograma, que ayuda a determinar su estructura cristalina, parámetro de red y tamaño del cristal. La técnica consiste en incidir un haz de rayos X a un cristal el cual se reflejará o se difractará hacia distintos ángulos, en un espacio interplanar específico del cristal.

Considerando un plano de una estructura regular del cristal, si dos haces incidentes en paralelo sufren dispersión en fase o una interferencia constructiva el ángulo de dispersión es igual al ángulo de incidencia ya que en este caso el camino óptico de los dos haces es el mismo

(Figura 7). La relación de los rayos difractados con el espacio interplanar se puede obtener mediante la ecuación de Bragg (ecuación 2).²⁸

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Ecuación (2)}$$

Donde:

n es un número entero igual o mayor que uno; es el orden de la difracción.

λ es la longitud de onda de los rayos X.

d_{hkl} es la distancia entre los planos de la red cristalina con índices de Miller (h k l).

θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión.

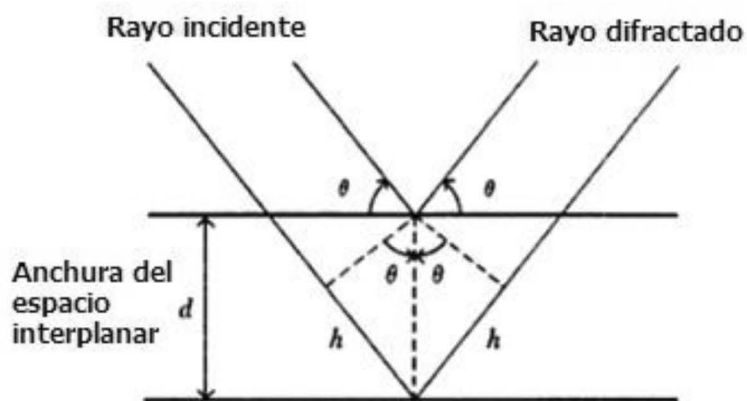


Figura 7. Representación de la difracción de rayos X, acorde a la ecuación de Bragg.

En la Figura 8 se muestra el tubo generador de rayos X. Entre los componentes principales de un difractómetro se encuentran, el tubo generador de rayos X con un ánodo, cátodo, rejillas, monocromador, sistema de enfriamiento y detector.

El tubo generador de rayos X alberga un cátodo y un ánodo el cual es de cobre, el cátodo tiene un filamento de tungsteno por donde viajan los electrones, la diferencia de potencial producida choca en un blanco que puede ser de cobre, molibdeno, cobalto, hierro, etc. Los rayos X de fondo, que son los que chocan con el blanco atraviesan una ventana de berilio, la cual debido a su bajo número atómico permite el paso de los rayos X.²⁹

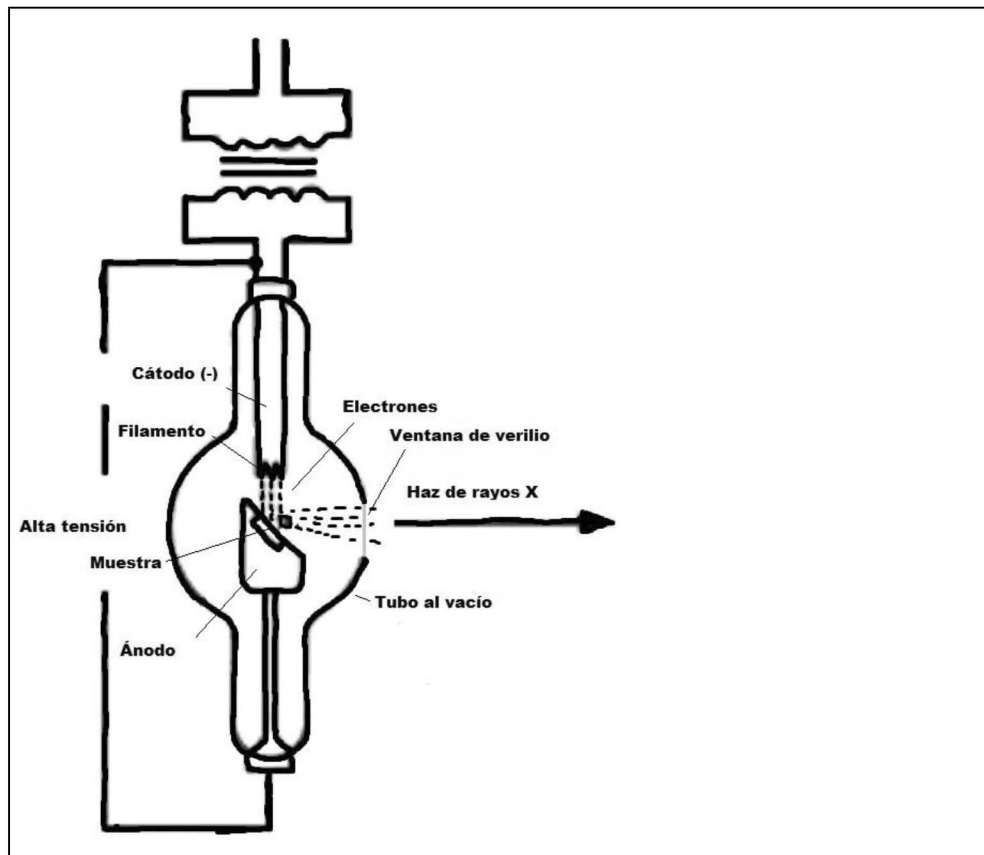


Figura 8. Esquema de un tubo generador de rayos X.²⁹

2. Planteamiento del problema

Es necesario el conocimiento de la estructura y composición de las fases sólidas de sedimentos para entender los mecanismos de retención de metales de transición o contaminantes orgánicos a escala molecular. Con este propósito, la caracterización de muestras de suelo del Lago de Chapala se llevará a cabo utilizando diversas técnicas como difracción de rayos X (DRX), resonancia paramagnética electrónica (EPR), espectroscopia infrarroja (IR/ATR), espectroscopia Raman y microscopía electrónica de barrido (SEM). La combinación de estas técnicas nos permitirá obtener un conocimiento preciso de la estructura y composición química.³⁰

2. Hipótesis

El uso de arcillas sintéticas servirá como modelo para comparar mediante técnicas de caracterización el entorno químico de metales paramagnéticos presentes en los sedimentos del lago de Chapala.

3. Objetivos

3.1 Objetivo General

- Explorar la presencia de metales paramagnéticos en los sedimentos del lago de Chapala a fin de dejar antecedentes sobre su entorno químico y posible origen natural o antropogénico.

3.2 Objetivos Específicos

- Identificar metales paramagnéticos en sedimentos del lago de Chapala mediante espectroscopía EPR.
- Sintetizar en el laboratorio arcillas sintéticas que contengan los metales paramagnéticos presentes en los sedimentos del lago.
- Caracterizar los compuestos sintetizados en el laboratorio mediante difracción de rayos X (XRD).
- Caracterizar sedimentos del lago de Chapala mediante resonancia paramagnética electrónica (EPR).
- Caracterizar sedimentos del lago de Chapala y las arcillas sintéticas mediante espectroscopia infrarroja y microscopía electrónica de barrido.

4.- Metodología

4.1 Descripción del Método

Las muestras de sedimento que se utilizaron para el desarrollo de esta tesis se obtuvieron del Lago de Chapala del sitio denominado depocentro, debido a que es el sitio de menor alteración por las corrientes de agua en el lago.³¹ Se tomaron núcleos de sedimento a los cuales se recolectaron los primeros 10 cm para su tratamiento y posterior análisis. Una porción de cada muestra se tamizó en húmedo en un tamiz de malla $< 63 \mu\text{m}$, con la finalidad de obtener un diámetro de partícula homogéneo, una vez tamizadas se secaron en una estufa a una temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

Se empleó el procedimiento de extracción secuencial de metales propuesto por Tessier³², utilizando 1 g de sedimento seco previamente tamizado ($\leq 63 \mu\text{m}$).

Para la primera fracción, i) metales intercambiables (F1), se utilizaron 10 mL de una solución de cloruro de magnesio (1 M MgCl_2 pH 7.0) con agitación continua durante 2 horas.

Para la segunda fracción, ii) metales unidos a carbonatos (F2), al sedimento resultante de la primera fracción se le agregaron 8 mL de acetato de sodio (1 M NaOAc) ajustado a pH 5.0 con ácido acético (HOAc) y se dejó en agitación durante 5 horas.

Para la tercera fracción, iii) metales unidos a óxidos de Fe y Mn (F3), al sedimento resultante de la segunda fracción se le agregó 25 mL de una solución de clorhidrato de hidroxilamina (0.04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) en 25% v/v de HOAc y se calentó a reflujo a una temperatura de $96 \pm 3^\circ\text{C}$ con agitación ocasional.

Para la cuarta fracción, iv) metales unidos a materia orgánica (F4), al sedimento resultante de la tercera fracción se le agregó 3 mL de ácido nítrico (0.02 M HNO_3) y 5 mL de

peróxido de hidrógeno (H_2O_2 30%) ajustado a pH 2.0 con HNO_3 y se calentó a reflujo a $85 \pm 2^\circ\text{C}$ por 3 horas con agitación ocasional. Después de enfriarse, se añadió 5 mL de acetato de amonio (3.2 M NH_4OAC) en 20% v/v de HNO_3 , posteriormente se diluyó a 20 mL con agitación por 30 min.

Después del tratamiento para cada fracción la suspensión resultante se centrifugó a 4000 rpm por 20 min y se recolectó el líquido sobrenadante por decantación. La arcilla húmeda se secó a 70°C , hasta obtener un sólido que se procedió a pulverizar.

Por otro lado, se preparó una arcilla sintética (también conocida como hidróxido doble laminar) conformada por cationes de zinc y aluminio que son silenciosos en la técnica de resonancia. A esta arcilla se le colocó un dopaje de Fe^{+3} , cuyo espectro resultante será comparado con los correspondientes a las fracciones del sedimento del lago de Chapala.

Los sedimentos y la arcilla sintéticas se analizaron mediante la espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR) para identificar la coordinación química del metal paramagnético. La caracterización de los metales paramagnéticos mediante la técnica de resonancia paramagnética electrónica se realizó en un espectrómetro JEOL, aplicando un campo de 50 a 4000 gauss y con una radiación de microondas de 9 GHz. Las muestras secas se colocaron dentro de un tubo de cuarzo y se analizaron a temperatura ambiente.

Los espectros infrarrojos se colectaron mediante el método de Reflexión Total Atenuada (ATR) a cada fracción resultante de la extracción secuencial y a las arcillas sintéticas. El rango de longitudes es de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$.

4.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

Se analizaron las muestras por medio de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Marca Tescan modelo MIRA 3 LMU., ubicado en el CUCEI (centro de ciencias exactas e ingenierías) (Figura 9). La muestra se pulverizó en mortero de ágata previo al análisis. Se depositó una capa fina del polvo a analizar sobre una cinta doble cara de carbono adherida a un portamuestras cilíndrico (previamente lavado) de cobre de aproximadamente de 1 cm de diámetro.

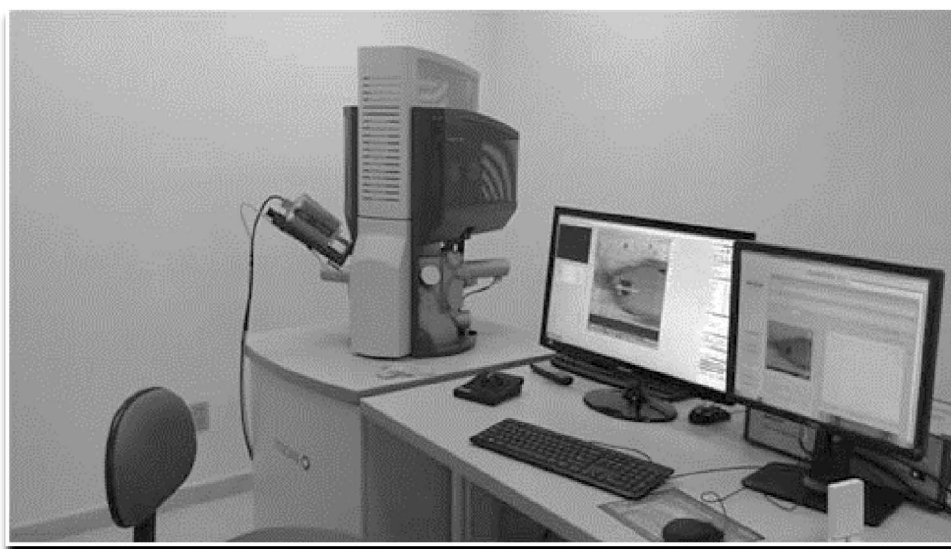


Figura 9. Imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM).

4.3 FT-IR/ATR

Se separó una pequeña cantidad de muestra de LDH funcionalizado, se colocó directamente en el accesorio de ATR del espectrofotómetro de IR, marca Perkin Elmer y se tomaron lecturas en un rango de 4500 a 400 cm^{-1} , una vez terminadas las lecturas se limpió el accesorio de ATR y se guardaron los resultados obtenidos.

4.4 XRD

Se molió una pequeña cantidad de muestra de LDH funcionalizado, se colocó la muestra en una celda de vidrio hasta formar una película delgada, se introdujo la muestra en el difractómetro de rayos X (anodo de cobre $\lambda = 1.5604 \text{ \AA}$), se leyeron las muestras en un rango de 2θ de 2° a 65° . Se sacó la muestra del equipo y se guardaron los resultados obtenidos.

5. Resultados

5.1 Espectroscopía infrarroja

De acuerdo con el diseño de extracción secuencial propuesto por Tessier, los cationes de metales se eliminan de sedimentos mientras que la matriz sólida permanece inalterada³³.

Enumeradas en la Tabla 1 se muestran las asignaciones de las bandas presentes en los espectros de todas las fracciones. Los espectros de infrarrojo recogidos de los productos sólidos después de cada tratamiento se presentan ligeras modificaciones pero significativas a lo largo del proceso de extracción secuencial (Figura 11). Las bandas comunes en los espectros FTIR del sedimento en crudo y todas las fracciones (F1 a F4) son probablemente debido a minerales tales como cuarzo en la arena, arcillas de aluminosilicatos 2:1 (por ejemplo, esmecita e ilita - hidratado o no), caolinita (no hidratado 1:1 capa de aluminosilicatos de arcillas) y calcita (CaCO_3).

Estos minerales están presentes en una significativa cantidad en todas las muestras. La mayor parte de asignaciones de $2000 - 550\text{cm}^{-1}$ son atribuibles a cuarzo. Aquellas a partir de $3600 - 3000\text{cm}^{-1}$ corresponden a esmecitas, ilitas, caolinitas y agua entre láminas.³⁴⁻³⁶ (ver lista de asignaciones en la Tabla 1)

La Figura 10 presenta el espectro del sedimento inicial (sin extracción) identificada como “cruda”. La posible interacción con metales pesados/metales traza y grupos carboxílicos en materia orgánica o ácidos húmicos fueron identificadas en sedimento “crudo” a través de las intensas bandas a $1650-1620\text{cm}^{-1}$ asignadas al estiramiento asimétrico del carboxilato metálico.^{35,36}

Conforme a la evolución de los pasos de la extracción, las señales metal-carboxilato disminuye la intensidad, mientras la banda cercana a 1740 cm^{-1} (C=O) aparece en la muestra extraída F2, F3 y F4 (Figuras 12,13 y 14), probablemente debido a la pérdida de metal, el grupo C=O del ácido carboxílico es expuesto.³⁵

Aunque, la banda alrededor de 1640 cm^{-1} también podría estar relacionada con la flexión H-O-H del agua, hemos descartado ésta molécula teniendo en cuenta que las muestras, en este trabajo, se secaron a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.³⁵ Además, incluso si el agua estuviera en las muestras, la temperatura de secado era la misma. Por lo tanto la intensidad debido al agua debe ser la misma.

Otra asignación que señala la presencia de materia orgánica se puede ver alrededor de 1510 cm^{-1} para los anillos aromáticos C = C. Esta señal mostró una ligera disminución después del proceso de extracción, pero se mantuvo incluso después del paso de extracción 4 (metal ligada a la materia orgánica). Este efecto podría deberse al carácter refractario de aromáticos en la materia orgánica. Sin embargo, el proceso de extracción casi eliminó los pequeños picos de los grupos alquilo (en $2851\text{-}2925\text{ cm}^{-1}$, observados en la muestra cruda y F2; Figuras 10 y 12, respectivamente). Estos picos se relacionan con el grupos $-\text{CH}_2$ en los sedimentos de materia orgánica probablemente proveniente de material lipídico de la pared celular.³⁴

La banda de absorción intensa cerca de 1430 cm^{-1} se atribuye en gran parte a la vibración de estiramiento de carbonato en los sedimentos,³⁵⁻³⁷ pero también se solapa con la señal de la deformación antisimétrica de grupos de compuestos alifáticos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2$ de ácidos húmicos.³⁸ Como era de esperar, esta señal desaparece después de la etapa 2 de la extracción (la fracción de metales ligada a carbonatos). Lo mismo es cierto después de la etapa 3 - Aunque para la etapa 4 la banda regresó a su asignación normal de posición. Otra asignación para el carbonato fue observada por un pequeño pico alrededor de 880 cm^{-1} .^{35,37,39} Este pico disminuyó en la etapa de

extracción del tratamiento 2 (Figura 12), lo que indica las pérdidas de carbonatos de la composición de sedimentos originales.

Estos resultados están de acuerdo con Youssef *et al.* en 2014³⁹ donde después del tratamiento CH₃COOH-ultrasonido de los sedimentos, los picos de carbonato a 862 cm⁻¹ desaparecieron, mientras que el pico alrededor de 1438 cm⁻¹ está todavía presente. Veerasingam y Venkatachalapathy³⁷ también observaron la desaparición de los picos de carbonato (1460 y 880 cm⁻¹) a partir del espectro registrado después del tratamiento ácido de los sedimentos (HCl). El FTIR evidenció la creciente intensidad de una banda nítida a 668 cm⁻¹ después de cada etapa de extracción. Esta banda se atribuye a los óxidos minerales tales como hematita; esta hipótesis está reforzada por la presencia de una banda a 915 cm⁻¹.⁴⁰

Todos los espectros muestran una banda aguda y amplia centrada a 1000 cm⁻¹ las cuales se atribuyen, en la mayoría de los casos, a Si-O³⁵⁻³⁷ y esto también podrían solaparse con las señales de monóxido de carbono (CO).⁴¹ La banda es ancha en el sedimento crudo, así como de las fracciones F1 a F3. Después de la eliminación de la materia orgánica (F4), la banda se estrechó, lo que indica la pérdida del área de la banda perteneciente a los hidratos de carbono y el grupo restante al modo de estiramiento Si-O. Una de las bandas parece estar compuesta de dos señales, por lo tanto el Si-O se encuentra en dos minerales detectables identificados como Si-O (i) y Si'-O (ii) en la Figura 11. La identificación exacta de estos minerales no se puede realizar con las técnicas disponibles, únicamente se puede inferir con el espectro que son dos minerales diferentes.

La banda ancha en 3400 cm⁻¹ también está relacionada con los hidrocarburos^{39,41} y se pueden superponer con ácidos carboxílicos, fenoles, amidas y grupos -OH en arcillas.^{34,41} Esta banda disminuyó después de cada tratamiento de extracción y casi desapareció con la extracción

F3. La sospecha es que el tratamiento de extracción contribuyó para oxidar compuestos poco estables en el sedimento.

Las bandas agudas en la región -OH aparecen debido a los sitios bien organizados del cristal. La banda más intensa en el sedimento crudo apareció en 3620 cm^{-1} , mientras que en 3695 cm^{-1} es menos intensa. Esto indica que el mineral que produjo la banda 3620 cm^{-1} está en el contenido mineral más grande, pero disminuye después de cada extracción. Aunque no se sabe qué mineral produce esta banda, es posible decir que es químicamente menos estable que la que produce la banda en 3695 cm^{-1} ya que este casi alcanzó el 50% de la intensidad relativa en comparación con la señal en 3620 cm^{-1} posiblemente de OH's libres.

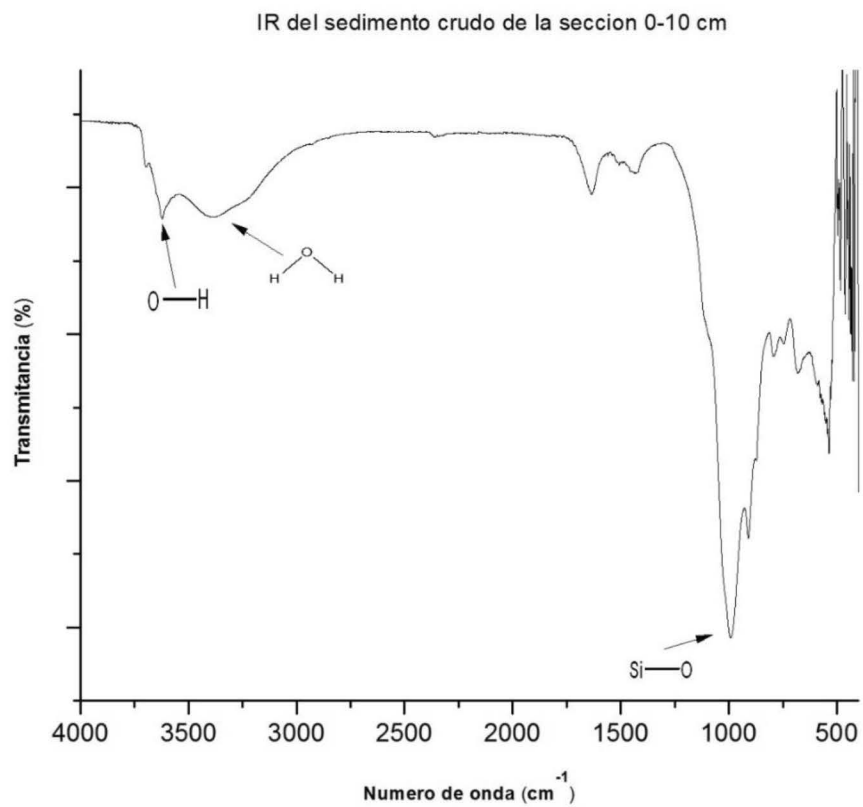


Figura 10. Espectro infrarrojo de la muestra del sedimento crudo, ver detalles completos de las bandas y asignaciones en la Tabla 1.

IR del sedimento de la seccion 0-10 cm después del primer paso de la extraccion secuencial

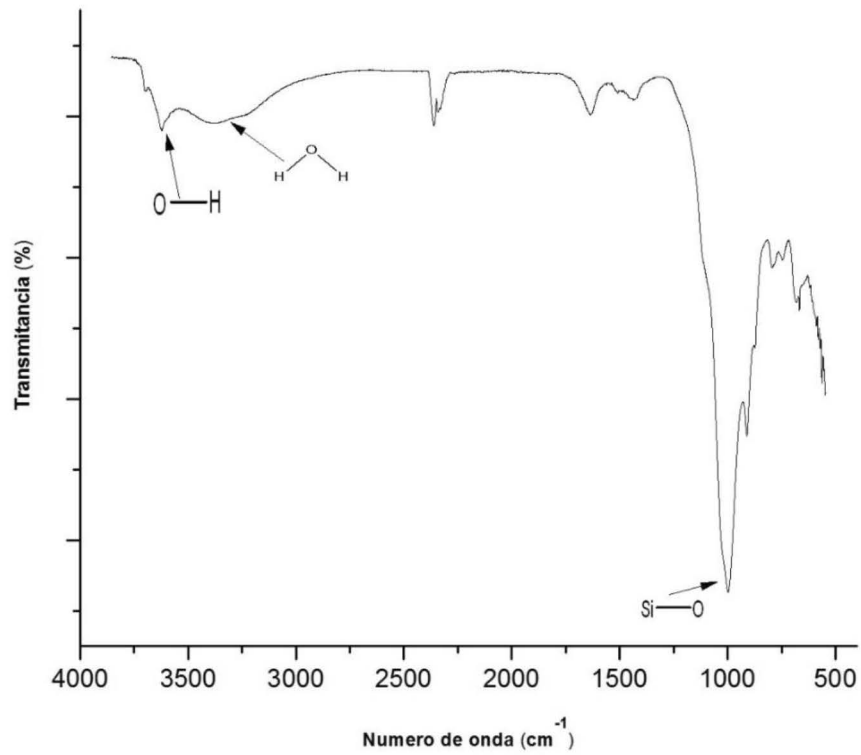


Figura 11 Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la primera extracción secuencial (muestra F1), ver detalles completos de las bandas y asignaciones en la Tabla 1.

IR del sedimento de la seccion 0-10 cm después del segundo paso de la extraccion secuencial

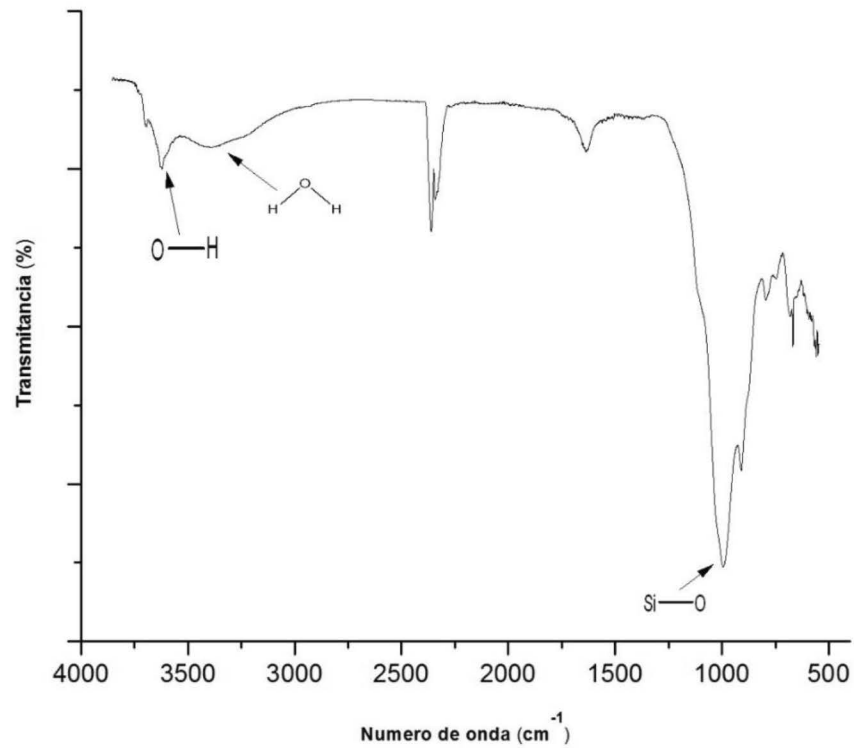


Figura 12. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la segunda extracción secuencial (muestra F2), ver detalles completos de las bandas y asignaciones en la Tabla 1.

IR del sedimento de la seccion 0-10 cm después del tercer paso de la extraccion secuencial

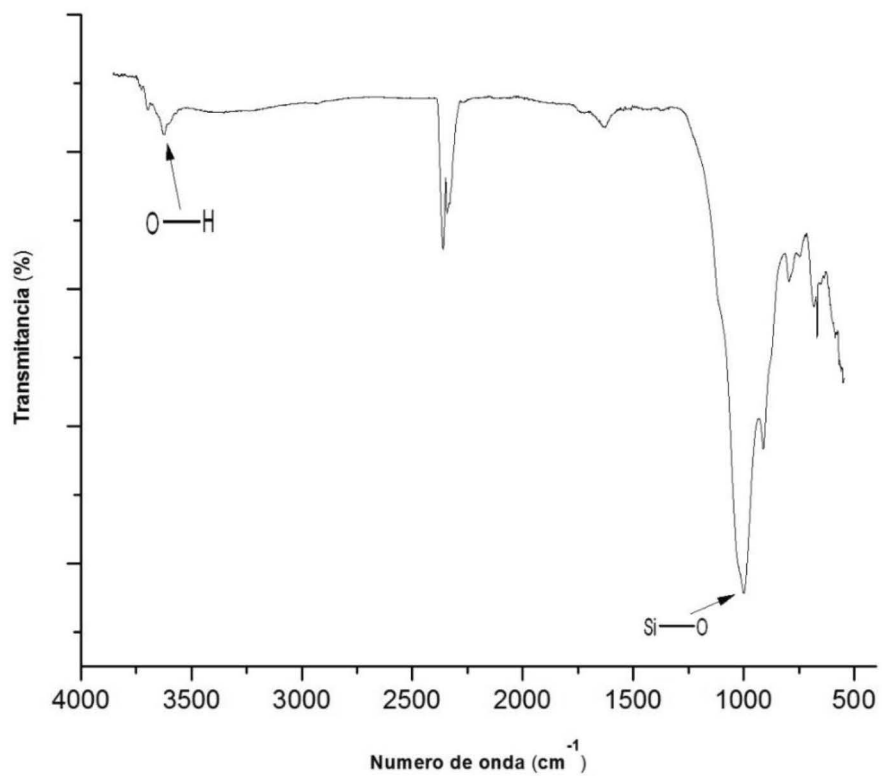


Figura 13. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la tercera extracción secuencial (muestra F3), ver detalles completos de las bandas y asignaciones en la Tabla 1.

IR del sedimento de la seccion 0-10 cm después del cuarto paso de la extraccion secuencial

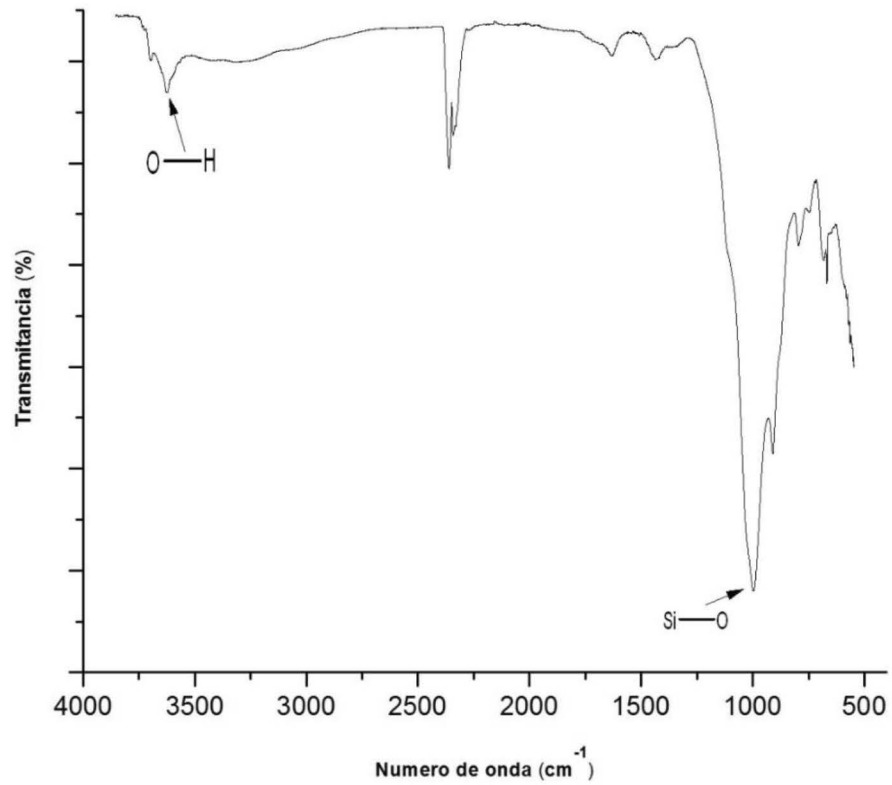


Figura 14. Espectro infrarrojo de la muestra obtenida de la cuarta extracción secuencial (muestra F4) ver detalles completos de las bandas y asignaciones en la Tabla 1.

Tabla 1. Asignaciones de las bandas presentes en los espectros de todas las fracciones.

Número de onda (cm⁻¹)	Asignación	Referencia
3694	Estiramiento -OH, esmectita, illita, arcillas de caolinita	(Forrester et al., 2013; Ibrahim et al., 2008)
3624	Al ₂ (OH) ₃ esmectitas	(Ibrahim et al., 2008)
3400-3415	Agua interlaminar; estiramiento de fenol O-H, carbohidratos y compuestos de ácido carboxílico y amida (N-H)	(Forrester et al., 2013; Li et al., 20013; Youssef et al., 2014)
2924~2925	Estiramiento simétrico de CH alifático de sustancias húmicas	(Ibrahim et al., 2008; Mahmoud et al., 2012)
2851~2857	Estiramiento asimétrico CH de sustancias húmicas	(Ibrahim et al., 2008; Mahmoud et al., 2012)
1632~1638	Estiramiento asimétrico COO de carboxilato metalico	(Ibrahim et al., 2008; Mahmoud et al., 2012)
1550~1570	Vibración C=O amida II	(Li et al., 2013)
1510~1515	Vibración C=C de anillos aromáticos (lignina)	(Li et al., 2013)
1431	Estiramiento -CO ₂ ; picos de calcita; asimétrico de CH ₃ y CH ₂	(Forrester et al., 2013; Ibrahim et al., 2008; Mahmoud et al., 2012; Polak et al., 2011; Veerasingam & Venkatachalapathy, 2014;)
996~1100	Estiramiento asimétrico Si-O; estiramiento asimétrico C-O de carbohidratos	(Peltre, Bruun, Du, Thomsen & Jensen, 2014)
912~914	Fe(OH) ₃ ; Al(OH) ₃	(Ibrahim et al., 2008; Mahmoud et al., 2012; Russel & Fraser, 1994)
862~880	Vibración OH; flexión de picos de carbonato	(Ibrahim et al., 2008; Veerasingam & Venkatachalapathy, 2014; Youssef et al., 2014)
791 800~750	Si-O-Al; Si-O-Fe	(Russel & Fraser, 1994)
676~693	Cuarzo	(Ibrahim et al., 2008)
668	Hematita	(Russel & Fraser, 1994)
563	De minerales M-O	(Mahmoud et al., 2012)

5.2 Análisis de EPR

Los espectros EPR del sedimento crudo y seco y de las fracciones extraídas (F1 a F4) mostrados en las Figuras 15-20, presentan dos regiones de absorción del hierro que también han sido observados en los sedimentos y suelos de manglares.⁴²⁻⁴⁴ La absorción a un campo inferior (~160 mT) corresponde a $g = 4.22$, donde el factor g se estima a partir $g = h\nu/\mu_B H_{res}$; h es la constante de Planck, ν es la frecuencia y μ_B es el magnetón de Bohr. Esta absorción puede ser debida a centros de Fe^{3+} en los sitios rómbicos con posibles distorsiones.^{44,45} Una característica de cationes de hierro que producen esta señal es la dispersión dentro de una matriz sólida y se le refiere como dominio de hierro diluido.⁴⁴ Las evidencias de hierro libre en muestras sólidas muestran un $g \cong 4.3$ ⁴⁶ lo que sugiere que las especies de hierro con $g = 4.22$ en las facciones de sedimentos no toman parte en un mineral de hierro regular, pero se extiende a lo largo de toda la muestra.

La segunda señal de absorción a 328 mT con $g = 2.0693$ es típico de cations de Fe^{3+} en dominios concentrados y esta situación es más probable que ocurra en minerales ricos en hierro^{44,45}.

Un estudio similar llevado a cabo en muestras de TiO_2 dopado con cationes Fe^{3+} , produce partículas de TiO_2 con hierro introducido dentro de la estructura produce una señal de $g = 2.0$ y cationes de hierro aislados adsorbidos en las partículas de la superficie dando una respuesta de resonancia con $g = 4.3$ ⁴⁷; este modelo podría ser utilizado en los sedimentos donde los minerales de silicatos en gran cantidad (apoyados por una intensa señal de Si-O en FTIR) retienen hierro adsorbido sobre la superficie ($g = 4.3$), mientras que las partículas minerales de hierro también

están presentes ($g = 2.0$). Adicionalmente algunos cationes de hierro están probablemente formando clusters ya que la señal de $g = 4.3$ presenta un hombro a 100 mT⁴⁷. Ésta descripción es válida para las muestras cruda, F1 y F2 mostradas en las Figuras 15,16 y 17, respectivamente.

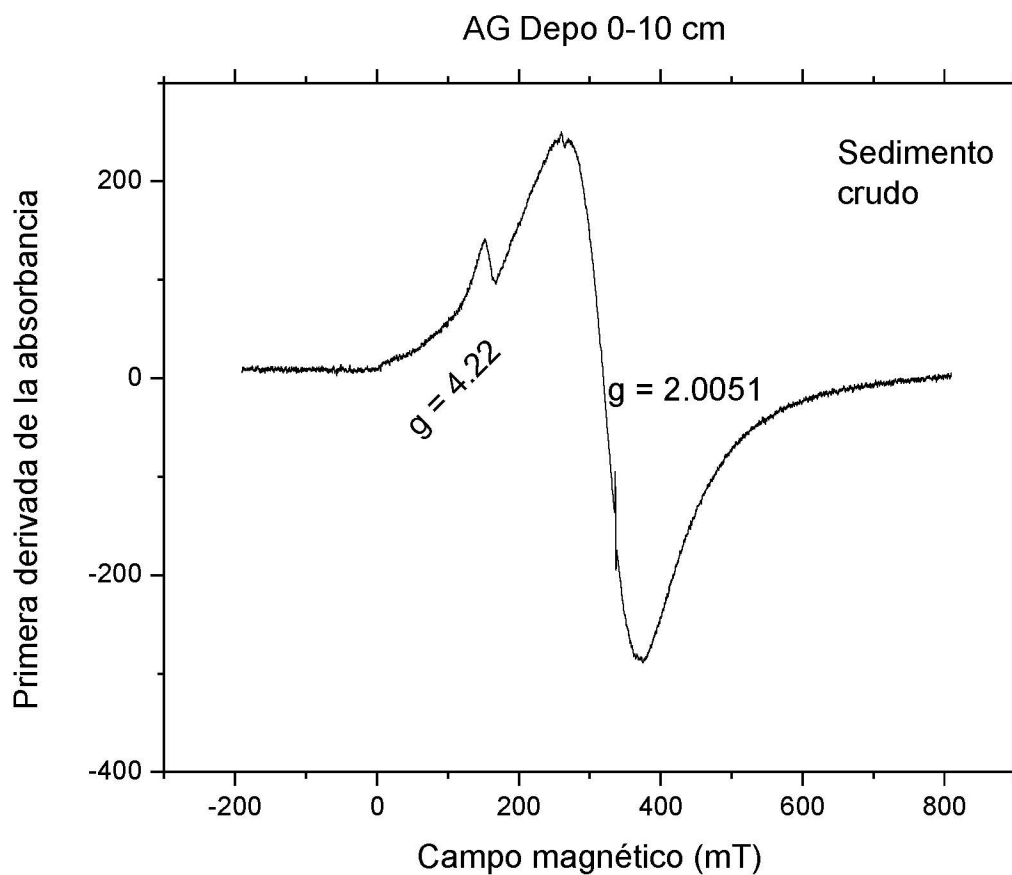


Figura 15. Espectro de EPR del sedimento crudo.

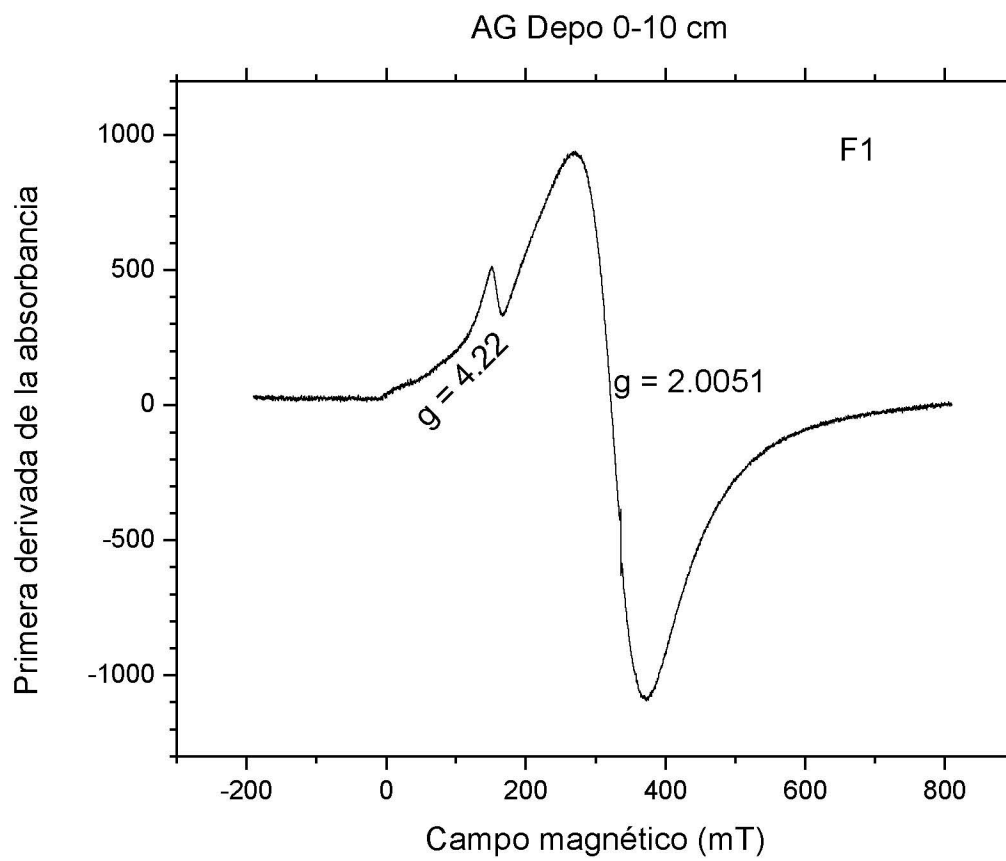


Figura 16. Espectro de EPR de la fracción F1.

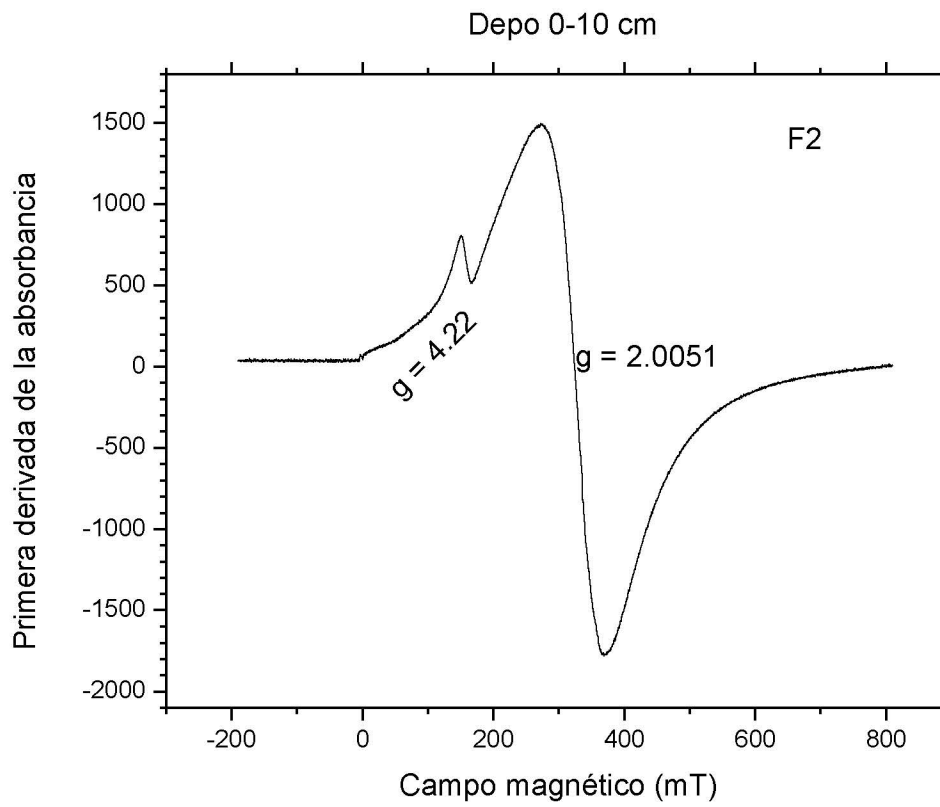


Figura 17. Espectro de EPR de la fracción F2.

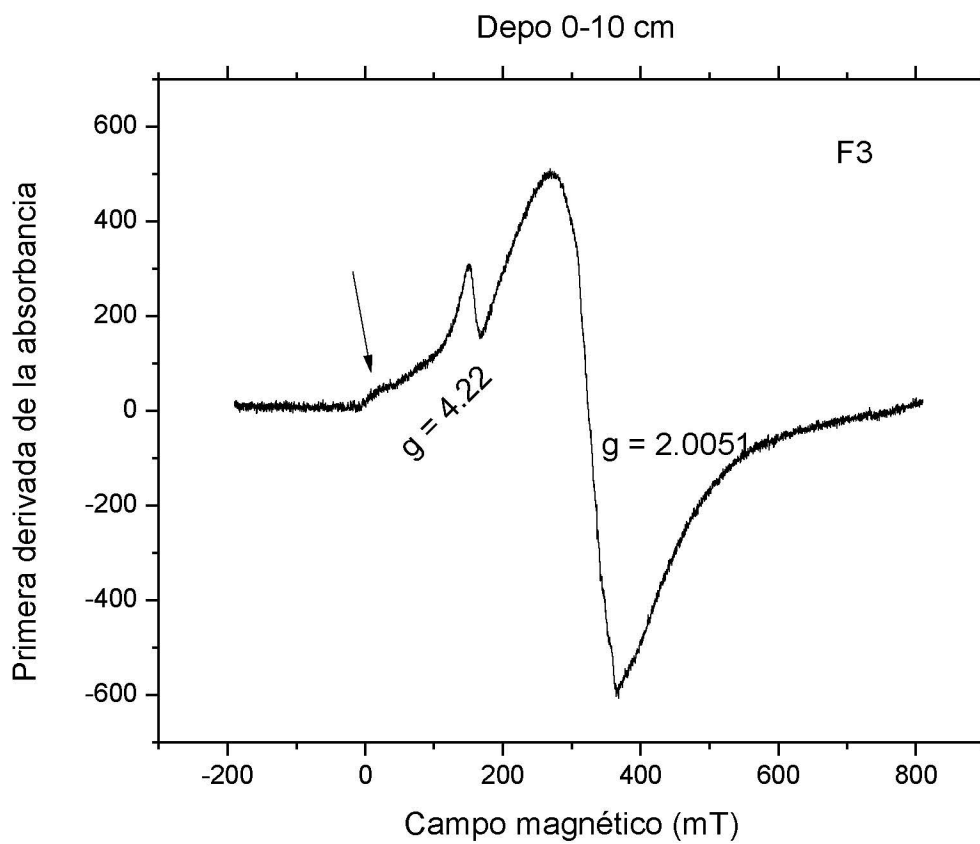


Figura 18. Espectro de EPR de la fracción F3

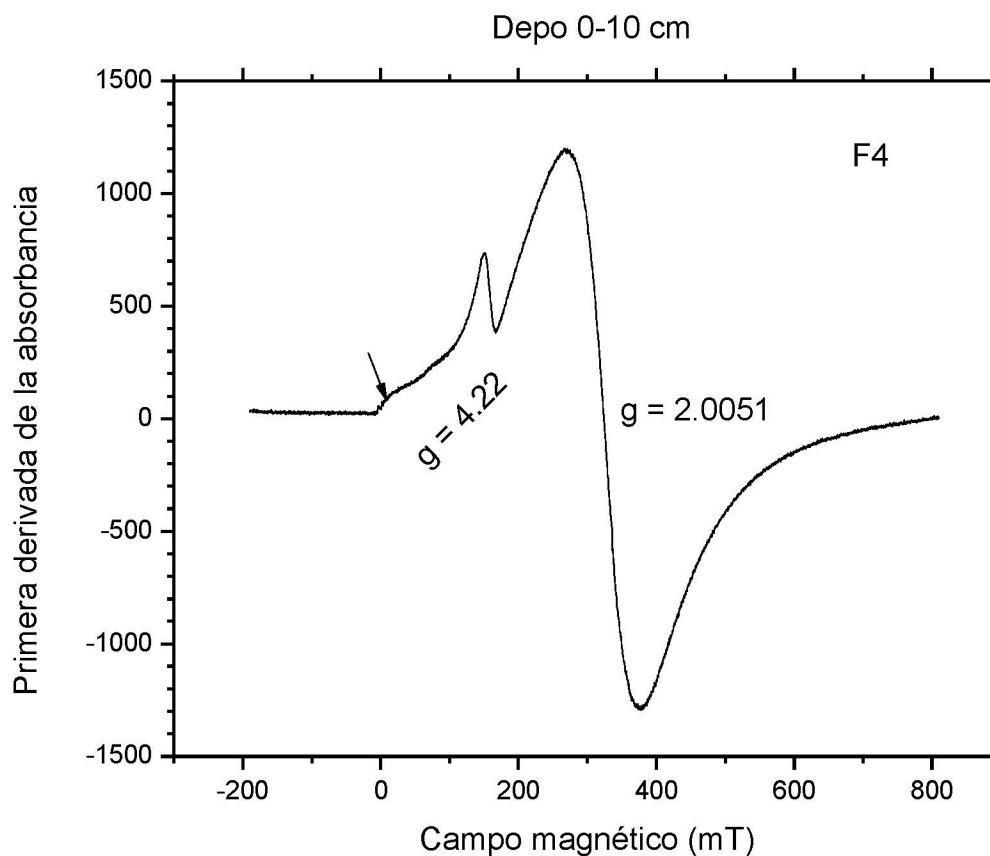


Figura 19. Espectro de EPR de la fracción F4.

Para un mejor análisis de las muestras de F3 y F4 (Figuras 18 y 19), los espectros EPR se integraron y los espectros normales de absorción se deconvolucionaron en dos bandas de Gauss correspondientes a g_1 y g_2 . Se estudiaron las áreas de ambas bandas a través de las relaciones g_2/g_1 enumerados en la Tabla 2. La relación igual a 16.01 en la muestra cruda cambia a 16.88, lo que indica que los dominios diluidos disminuyeron, es decir, los dominios diluidos de hierro están débilmente adsorbidos y son intercambiables con la fase acuosa.

Tabla 2. Áreas de regiones de absorción de las muestras de sedimento

	g₁ área	g₂ área	g₂/g₁	Fracción	Efecto sobre el hierro
Crudo	4.79x10 ⁵	7.19x10 ⁶	16.01		-----
F1	1.57x10 ⁶	2.65x10 ⁷	16.88	Intercambiable	Hierro en dominios diluidos. Este tipo de hierro fue removido
F2	2.64x10 ⁶	4.23x10 ⁷	16.02	Adherido a carbonatos	Hierro en dominios concentrados. Este tipo de hierro fue removido
F3	7.84x10 ⁵	1.51x10 ⁷	19.26	Adherido a óxidos de Fe-Mn	Hierro en dominios diluidos. Este tipo de hierro fue removido
F4	1.83 x10 ⁶	3.76x10 ⁷	20.54	Adherido a materia orgánica	Hierro en dominios diluidos. Este tipo de hierro fue removido
LDH-Fe	7.93x10 ⁵	3.93x10 ⁶	4.95	-----	-----

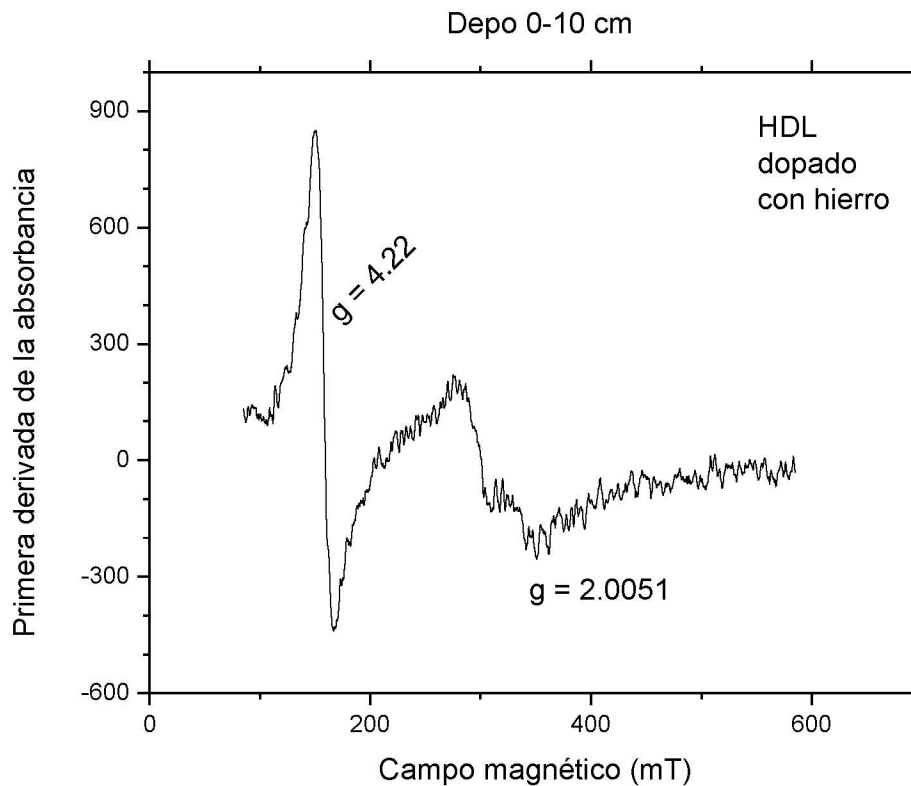


Figura 20. Espectro de EPR de la arcilla sintética (LDH) dopada con iones Fe(III).

En la muestra F2, la relación se reduce a 16.02 ya que los sitios de dominio concentrado disminuyen, lo que sugiere que la fracción contenía carbonato de hierro. En las fracciones F3 y F4, la relación aumenta a 19.26 y 20.54 respectivamente, debido a la reducción de los dominios diluidos, por lo tanto, el hierro diluido estaba contenido en óxidos minerales y materia orgánica. Después de ambos tratamientos, las regiones concentradas son probablemente hematita de acuerdo con el incremento de banda de 668 cm^{-1} en el espectro FTIR. En cuanto a la reducción de regiones diluidas en F4, el hierro fue retirado de grupos carboxílicos en materia orgánica puesto que la pérdida de hierro detectada por EPR ocurre con el incremento de los grupos libre de $\text{C} = \text{O}$ (evidenciado en el espectro FTIR). El contenido restante de hierro diluido en F4 se

dispersa dentro de las estructuras minerales, que son probablemente (aluminosilicatos) como se deduce de los datos FTIR.

5.3 Análisis SEM

Las Micrografías SEM de las Figuras 21 a la 25 presentan el conjunto de sedimento crudo y fracciones obtenidas de extracciones secuenciales en aumentos en barra de escala de 5 μm . La extracción de metales intercambiables modifica la superficie de los granos mediante el aumento de la rugosidad en F1, F3 y F4. Este hecho se produce simultáneamente con la eliminación de hierro en dominios concentrados detectados por EPR. Las imágenes de F2 con la escala de 2 μm parecen estar más densamente poblado, pero este efecto no se puede asociar con el aumento de hierro en dominios concentrados.

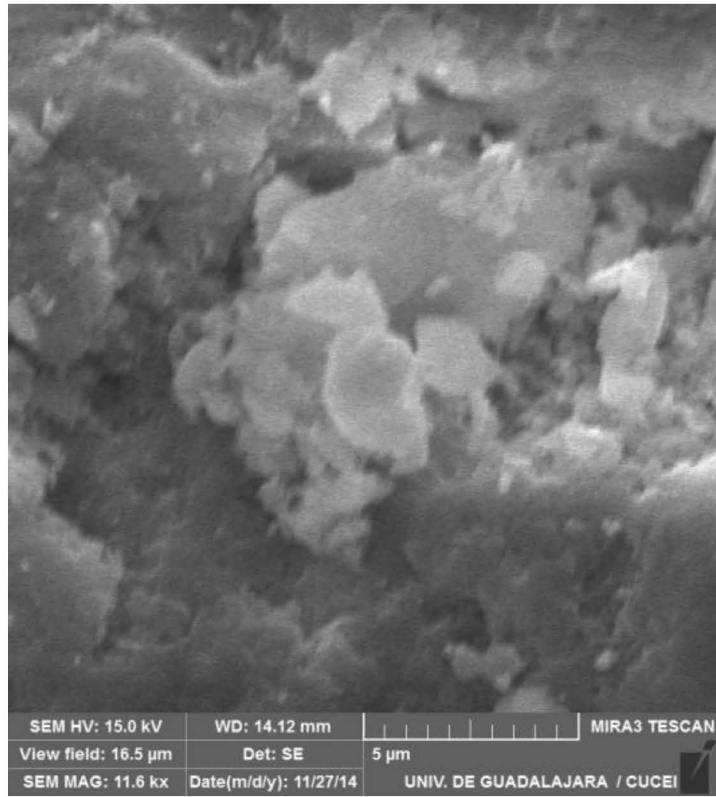


Figura 21. Imagen de microscopía electrónica de barrido de las muestra de sedimento crudo.

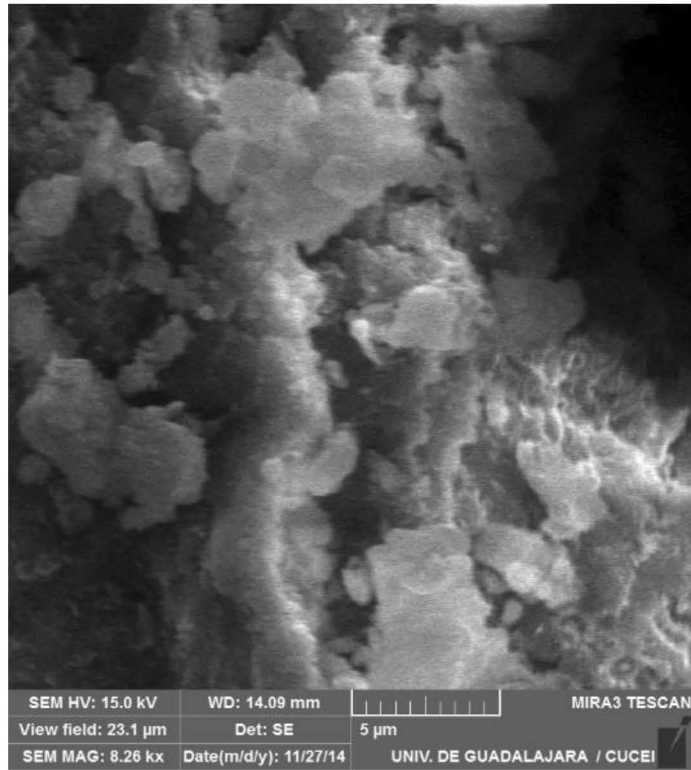


Figura 22. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del primer paso de la extracción secuencial (muestra F1).

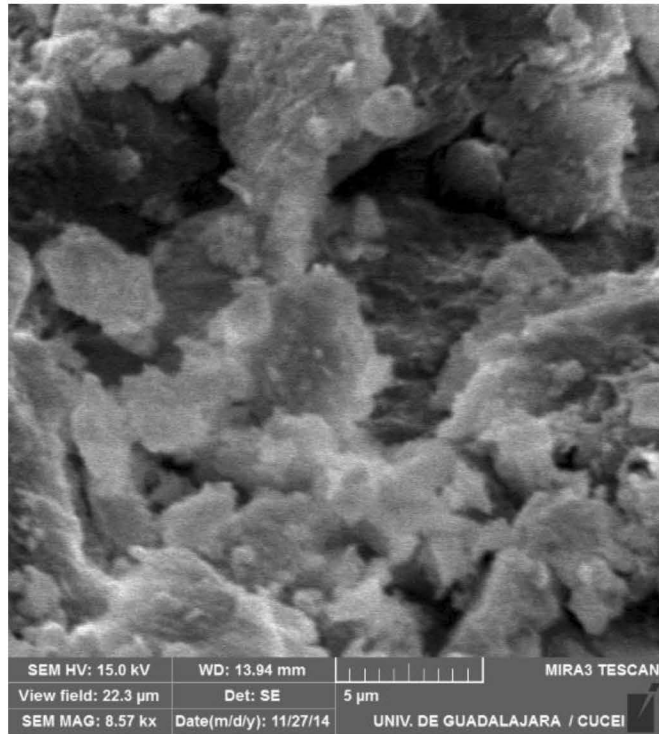


Figura 23. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del segundo paso de la extracción secuencial (muestra F2).

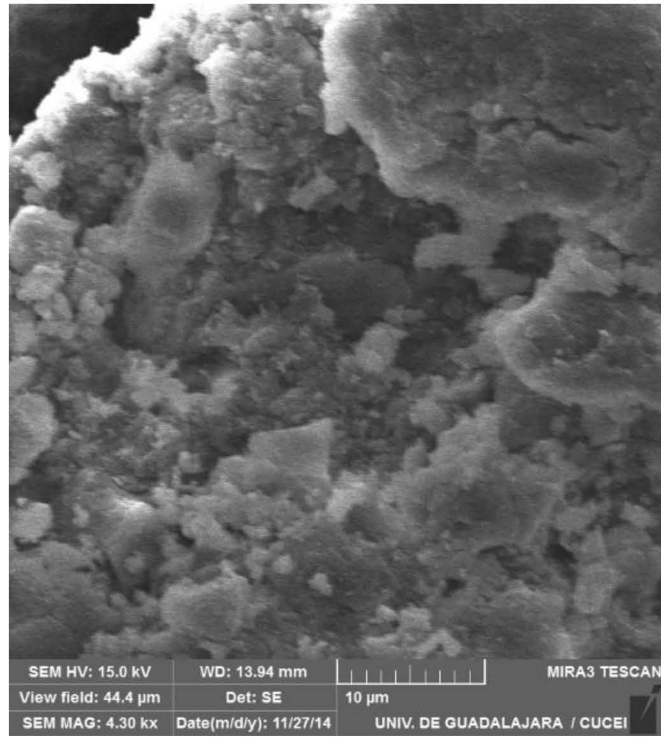


Figura 24. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del tercer paso de la extracción secuencial (muestra F3).

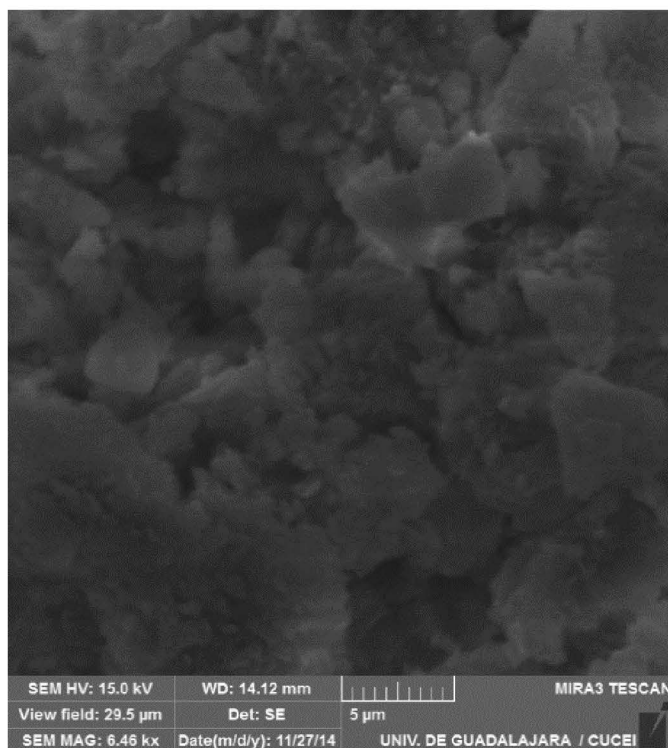
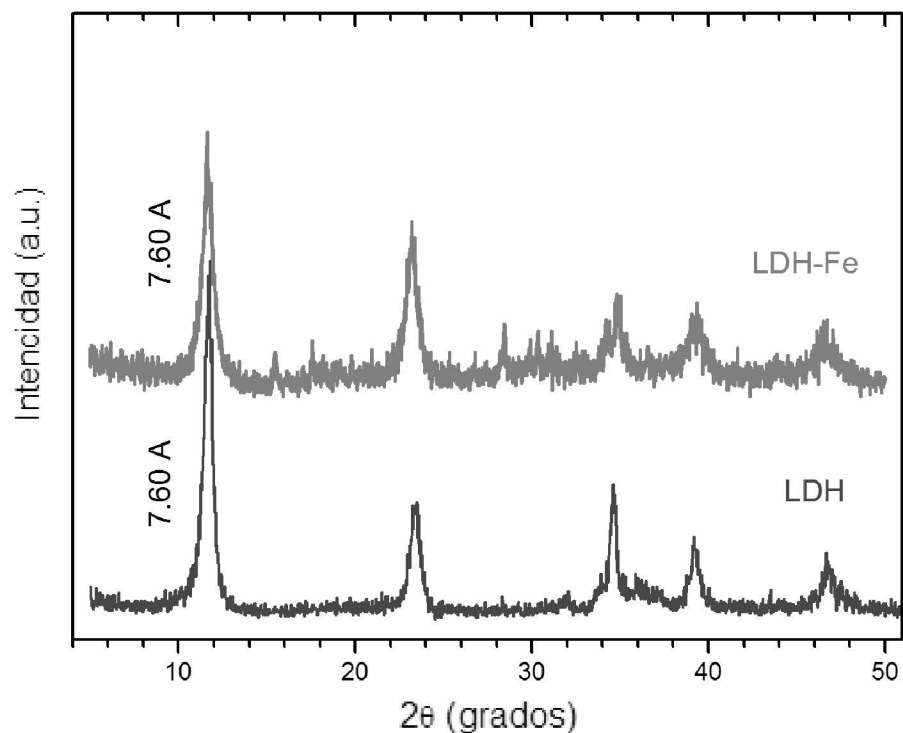


Figura 25. Imagen de microscopía electrónica de barrido de la muestra recuperada del cuarto paso de la extracción secuencial (muestra F4).

5.4 Comparación con el modelo de arcilla sintética

Dos arcillas sintéticas fueron preparadas para usar como estructuras modelo en el análisis de cationes Fe^{3+} en los sedimentos. El análisis XRD de la arcilla compuesta de cationes Zn^{2+} y Al^{3+} (LDH) confirma que la estructura en capas se obtuvo ya que el perfil de difracción coincide con la de la estructura reportada en el ICDD número de carta 70 a 2151. Por lo tanto, los cationes están presentes sólo en los sitios octaédricos. Cuando la estructura se dopó con cationes de hierro durante la precipitación, la estructura resultante presenta un patrón de difracción similar, lo que sugiere que los cationes de hierro se dispersaron en los sitios octaédricos de la estructura de la muestra de LDH-Fe. El espectro de ésta muestra reveló las mismas regiones de absorción de las

muestras de sedimentos con $g = 4.3$ y 2.00 (Figura 20). La diferencia aquí fue la relación de área g_2/g_1 que desciende a 4.95 (Tabla 2) debido a un menor contenido de dominios concentrados. En cuanto a los dominios diluidos, en primer lugar, los cationes de hierro agrupados no están presentes ya que no se formó el hombro en g_1 , y en segundo lugar, los dominios diluidos ocurrieron debido al hierro disperso en los sitios octaédricos. Este hecho sugiere que el hierro en la muestra de sedimento (F4) podría estar ubicado en los sitios octaédricos de alúminosilicatos. En otras palabras, los cationes de hierro restantes incluso después de la extracción de la materia orgánica son retenidos dentro de matrices minerales, siendo probable alúminosilicatos de acuerdo a los datos de infrarrojo.



6. Conclusiones

El FTIR reveló que los sedimentos están compuestos por un gran contenido de aluminosilicatos que resisten las digestiones secuenciales de extracción y que estuvieron aún presente en la cuarta fracción (F4). Además de los metales, los carbonatos fueron retirados por la fase de extracción de ácido (evidenciado por FTIR).

El Fe^{3+} fue el único catión paramagnético detectado mediante espectroscopia EPR en dominios diluidos y concentrados dando dos regiones de absorción con factores g iguales a 4.22 y 2.00, respectivamente. Las áreas de las regiones de absorción fueron relacionadas a través de una relación de área g_2 / g_1 para evaluar los cambios en ambos dominios. El hierro intercambiable (eliminado en F1) existe en la forma de dominios diluidas como se evidencia con el aumento de relación de área g_2 / g_1 . El hierro unido a carbonatos (F2) estaba presente en la forma de dominios concentrados, mientras que los tratamientos para eliminar el metal de la materia orgánica y óxidos aumenta la proporción de dominios concentrados, es decir, el hierro en dominios diluidos fue eliminado preferencialmente.

En cuanto a la materia orgánica, en el Fe^{3+} de dominios diluidos es probable que el enlace a los grupos $\text{C} = \text{O}$ evidencia la aparición libre de $\text{C} = \text{O}$ cuando la relación de área g_2 / g_1 aumentó. El incremento de esta relación fue acompañada de la creciente intensidad de la banda de 668 cm^{-1} en los espectros FTIR asociados con hematita. Por lo tanto, este mineral contribuye con dominios concentrados. Finalmente, el hierro en los dominios diluido en F4 presentó espectros similares al modelo de LDH-Fe. Por lo tanto Fe^{3+} se encuentra en los sitios octaédricos de las hojas de alúmina de aluminosilicatos; la alúmina se evidencia por FTIR.

Los resultados de la espectroscopía infrarroja muestran que en los sedimentos hay componentes con silicio, muy probablemente silicatos o aluminosilicatos ya que los aluminatos

presentan las señales agudas de OH y resisten a los ataques de tratamientos ácidos suaves (F2). La espectroscopía EPR demostró que también hay minerales de hierro y además hay hierro disperso en otras partículas. El hierro fue el único metal paramagnético detectado en estos experimentos. Dado que el espectro no presenta señales hiperfinas, no se puede establecer el entorno químico con esta espectroscopía. Ningún otro metal paramagnético se pudo detectar con esta espectroscopía.

7. Recomendaciones

El uso de la espectroscopía EPR permitió detectar hierro en las muestras de sedimento y establecer su presencia en dominios concentrado y diluidos. La detección de otros metales en los sedimentos se podría hacer mediante técnicas clásicas como la absorción atómica. Sin embargo para estudiar la presencia de metales en los sedimentos se debe continuar con la búsqueda de técnicas que permitan la caracterización en estado sólido.

Referencias

1. Direccion de internet: <http://ceajalisco.gob.mx/chapala.html>. (2015).
2. Trujillo-Cárdenas, J. L. *et al.* Speciation and Sources of Toxic Metals in Sediments of Lake Chapala , Mexico. (2010).
3. Paul, M. L. *et al.* Studies on Cr (VI) Removal from Aqueous Solutions by Nanoalumina. *Ind. Eng. Chem. Res.* **51**, 15242–1525 (2012).
4. Camacho, J. B. Evaluacion de los niveles de contaminación por metales pesados (Cd, Cr, Pb), su distribución en aguas y su fraccionamiento químico en sedimentos someros del lago de Chapala (Tesis). (2010).
5. Pardo, R., Barrado, E., Pérez, L. and Vega, L. Determination and association of heavy metals in sediments of the Pisucrga river. *Water Res.* **24**, 373–79 (1990).
6. Hansen, A.M., León Zavala, A., y Bravo Inclán, L. Fuentes de contaminación y enriquecimiento de metales en sedimentos de la cuenca Lerma-Chapala. *Ing. Hidráulica en México X*, 55–69 (1995).
7. Eggleton, J. & Thomas, K. V. A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environ. Int.* **30**, 973–980 (2004).
8. Martínez, D. R. & Carbajal, G. G. Hidróxidos dobles laminares : arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Av. en química* **7**, 87–99 (2012).

9. Rodríguez, M. del M. H. Nanomateriales híbridos orgánicos/inorgánicos con hidróxidos dobles laminares (Tesis). (2008).
10. Anders Lund, Masaru Shiotani, S. S. *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*. (Springer, 2011). doi:10.1007/978-1-4020-5344-3
11. Marina Brustolon, E. G. *Electron paramagnetic resonance*. (Wiley, 2009).
12. René Berger, J.-C. B. and J. K. Lineshapes in magnetic resonance spectra Lineshapes in magnetic resonance spectra. *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 9347–9360 (2000).
13. Salts, R. *et al.* Structural and Magnetic Investigations of Fe₂O₃-B₂O₃-CaF₂ Glass System. *Int. J. Mod. Phys. B* **10**, 2633–2641 (2013).
14. Berger, J. K. and R. Magnetic and optical properties and electron paramagnetic resonance of gadolinium-containing oxide glasses. *Recent Res. Devel. Non-Cryst. Solids* **3**, 41–84 (2003).
15. Kliava, J. & Berger, R. Size and shape distribution of magnetic nanoparticles in disordered systems: computer simulations of superparamagnetic resonance spectra. *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 328–342 (1999).
16. I. Ardelean, M. Peteanu, S. Filip, V. S. and G. G. EPR and magnetic susceptibility studies of iron ions in 70TeO_{2.25}B₂O_{3.5}PbO glass matrix. *Solid State Commun.* **102**, 341–346 (1997).
17. D Loveridge, S. P. Electron spin resonance of Fe³⁺, Mn²⁺ and Cr³⁺ in glasses. *Phys.*

- Chem. Glas.* **12**, 19–27 (1971).
18. Paul, A. No Title. *Phys. Chem. Glas.* **14**, 96–100 (1973).
 19. Castner Jr., T., Newell, G. S., Holton, W. C. & Slichter, C. P. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass. *J. Chem. Phys.* **32**, 668–673 (1960).
 20. Parke, D. L. and S. D. Loveridge and S. Parke, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 73–81. *Phys. Chem. Glas.* **9**, 73–81 (1968).
 21. Griscom, D. L. Electron spin resonance in glasses. Part II. Magnetic properties. *J. Non. Cryst. Solids* **40**, 211–272 (1980).
 22. Solids, N. EPR spectra of Mn^{2+} doped CdX_2-PbY_2-KI (X , Y = Cl , Br) glasses. **125**, 17–24 (1990).
 23. Ardelean, I. *et al.* Electron paramagnetic resonance study of $Fe_2O_3-Bi_2O_3-GeO_2$ glasses. *J. Magn. Mater.* **196-197**, 257–258 (1999).
 24. D. W. Moon, M. J. M. Aitken, R. K. MacCrone, and G. S. C. No Title. *Phys. Chem. Glas.* **16**, 91–102 (1975).
 25. Ardelean, E. B. and I. EPR study of Fe^{3+} ions in lead borate glasses. *Phys. Status Solidi* **87**, K137–K140 (1978).
 26. Quinteiro Rodríguez, M. P. Fourier transform infrared (FTIR) technology for the identification of organisms. *Clin. Microbiol. Newsl.* **22**, 57–61 (2000).

27. J. C. Vickerman. Surface Analysis– The Principal Techniques. *Surf. Anal. Princ. Tech.* 0 (2009). doi:10.1002/9780470721582
28. Robert W. Christy, A. P. *Estructura de la materia.* (1971).
29. Ceja Aparicio Martha Eloisa, C. A. G. G. utilidad de la difraccion de rayos X en las nanociencias. **3**, (2010).
30. Logeac, K. F., Uillon, E. G., Plincourt, M. A., Arceau, E. M. & Tievano, L. S. Characterization of soil particles by X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), electron paramagnetic resonance (EPR) and transmission electron microscopy (TEM). *Agron. Sustain. Dev.* **25**, 345–353 (2005).
31. Arche, A. Sedimentología del proceso físico a la cuenta sedimentaria. *Cons. Super. Investig. científicas Madrid* 1275 (2010).
32. Tessier, a., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844–851 (1979).
33. Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Blsson, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* **51**, 844–851 (1979).
34. Forrester, S. T. *et al.* Total petroleum hydrocarbon concentration prediction in soils using diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **77**, 450–460 (2013).
35. Ibrahim, M., Hameed, A. L. I. J. & Jalbout, A. Molecular Spectroscopic Study of River

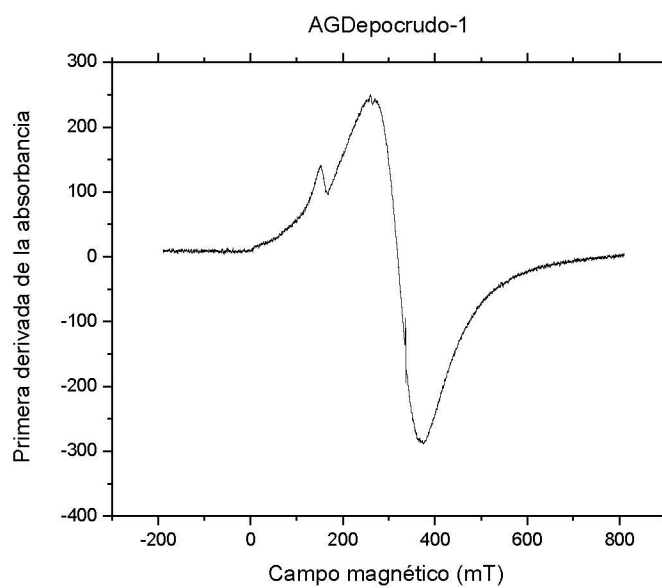
- Nile Sediment in the Greater Cairo Region. *Appl. Spectrosc.* **62**, 306–311 (2008).
36. Mahmoud, A. A., Elhaes, H., Osman, O. & Elkashef, I. M. Molecular Spectroscopic investigation of Ismaillia Canal Sediment (Egypt). *J. Applied Sci. Res.* **8**, 4045–4050 (2012).
37. Veerasingam, S. & Venkatachalapathy, R. Estimation of carbonate concentration and characterization of marine sediments by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Infrared Phys. Technol.* **66**, 136–140 (2014).
38. Polak, J., Bartoszek, M., Ządło, M., Kos, a & Sułkowski, W. W. The spectroscopic studies of humic acid extracted from sediment collected at different seasons. *Chemosphere* **84**, 1548–55 (2011).
39. Youssef, D. H., El-said, G. F. & Shobier, A. H. Distribution of total carbohydrates in surface sediments of the Egyptian Mediterranean coast , in relation to some inorganic factors. *Arab. J. Chem.* **7**, 823–832 (2014).
40. Russel, J. D. & Fraser, A. R. in *Infrared Methods* (M. J. Wilson, Chapman & Hall, 1994).
41. Li, H., Minor, E. C. & Zigah, P. K. Diagenetic changes in Lake Superior sediments as seen from FTIR and 2D correlation spectroscopy. *Org. Geochem.* **58**, 125–136 (2013).
42. Siqueira, R. E. *et al.* EPR, FT-IR and XRD investigation of soils from Paraná, Brazil. *Appl. Clay Sci.* **53**, 42–47 (2011).

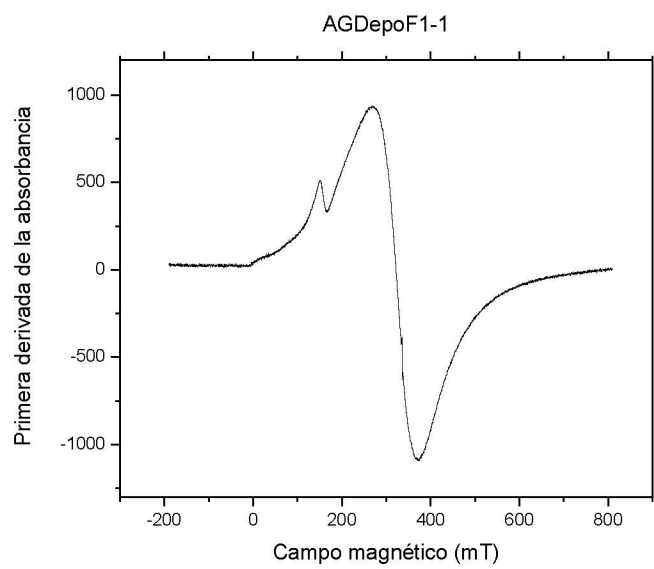
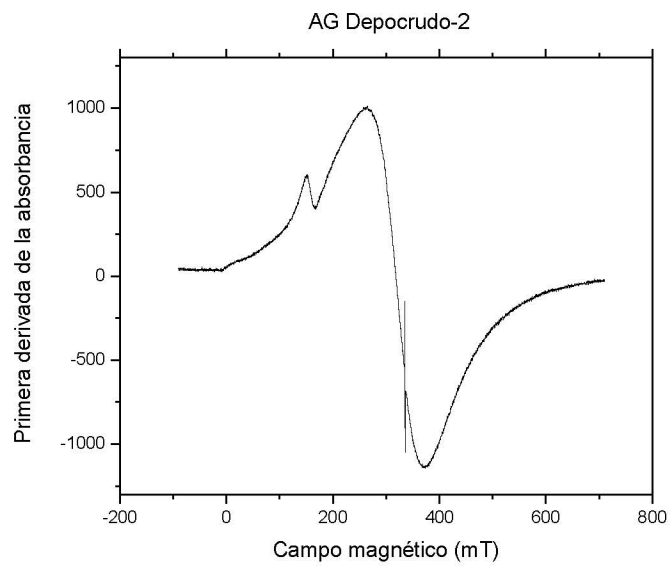
43. Mangrich, A. S., Silva, L., Pereira, B. F. & Messerschmidt, I. Proposal of an EPR based method for pollution level monitoring in mangrove sediments. *J. Braz. Chem. Soc.* **20**, 294–298 (2009).
44. Santos, J. V. dos *et al.* ¹³C NMR and EPR spectroscopic evaluation of oil shale mined soil recuperation. *J. Braz. Chem. Soc.* **24**, 320–326 (2013).
45. Flogeac, K., Guillon, E. & Aplincourt, M. Adsorption of several metal ions onto a model soil sample: Equilibrium and EPR studies. *J. Colloid Interface Sci.* **286**, 596–601 (2005).
46. Pate, K. T., Rangel, N. a., Fraser, B., Clement, M. H. S. & Srinivasan, C. Measuring ‘free’ iron levels in *Caenorhabditis elegans* using low-temperature Fe(III) electron paramagnetic resonance spectroscopy. *Anal. Biochem.* **358**, 199–207 (2006).
47. Asong, N., Dukes, F., Wang, C. Y. & Shultz, M. J. The effect of iron doping on the adsorption of methanol on TiO₂ probed by sum frequency generation. *Chem. Phys.* **339**, 86–93 (2007).

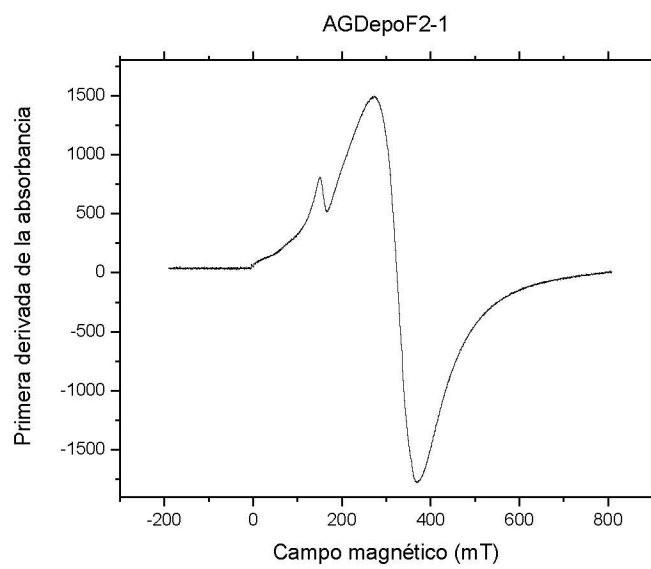
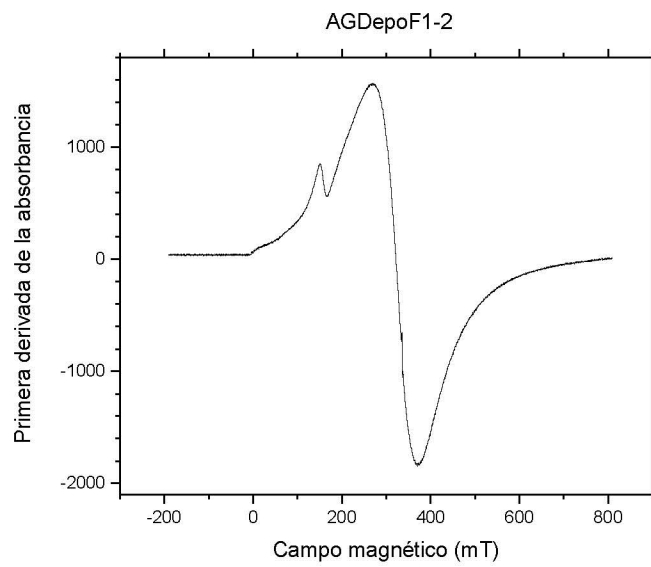
8. Anexos

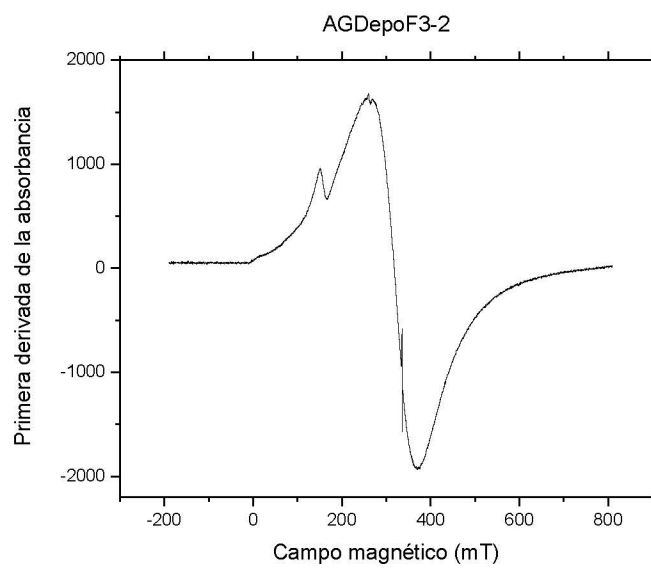
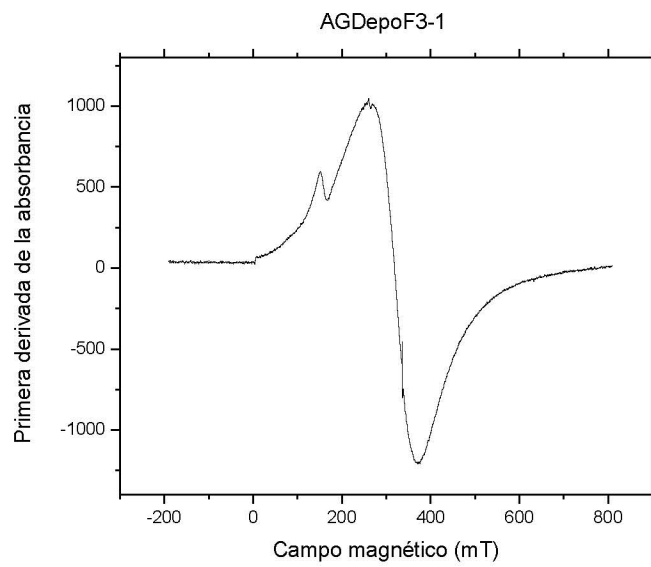
Anexo 1

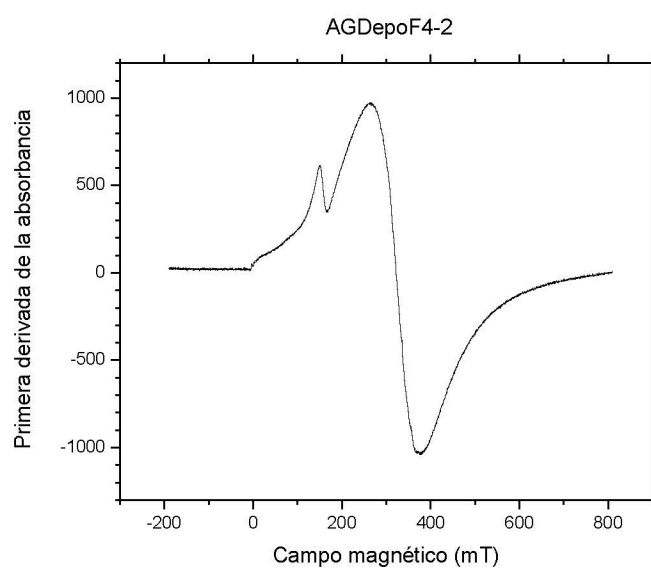
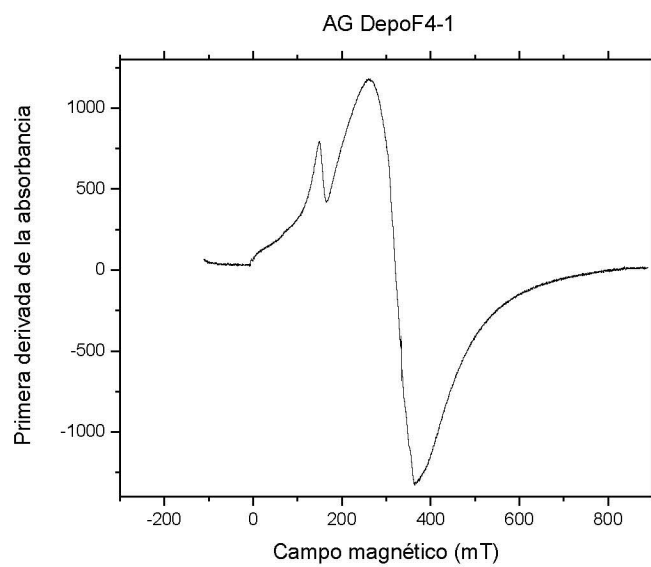
Espectros de EPR preliminares que se colectaron para encontrar las condiciones óptimas de análisis.







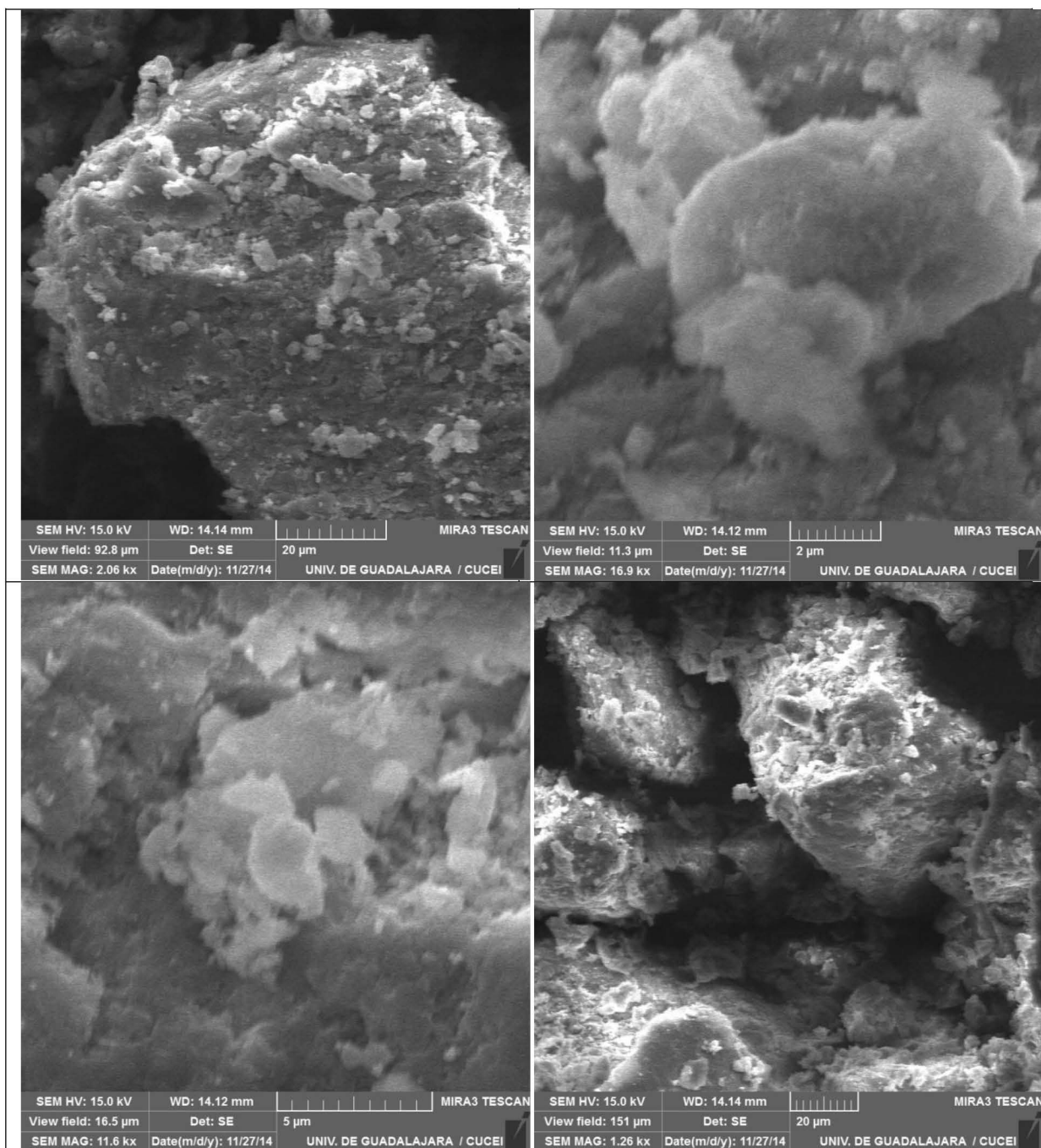


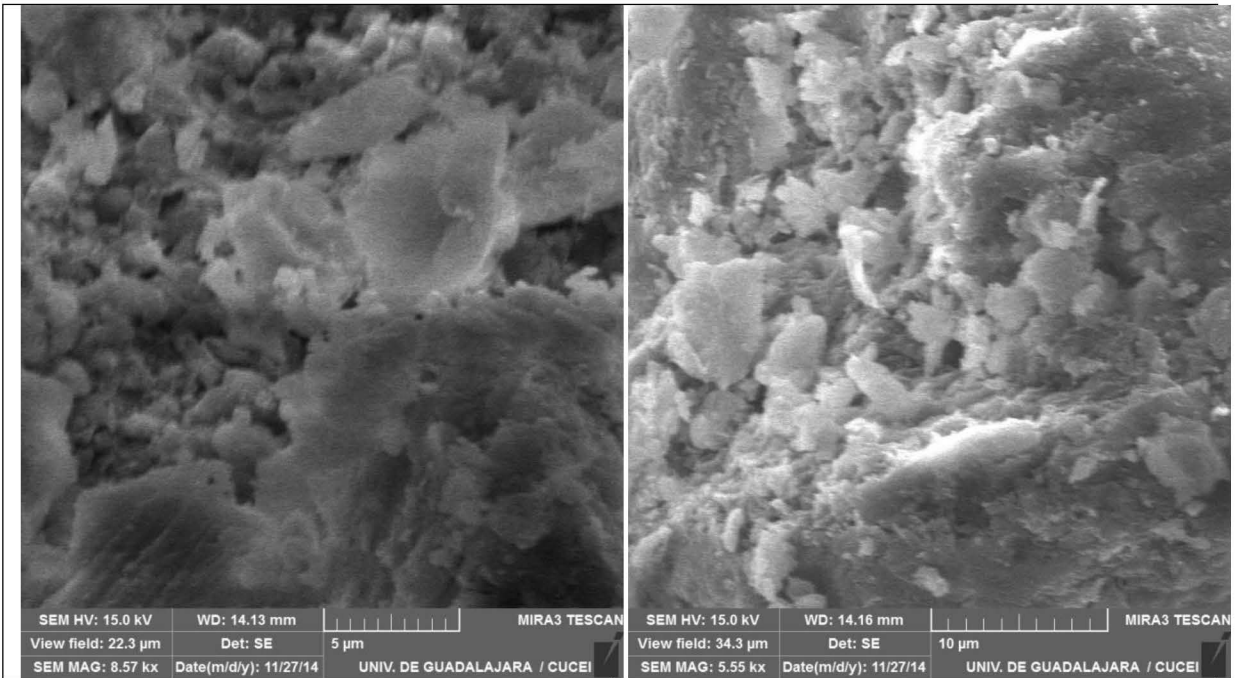


Anexo 2

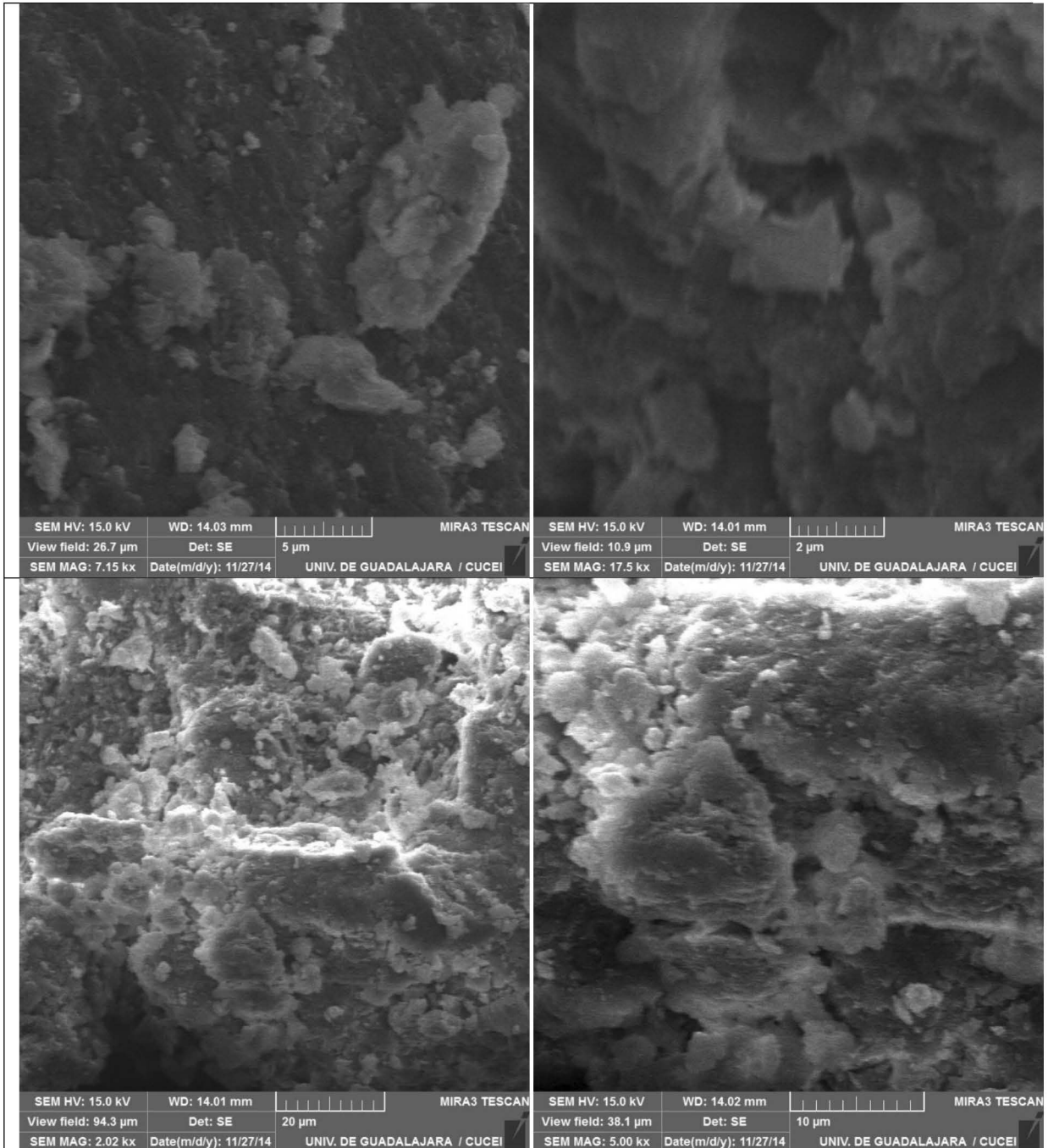
Imágenes adicionales de microscopía SEM.

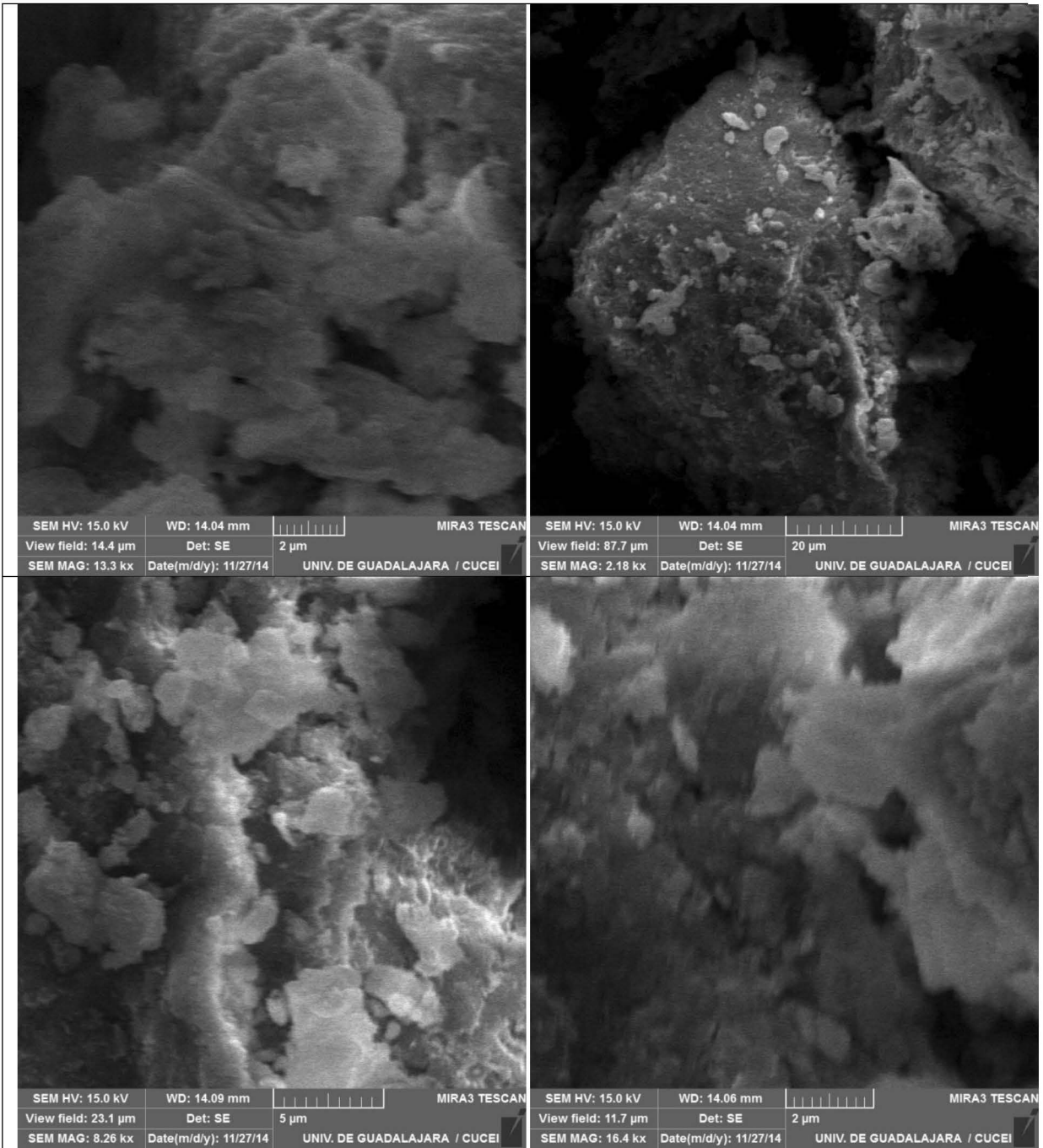
Crudo

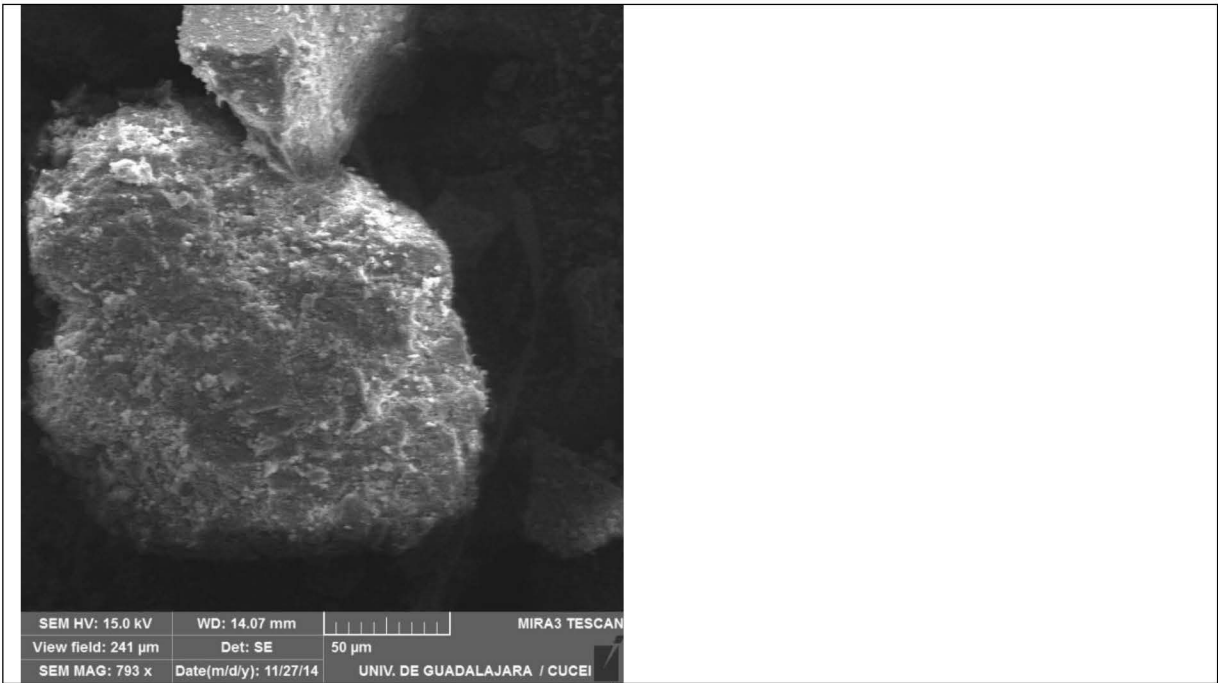




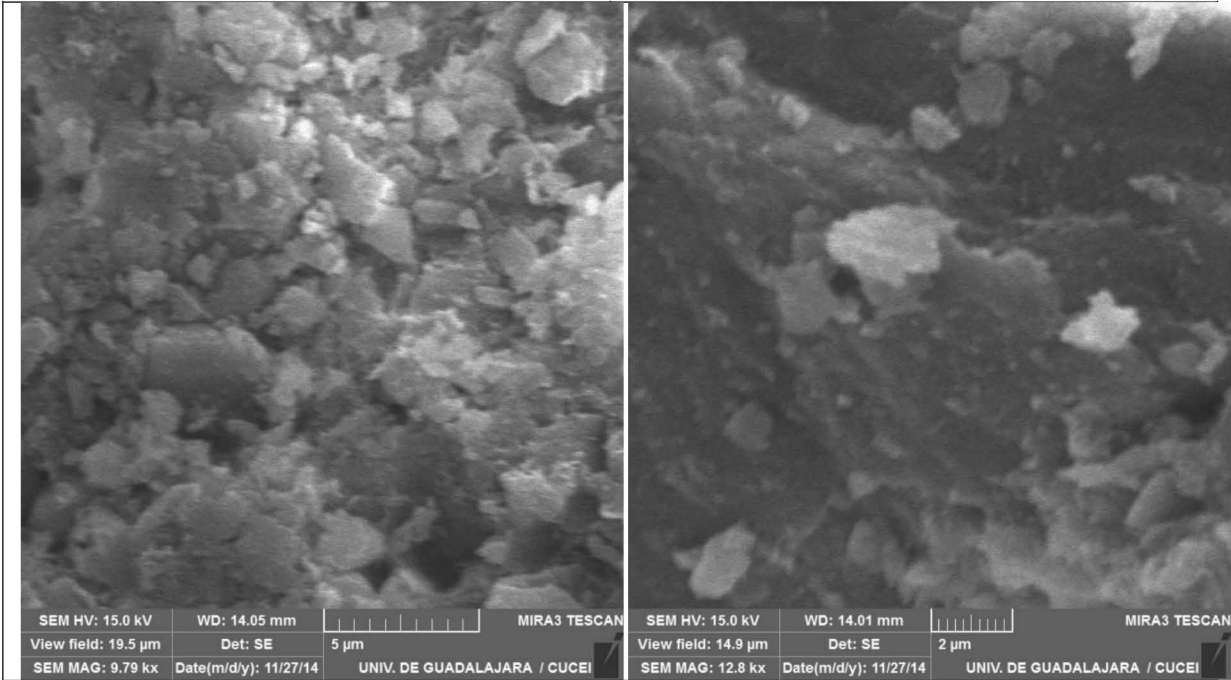
F1

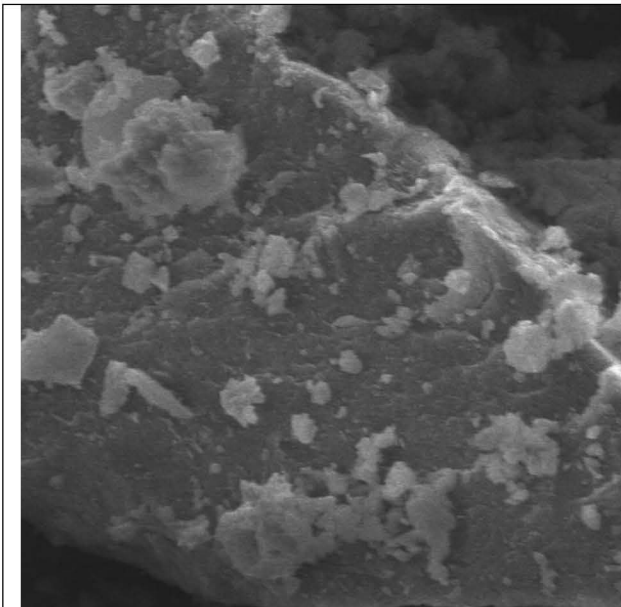




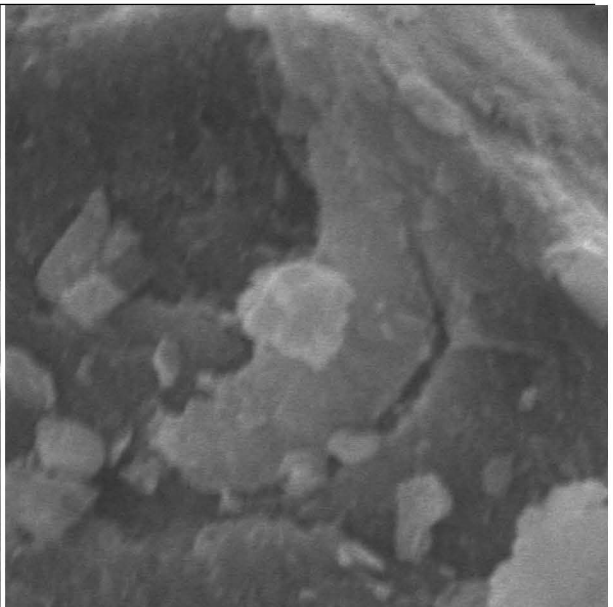


F2

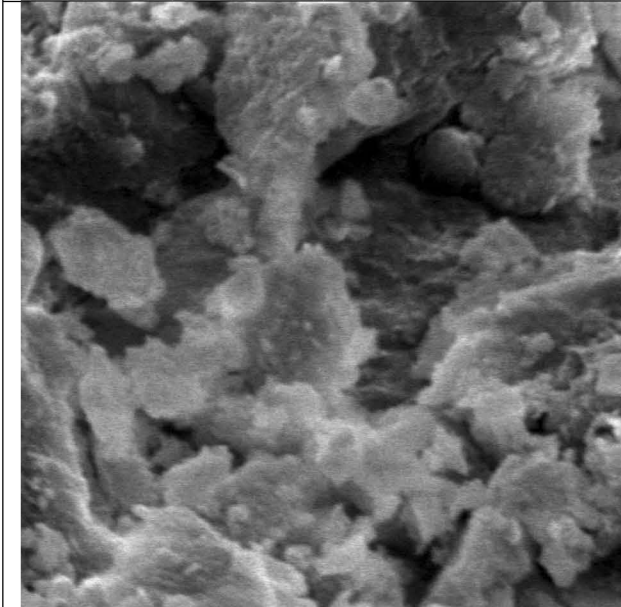




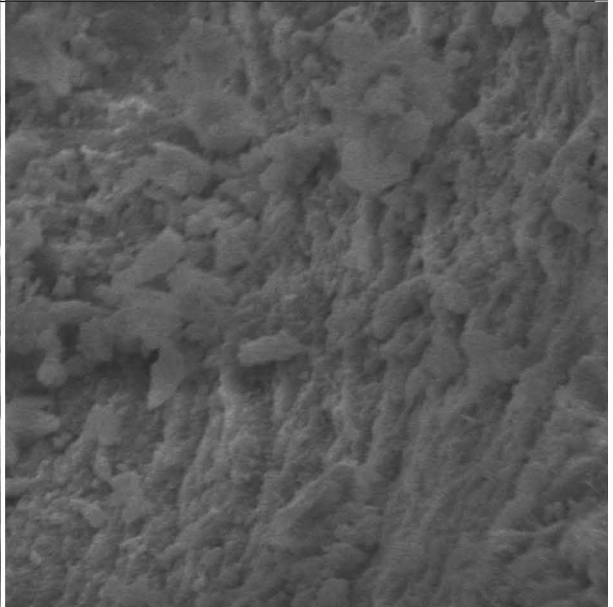
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.07 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 53.5 μm	Det: SE	10 μm	
SEM MAG: 3.57 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



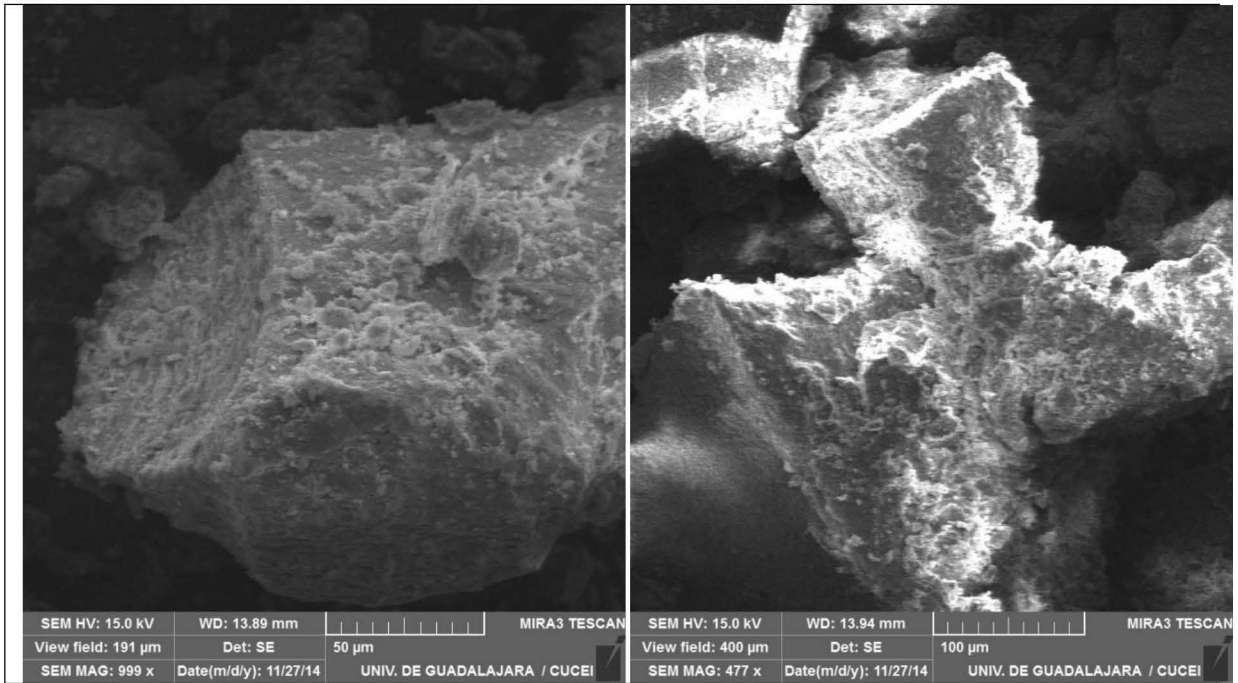
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.04 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 12.5 μm	Det: SE	2 μm	
SEM MAG: 15.2 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



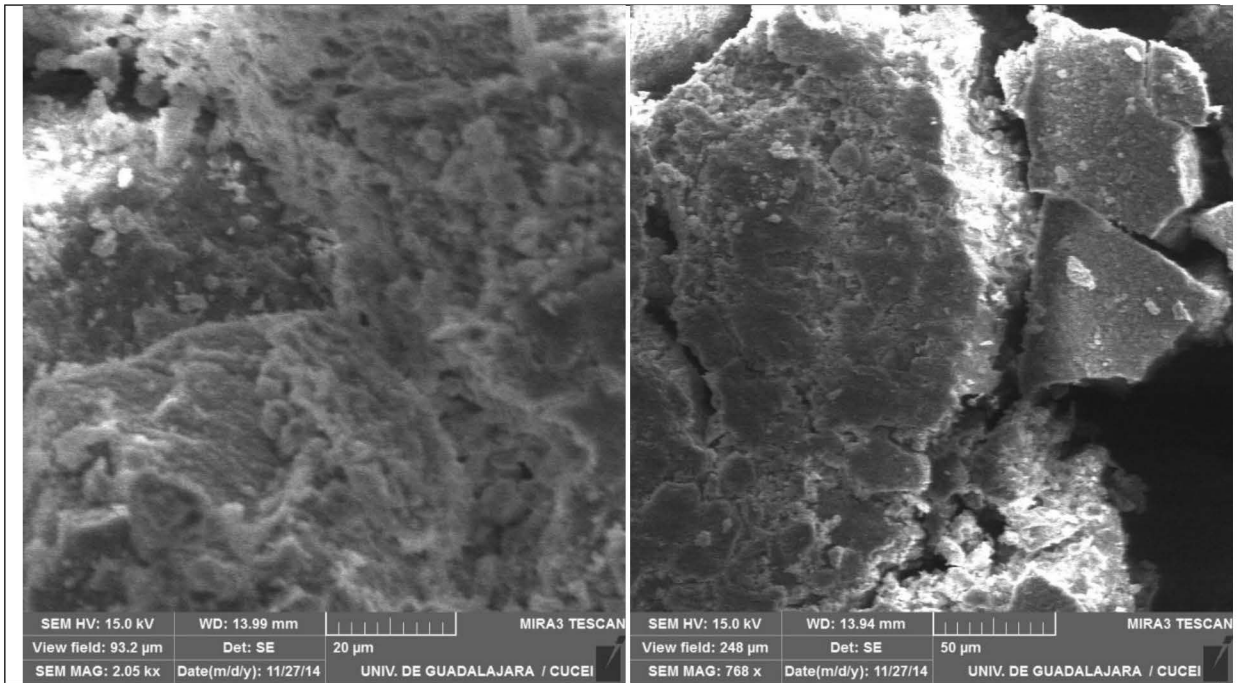
SEM HV: 15.0 kV	WD: 13.94 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 22.3 μm	Det: SE	5 μm	
SEM MAG: 8.57 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	

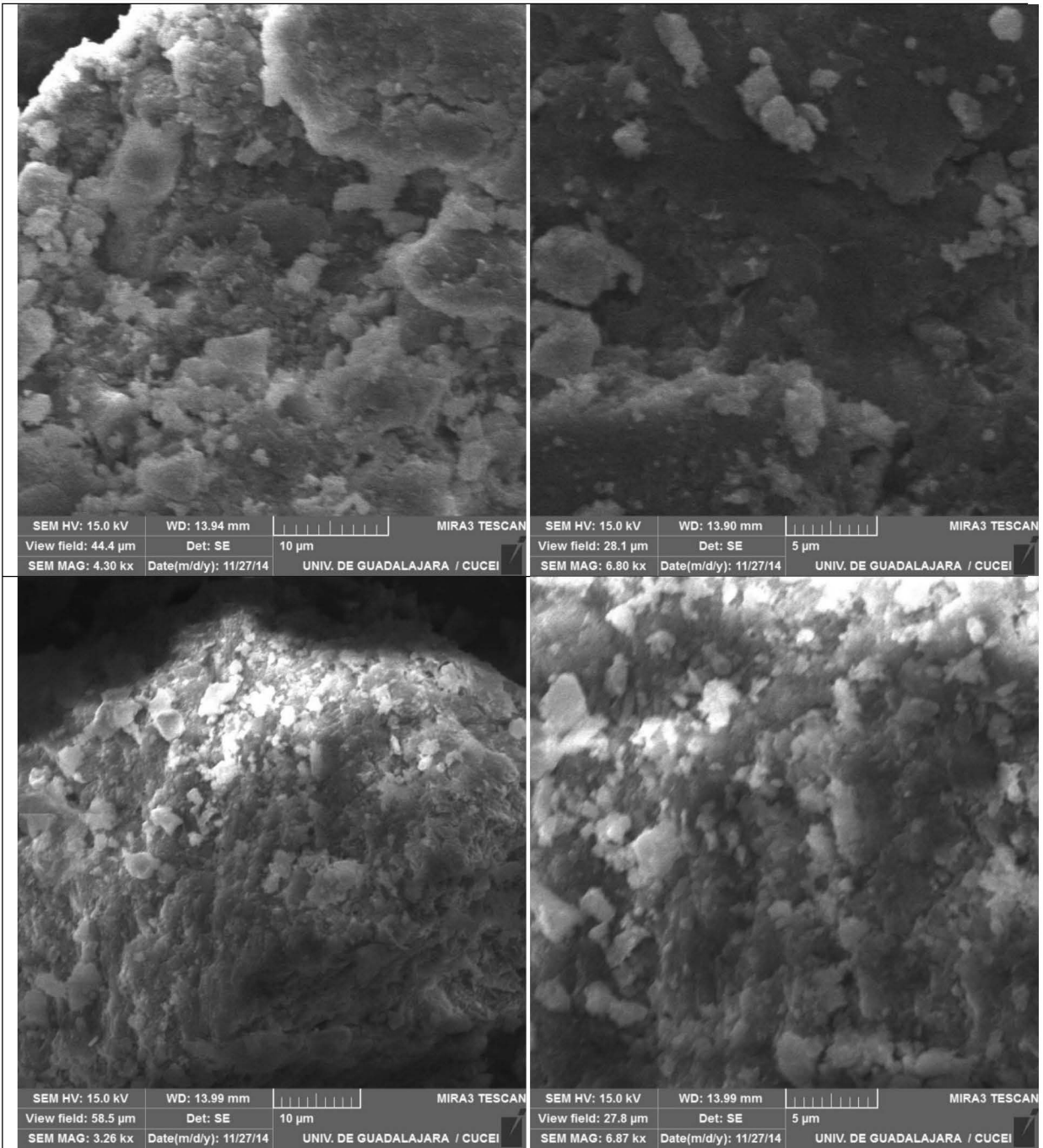


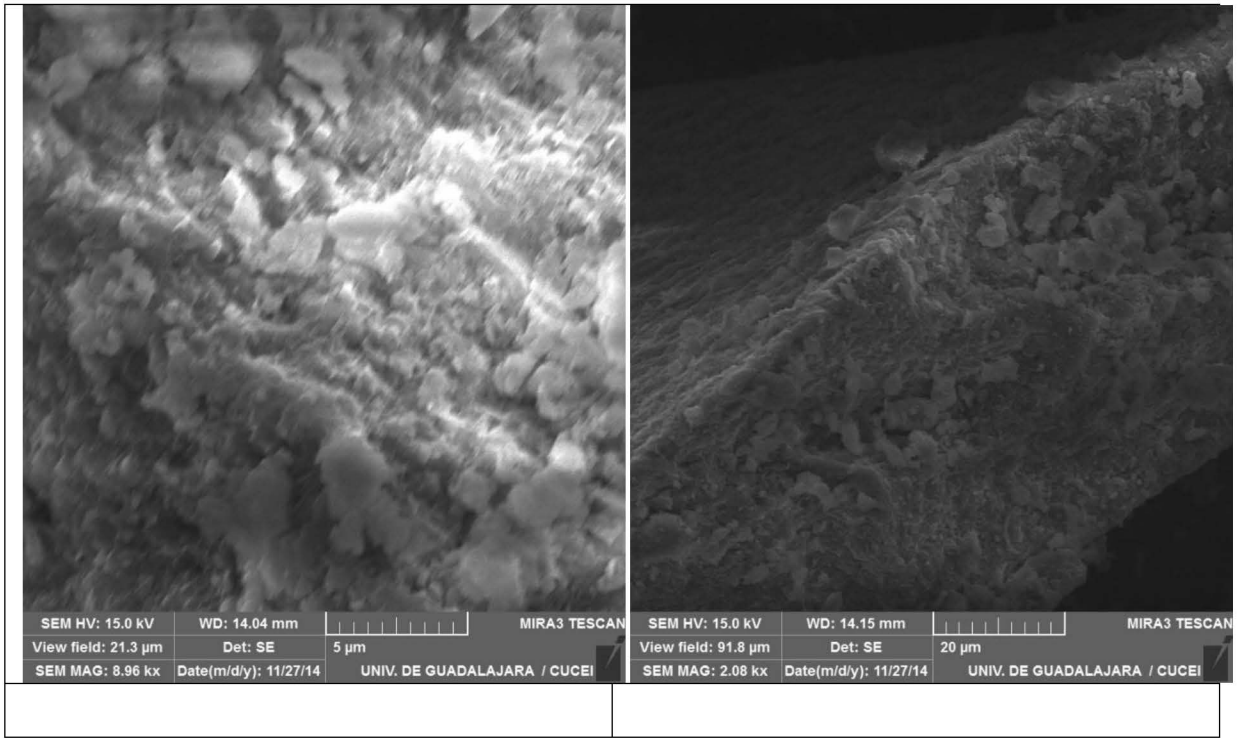
SEM HV: 15.0 kV	WD: 13.94 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 45.2 μm	Det: SE	10 μm	
SEM MAG: 4.23 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



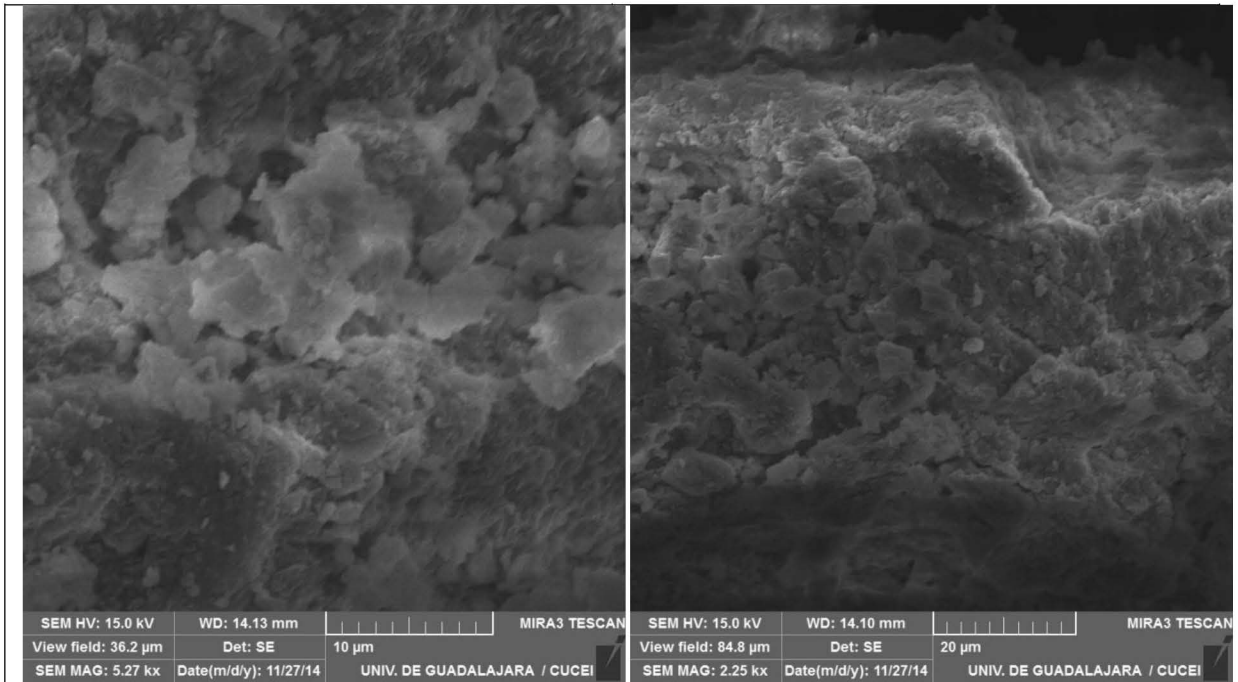
F3

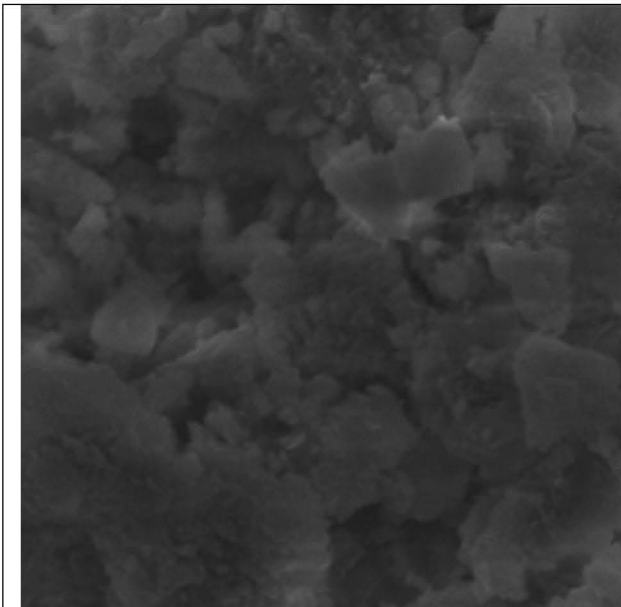




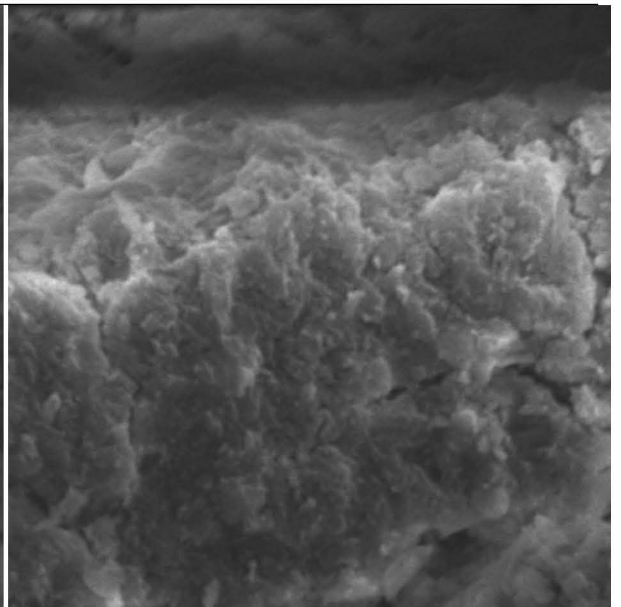


F4

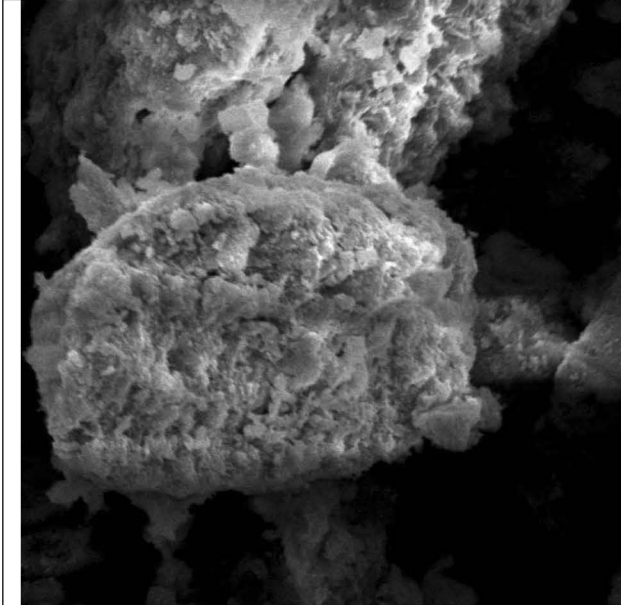




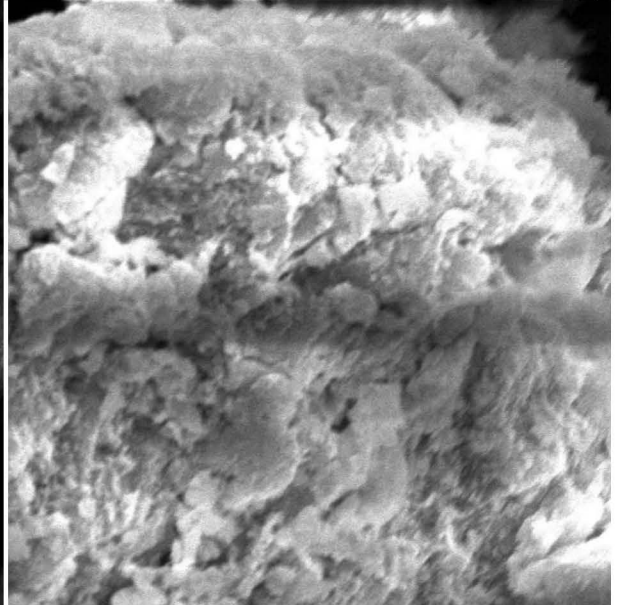
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.12 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 29.5 μ m	Det: SE	5 μ m	
SEM MAG: 6.46 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



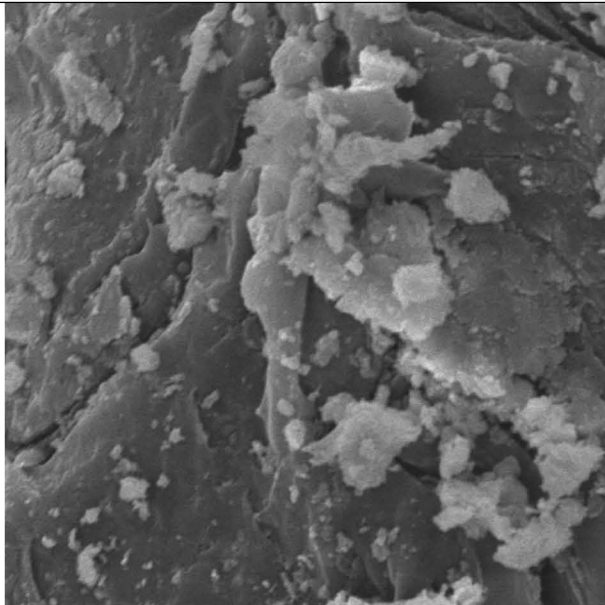
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.14 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 26.7 μ m	Det: SE	5 μ m	
SEM MAG: 7.15 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



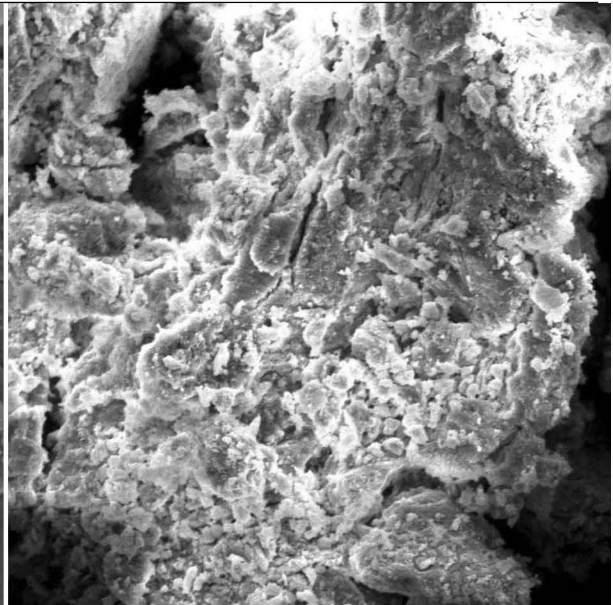
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.26 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 58.9 μ m	Det: SE	10 μ m	
SEM MAG: 3.24 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



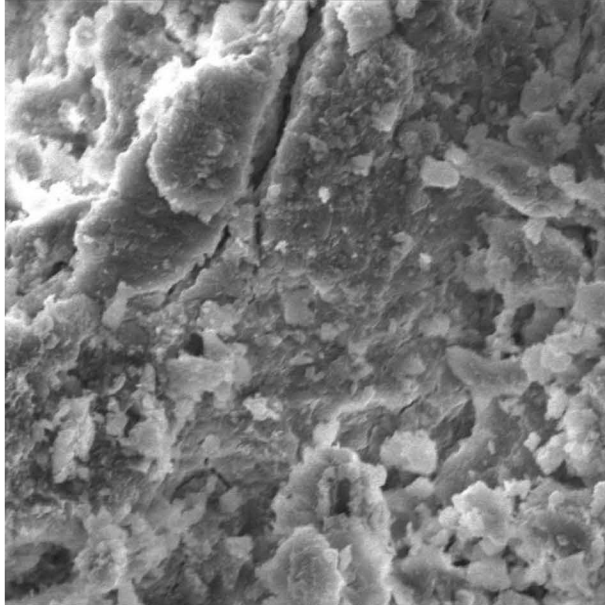
SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.23 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 25.2 μ m	Det: SE	5 μ m	
SEM MAG: 7.58 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.21 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 42.2 μ m	Det: SE	10 μ m	
SEM MAG: 4.52 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.25 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 146 μ m	Det: SE	20 μ m	
SEM MAG: 1.31 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	



SEM HV: 15.0 kV	WD: 14.26 mm		MIRA3 TESCAN
View field: 56.1 μ m	Det: SE	10 μ m	
SEM MAG: 3.40 kx	Date(m/d/y): 11/27/14	UNIV. DE GUADALAJARA / CUCEI	

Anexo 3

Difractogramas de rayos X

Difractogramas de rayos X de arcillas sintéticas con Mn, Cr y Ni que no se reportaron en este trabajo dado que los sedimentos no contenían dichos metales en cantidad suficiente para ser detectados por EPR.

