ISSN: en trámite
Publicación anual

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2015

https://revistatediq.azc.uam.mx/

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

CBI DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UAM - AZCAPOTZALCO

Contenido

DIRECTORIO 1

INSTITUCIONES ORGANIZADORAS 3

COMITÉ ORGANIZADOR 4

PRÓLOGO 6

EDITORIAL 8

COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR 9

SECCIONES POR TEMÁTICA 15

Sección 1. EDUCACIÓN QUÍMICA 16

Desarrollo en el ingenio del entendimiento en el educando empleando maquetas dentro de las asignaturas de la ingeniería química industrial 18

Aplicación del sistema de aprendizaje basado en la investigación (SABI) en la unidad de bioquímica del CICS UMA-IPN 23

Una experiencia del uso de los ambientes virtuales en bioquímica, en la especialidad en función visual del CICS UMA-IPN 32

Evaluación inicial diagnóstica en la unidad de aprendizaje electroquímica de la carrera de ingeniería química industrial de la ESIQIE-IPN 40

La evaluación psicodiagnóstica en educación aplicada a la unidad de aprendizaje en electroquímica de la carrera de ingeniería química industrial de la ESIQIE-IPN 51

Diseño de un nefelómetro para prácticas de laboratorio de ciencias en educación secundaria 59

Diseño de una práctica de química como proyecto de ciencias, procesos de extracción de proteínas 63

Implementación de la plataforma moodle en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la U.A. Química ambiental en la maestría de calidad ambiental 68

Generación de diversidad molecular vía estrategias de diseño multicomponente 76

Entornos familiares para la evaluación en química 82

Enseñanza de conceptos nanotecnológicos a partir de síntesis de aerogeles de carbono, una propuesta desde la alfabetización científica y tecnológica 87

El modelo educativo del IPN desde la experiencia de los estudiantes de la ESIQIE 97

Propuesta de una secuencia didáctica en la enseñanza del tema "ácidos y bases" en el nivel secundaria 105

Rol del docente en la administración de proyectos para la enseñanza de la química 117

Estructuras de organización del área de química de la uam de acuerdo con la literatura de corriente principal: 1974-2013 125

Materiales didácticos para el laboratorio de química analítica I 135

El conocimiento tradicional-científico y la enseñanza-aprendizaje en el territorio inuit: percepción del cambio climático en Alaska 143

Determinación del índice de refracción en líquidos, usando el modelo de cuadrados mínimos 153

Objetos de aprendizaje como herramienta digital en el aprendizaje de nomenclatura química 159

Microescala en química analítica 165

Ventajas de cursar unidades de enseñanza aprendizaje intertrimestrales 173

Aula virtual como apoyo al curso de estructura atómica y enlace químico 178

Juegos didácticos en el laboratorio de química analítica I 185

Sección 2. QUÍMICA AMBIENTAL **191**

CALIDAD DEL AGUA **193**

Determinación del índice de calidad de agua (ICA) en el embalse de la espol guayaquil 194

Simulación hidrológica y de calidad del agua de la cuenca "Presa Guadalupe" 204

CALIDAD DEL AIRE **212**

Contribución al estudio del síndrome del edificio enfermo causado por el sistema de aire acondicionado. Estudio de caso: auditorio Salvador Padilla Alonso, ESIA-UZ . 213

QUÍMICA AMBIENTAL **220**

Caracterización de los catalizadores de Co/ZSM-5 para la producción de biodiésel 221

Estudio de la actividad catalítica de Ag/Al_2O_3-ZrO_2 sobre la oxidación del M-Cresol 227

Adsorción de iones cobre (II) utilizando tres mezclas de adsorbentes (bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo) 234

Remoción de Pb (II) utilizando mezclas de bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo en un sistema acuoso 244

Evaluación del efecto fungicida de una especie vegetal tradicional de la sierra nororiental del Estado de Puebla 255

Desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno presente en diésel con catalizadores VO_x/MCM-41 261

Actividad de la miel de abeja y avispa en el crecimiento de *Staphylococcus aureus, Escherichia coli y Salmonella typhi* 270

Efecto de medicamentos genéricos y de patente sobre *Salmonella typhimurium* 279

Producción de bajo costo de carbón activado de cáscara de coco 287

QUÍMICA AMBIENTAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS **295**

Sorción de fenol mediante un composito de Fe-Cu 296

Síntesis de biolubricantes biodegradables a partir de aceite de soya 300

Ozonación de los colorantes textiles negro reactivo 5 y rojo directo 81 en ausencia y presencia de sulfato de sodio como aditivo 305

QUÍMICA ANALÍTICA **313**

Aplicación de la química analítica en el estudio de metales en alimentos 314

Titulación potenciométrica de sulfametoxazol y trimetroprima a microescala 323

Elaboración de electrodos prototipo basados en compósito para potenciometría de halogenuros y pseudohalogenuros 332

Uso de la irradiación infarroja en el acoplamiento Suzuki-Miyaura usando un complejo ciclopaladado 341

Determinación de cumarinas con actividad antioxidante por cromatografía de líquidos de alta resolución 350

Evaluación de agentes enmascarantes para abatir interferencias en la determinación de plomo por generación de hidruros-fluorescencia atómica 355

Análisis de plomo y cadmio en productos de panificación comercial por espectroscopía de absorción atómica 366

QUÍMICA BIOLÓGICA 372

Estudio Molecular de la inhibición de la adhesión entre las bacterias anaerobias y el acero al carbón SAE 1018 373

QUÍMICA DE SUELOS 383

Obtención del grado de degradación de un suelo aguacatero por agricultura tradicional en una zona Michoacana 384

Medición de As, Cu, Fe, Pb y Zn en suelos y sedimentos en zonas mineras contaminadas 395

RESIDUOS PELIGROSOS 405

Diagnóstico de peligrosidad de residuos del laboratorio de química analítica en la UAM Azcapotzalco 406

TRATAMIENTO DE AGUAS 414

Evaluación de la producción y aumento de la pureza de hidrógeno en el tratamiento electroquímico de aguas superficiales, empleando energía fotovoltaica 415

Biodegradación del efluente de una industria de resinas fenólicas con hongos de podredumbre blanca-estudio preliminar 425

Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en efluentes provenientes de la minería de oro 434

Estudio de la biodegradación de acetato de dodecilamina 442

Evaluación de la calidad y propuesta de tratamiento del agua proveniente de la mina "Dos Carlos" en Pachuca, Hidalgo 450

Remoción de DBO_5 de aguas residuales municipales en un humedal artificial 458

Tratamiento fisicoquímico del agua de una unidad habitacional en la ciudad de México 465

Remoción de iones Ca^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2} y Pb^{+2} mediante la filtración de una membrana de polipropileno modificada con quitosano 471

Sección 3. QUÍMICA DE MATERIALES 475

CATÁLISIS 479

Intercalación de ácido sulfónico de tolueno en MgO-Al_2O_3 la interface de la hidrotalcita 480

Estudio de electrocatalizadores core-shell Au-Pd heteroestructurados para celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico 492

Esterificación de glicerol por medio de catalizadores básicos CaO-MgO 501

Materiales tipo hidrotalcita con diferente catión como Zn, Fe, Cu y Ni para la condensación aldólica 511

Reducción catalítica selectiva de NOx sobre catalizadores Rh/TiO_2 521

Síntesis, caracterización y evaluación de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de combustión 531

Evaluación de óxido de calcio promovido con cobre para la adsorción de 542

dióxido de carbono 542

Obtención de carbonato de glicerol con zeolita beta básica 552

Eliminación de formaldehído mediante CWO 560

Síntesis de catalizadores bimetálicos de Pd-Sn soportados 568

Efecto de la incorporación de europio (Eu) a la red cristalina del catalizador de titania (TiO_2) dopado con tungsteno (W) 576

Síntesis y evaluación fotocatalítica de boro-titania (B-TiO_2) dopado con europio (Eu) y plata (Ag) en reacciones de degradación 583

Óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ como catalizadores en la eliminación simultánea de negro de carbón y óxidos de nitrógeno 589

Remoción del colorante azo orange II de soluciones acuosas usando el MOF Fe-BTC 598

Síntesis y caracterización de óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ y su evaluación en la eliminación catalítica simultánea del negro de carbón y óxidos de nitrógeno 607

Síntesis y caracterización de Cu-TiO_2: fotodegradación del Orange II 616

Hidrotratamiento de un destilado intermedio en presencia de catalizadores NiMo/Al_2O_3. Efecto de la concentración de Ni 623

Efecto del Cu en la actividad fotocatalítica del TiO_2: degradación del colorante RB5 628

Comportamiento fotocatalítico de películas delgadas de dióxido de titanio 634

Degradación sono-fotocatalítica de orange II usando Fe_2O_3-TiO_2 641

Hidrotalcita Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch 648

Hidrotalcitas Cu/Al como catalizadores en la reacción de Huisgen 659

Complejos de cobre con líquidos iónicos insertados en MCM-41 como catalizadores en una reacción click 668

Funcionalización del MCM-41 caracterización y evaluación catalítica 676

CERÁMICOS 685

Adsorción de hidrógeno a alta presión en zeolitas naturales y sintéticas 686

Flexión del vidrio recocido en cuatro puntos 693

Síntesis de los fosfolivinos $LiNi_xCo_{1-X}PO_4$ ($0 \leq X \leq 1$) por el método de combustión sólida 699

Estudio preliminar de escoria de cobre como precursor potencial para la síntesis de geopolímeros 707

Contraste de la metodología de adsorción de colorantes en MOF's versus ozonación 714

Síntesis por coprecipitación de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ determinación de su 723

temperatura de Curie 723

Síntesis y estudio de soluciones sólidas de KBr y KCl por mecanosíntesis 734

CRISTALOQUÍMICA 744

Análisis estructural de dos polimorfos del ácido 4-metilhipúrico 745

ELECTROQUÍMICA 752

Inhibidor de corrosión a base de amida-imidazolina-zinc 753

Cuantificación electroquímica de la superficie electroactiva de nanopartículas de Au soportadas sobre ITO a diferentes monocapas mediante electrodepósito de Cu a subpotencial 763

Cálculo del coeficiente de difusión del Zn en un disolvente eutéctico profundo mediante técnicas electroquímicas 773

FISICOQUÍMICA 781

Técnica de ajuste de las curvas concentración en cinética química 782

Modelado cinético del proceso de obtención de acroleína a partir de glicerol 789

INGENIERÍA QUÍMICA 795

Equipo dinámico-analítico para la determinación de solubilidad de sólidos en fluidos súper críticos 796

Análisis mediante dinámica de fluidos computacional del flujo de aire que pasa por una tobera convergente-divergente 803

Construcción de un inductor electromagnético 811

Estimación del tiempo de mezclado en un modelo de acrílico de un convertidor Peirce-Smith 818

Diseño de un dispositivo de transferencia de calor a un sistema hidráulico doméstico 828

Estudio de MEB de materiales TiO_2, sintetizados bajo distintas condiciones de hidrólisis 835

Efecto del método de síntesis sobre la morfología y estructura cristalina de la TiO_2 impurificada con Ce y Nd 843

NANOQUÍMICA 850

Interesantes imágenes de fosfato de cobre obtenidas en un microscopio 851

electrónico de barrido 851

Síntesis, aplicación y caracterización de adhesivos híbridos epóxico-sílica 858

Caracterización de materiales nanoestructurados de Cu-TiO_2 utilizados en biomedicina 867

Estudio *in vitro* de la degradación de DNA de nanobiocatalizadores de Cu/TiO_2 utilizados en Biomedicina 876

Evidencia de puntos calientes a nivel microscópico durante la calcinación de la meso fase Si-MCM-41 mediante SAXS 884

Intercalación de cloxacilina sódica en hidrotalcita y su evaluación como bactericida de *Escherichia coli* 893

Influencia del método de síntesis sobre las propiedades estructurales y 903

ópticas del TiO_2 903

Evaluación de la capacidad de captura de CO_2 mediante materiales mesoporosos de sílice modificados 912

Decoupling hydrolysis and mechanical stress effects on Si-MCM-41 relative to hydrothermal stability 920

POLÍMEROS 929

Síntesis y caracterización de resinas a base de aceite de linaza epoxidado y xilitol 930

Desarrollo de mármol sintético 941

Efecto de microesferas en las propiedades de laminados de PRFV 949

QUÍMICA INORGÁNICA 955

Estudio del dodecatungstofosfato de niacina $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}].2H_2O$ 956

Estudio por difracción de rayos X del octamolibdato de amonio 966

Complejos de paladio (II) con carbenos mesoiónicos (MICs) diversidad estructural y catálisis homogénea 972

Estudio estructural de polímeros de coordinación 1D de Ni^{2+} con ligantes 980

O,S donadores y puentes 4,4'-bipiridina 980

Síntesis y caracterización de grafeno, por del método de Hummers y posterior reducción térmica con ácido ascórbico 989

QUÍMICA ORGÁNICA 993

Bis- y tris-smetilisotioureas derivadas del benzotiazol 994

Síntesis y actividad antibacteriana de benzazolilisotiourea carboxilatos de sodio derivados de aminoácidos 1002

Estudio sintético y antibacteriano de 1,2-aminoalcoholes derivados de eugenol .. 1009

Reacción selectiva de bromación de 6(2,6-diclorofenil) dihidrobenzo-[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina, síntesis y asignación estructural de 2 compuestos obtenidos 1015

Alteración estructural del colorante azul de metileno con compuestos orgánicos 1021

Estudio de un indicador natural. Extracción y caracterización de curcumina a partir de los rizomas de cúrcuma cultivada en lagunillas estado Mérida, Venezuela 1029

Síntesis racémica de 1-(10-nitro-9-antril)etanol 1039
QUÍMICA DEL PETRÓLEO **1045**
Efecto del número ácido en las fracciones típicas de un aceite crudo mexicano ... 1046
Análisis de la miscibilidad y desplazamiento del petróleo utilizando CO_2 1051
QUÍMICA TEÓRICA **1058**
La densidad electrónica como campo escalar en la generación de gráficas moleculares 1059
Sección 4. QUÍMICA DE LA VIDA **1068**
BIOQUÍMICA **1070**
Assessment of major depressive disorder model in rat 1071
Desplegamiento térmico de colágeno bovino tipo I 1080
Síntesis de tetrasulfoftalocianina de Fe (III) y su interacción con lisozima 1088
BIOTECNOLOGÍA **1097**
Producción de conidios en sustratos sólidos y mutación del hongo entomopatógeno *Hirsutella citriformis* mediante metanosulfonato de etilo 1098
Producción, diseño y evaluación de formulados de *Bacillus thuringiensis serovar. israelensis* contra larvas de *Aedes aegypti* 1106
Actividad biológica de compuestos de azufre derivados del 2-aminobenzimidazol 1114
Síntesis de un lípido catiónico derivado de un aminoácido básico y su caracterización química y biológica para la transferencia de genes 1122
Evaluación de la actividad antioxidante *in vitro* de los extractos de cuatro plantas medicinales 1128
Diseño *in silico* de un vector de expresión que contiene un poli-mir-122 para el tratamiento del hepatocarcinoma por terapia génica 1134
Diseño y construcción de una secuencia esponja anti-mir-33 dirigida a hepatocitos para terapia génica contra la hipercolesterolemia 1140
Aplicación de materiales híbridos en pera (*Pyrus communis L.*) contaminada con fuego bacteriano 1146
MICROBIOLOGÍA **1155**
Efecto de dos recubrimientos antimicrobianos sobre la inhibición de *Salmonella spp.* 1156
Efecto de los extractos de plantas medicinales en los cultivos de *Trypansoma cruzi*, causante de la tripanosomiasis americana 1166
Epidemiological study of enteric infections in children by comparing different countries 1171
Testing parameters used in risk quantification of enteric infections 1176
Estudio y aplicación de la microalga *Neochloris oleoabundans* para producir biodiésel 1181

Actividad antibacteriana, hemolítica y coagulante del veneno crudo de la serpiente *Crotalus atrox in vitro* 1190

Extracto de saponinas de *Microsechium helleri* con efecto antimicrobiano contra *Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus* y *Candida albicans* 1197

Caracterización de bacterias halófilas aisladas de un cultivo a cielo abierto tipo raceway de espirulina 1205

Actividad ligninolítica de hongos aislados de suelo contaminado con hidrocarburos crecidos en tres soportes ligninocelulósicos 1214

QUÍMICA DE ALIMENTOS 1220

Acidez total e índice de acidez de once mayonesas comerciales 1221

Índice de saponificación de mayonesas determinado mediante dos métodos analíticos a escala diferente 1227

Análisis de la deslignificación de bagazo de agave por organosol 1233

Determinación de condiciones ácido-térmicas para la eliminación de oxalato de calcio en fibras de bagazo de agave con destino a la industria alimentaria 1240

Desarrollo de un electrodo selectivo basado en polipirrol para la determinación de iones citratos en bebidas no alcohólicas 1247

QUÍMICA DE MEDICAMENTOS Y SALUD 1254

Cuantificación y caracterización electroquímica de diclofenaco en electrodo de grafito 1255

Optimización del método de cuantificación voltamperométrico de naproxeno usando un electrodo de pasta de carbono 1264

Susceptibilidad de dos especies de protozoarios parásitos a compuestos derivados de tioureas 1273

Derivados de isoniazida sintetizados en laboratorio: estudio de su efecto sobre dos protozoarios de importancia médica. 1281

A neural network modeling of the immunogenic activity of tumor derived peptides 1291

Efecto anti-tumoral de dos triterpenos aislados de una planta medicinal 1300

QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES 1306

Actividad antioxidante de B -caroteno en un modelo de estrés oxidativo inducido por insecticida organofosforado en *Cyprinus carpio* 1307

Efecto del extracto hidroalcohólico de *Dracocephalum moldavica L.* como antidepresivo probado en ratones Cd-1 1315

Estudio de *Agastache mexicana ssp. mexicana* usado en el tratamiento de la epilepsia 1322

Efecto prebiótico de la fibra y quitina de *Acheta domesticus* sobre *Lactobacillus bulgaricus* 1329

Determinación del mecanismo de inhibición de la síntesis de colesterol por extractos de *Eryngium heterophyllum* 1339

Extracción y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón blanco 1344

Determinación de la pérdida de agua de frutas y verduras por medio de termogravimetría 1351

ÍNDICE DE AUTORES **1357**

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. Salvador Vega y León
RECTOR GENERAL
M. en C. Q. Norberto Manjarrez Álvarez
SECRETARIO GENERAL
…

UNIDAD AZCAPOTZALCO

Dr. Romualdo López Zárate
RECTOR DE LA UNIDAD
M. en C. Abelardo González Aragón
SECRETARIO DE LA UNIDAD
…

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Dr. Luis Enrique Noreña Franco
DIRECTOR DE LA DIVISIÓN
Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
SECRETARIA ACADÉMICA
Dr. David Elizarraraz Martínez
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS
C. P. Rosa María Benítez Mendoza
JEFA DE LA OFICINA DE PRODUCCIÓN EDITORIAL Y DIFUSIÓN DE EVENTOS

TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA 2015

Dra. María Teresa Castañeda Briones
Editor responsable

COMITÉ EDITORIAL
María Teresa Castañeda Briones
Margarita Chávez Martínez
Marisol Espinoza Castañeda
Erasmo Flores Valverde
Teresa Merchand Hernández
María Rita Valladares Rodríguez

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA AÑO 2015, Congreso Internacional de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. Año 1, Número 1, enero-diciembre de 2015, es una publicación anual de la Universidad Autónoma Metropolitana a través de la Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Prolongación Canal de Miramontes 3855, Col. Ex-Hacienda San Juan de Dios, Delegación Tlalpan, C.P. 14387, México, D.F. y Av. San Pablo, Núm. 180, Edificio H, 1er. Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, México, D.F., Tel. 53189011 ext. 104. Publicación digital de la revista: **REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA AÑO 2015, Congreso Internacional de Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco**. Editor Responsable Dra. María Teresa Castañeda Briones. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo de Título No. 04 - 2015 - 100713480600 - 203, ISSN en trámite, ambos otorgados por el Instituto Nacional del Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número: Dra. María Teresa Castañeda Briones, Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas, División de CBI de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, con domicilio en Av. San Pablo, Núm. 180, Edificio G, 2°. Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, México, D.F., Tel 53189029. Fecha de última modificación: 17 de septiembre de 2015. Tamaño del archivo 47.9 MB.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor de la publicación.

Queda estrictamente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la Universidad Autónoma Metropolitana.

INSTITUCIONES ORGANIZADORAS

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Universidad Autónoma de Barcelona, España.

Universidad de la Habana, Cuba.

Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Federación Rusa.

Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia Barcelona, España.

Instituto Politécnico Nacional, México.

Universidad de Los Andes, Venezuela.

Universidad Nacional Autónoma de México, México

COMITÉ ORGANIZADOR

Dra. María Teresa Castañeda Briones
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco
Presidenta

M. en C. Erasmo Flores Valverde
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

Dr. Salvador Alegret
Universidad Autónoma de Barcelona, España

Dr. Ulrich Borchers
IWW Water Center, International Standardization Organization (ISO), Alemania

Dra. Marisol Espinoza Castañeda
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

B.Sc. Timothy Cranfield White
Chairman of ISO TC 147 SC6 Water Quality, Reino Unido

M. en C. María del Rocío Cruz Colín
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

M. en C. Margarita Chávez Martínez
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

M. en C. Teresa Merchand Hernández
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

Dr. Gerzon Eusebio Delgado Arciniegas
Universidad de Los Andes, Venezuela

Q.B.P. José Carlos F. Roa Limas
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

M. en C. J. M. Daniel Estrada Guerrero
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

Dra. María del Carmen González Cortés
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

M. en C. Hermilo Benito Goñi Cedeño

Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

Dra. Nelly Iceksontal
Mekorot, Israel

Dra. María Isabel Pividori
Universidad Autónoma de Barcelona, España

M. en C. María Rita Valladares Rodríguez
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

Dr. Arben Merkoçi
Catalan Institute of Nanoscience and Nanotechnology, España.

M. en C. Margarita Portilla Pineda
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

Dr. Javier Ramírez Angulo
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

B.Sc. Gerda C.M.
Tielens Wester, ISO TC 147 SC6 Water Quality, Países Bajos

C. David Cruz Peralta
Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco, México

PRÓLOGO

En el marco de la celebración en 2014 del cuadragésimo aniversario de la fundación de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-A) y de la designación en 2015 como “Año Internacional de la Luz” y como “Año Internacional de los Suelos”, se lleva a cabo por sexta ocasión anual, el Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (VI CIDIQ); paralelamente celebramos el vigésimo octavo aniversario de la tradicional “Semana de la Química”, que de forma ininterrumpida ha organizado el Área de Química de nuestra institución desde 1988.

De esta forma se continúa con una de las políticas de la UAM, que es la preservación y difusión de la cultura, cuyo objetivo es dar a conocer los elementos culturales de contenido científico y tecnológico, generados preferentemente por la comunidad universitaria.

Este Congreso Internacional ha sido un escenario, en donde se aborda una temática tan plural como variedad de ramas tiene la Química y otras que derivan o que son afines con esta disciplina, enmarcadas en este evento en los siguientes grandes rubros: Química de Materiales, Química Ambiental, Química de la Vida, Educación Química y Ciencias afines.

Una innovación digna de mencionarse para este evento, es la incorporación de trabajos que versan sobre la Química forense, Química antropológica, Química del arte, Química en microescala y Química higiene y seguridad, sin omitir lo que ya hemos mencionado en oportunidades anteriores y que se cita en los instrumentos de difusión de nuestro congreso donde se indican las temáticas que abarcan, que van desde la Bioquímica hasta la Toxicología, sin omitir la Nanoquímica, la Biotecnología, la Microbiología química, la Cristaloquímica, la Química de los alimentos, la Química de la salud y la Electroquímica.

De igual forma que en oportunidades anteriores, la participación será a través de las actividades de precongreso, como cursos y talleres; de la presentación de las ponencias a través de las modalidades: oral, cartel y virtual; y las conferencias magistrales.

Expresamos nuestra máxima gratitud y reconocimiento para todos los autores, conferencistas, expositores y participantes de los cursos y talleres, así como al Comité evaluador de los trabajos recibidos.

Al considerar que 2015 se ha designado como “Año Internacional de la Luz” es importante recordar que existe un amplio número de acepciones que convergen cuando nos referimos a este término; podríamos iniciar citando que se vincula con el proceso natural que produce la sensación de la visión; quizá una de sus mayores

conceptualizaciones es como expresión de energía, cuya onda electromagnética se propaga a una velocidad de 300,000 Km/seg y como flujo de partículas correspondientes a los fotones; asimismo, resulta imposible marginarnos a todos los calificativos y vinculaciones que se han acuñado en torno a la luz; en la historia de la humanidad, la observación del firmamento y todo lo que ha derivado de ello gravita en torno a la luz; el conocimiento del Cosmos también deriva del estudio de las emisiones y captaciones de esta forma de energía.

La luz no solamente tiene vínculos con las ciencias físicas y químicas, sino que también se le vincula con expresiones filosóficas, religiosas, educativas, de navegación aeronáutica, marítima, terrestre, de comunicación y en general de todos los acontecimientos que han acompañado al ser humano desde sus orígenes y evolución hasta nuestros días, basta recordar que cada quien al nacer fue resultado del proceso de “dar a luz”.

Respecto a que 2015, también está considerado como “Año Internacional de los Suelos”, ya que un suelo edafológicamente hablando, es la capa más superficial de la Tierra con un espesor relativamente breve pero con las condiciones físicas, químicas, biológicas, geológicas e hidrológicas suficientes para que en éste estrato se establezca y prolifere la vida, es importante retomar la relevancia que representan todos los tipos de suelo existentes como parte integrante de la “madre tierra” y como uno de aquellos ancestrales componentes de todo lo existente donde en conjunción con el agua, el fuego y el aire son el simiente de la creación.

Hoy en este VI Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, deseamos que se genere y asimile la mayor cantidad de luz, en los conocimientos y aplicabilidad de la Química y sus Ciencias afines, al encontrar el sustento que así como lo ofrece el suelo, para que se den las condiciones que permitan un amplio desarrollo de todos los propósitos que promueven en este evento.

Al contar con todos los que hacen posible y participan en el VI CIDIQ, estamos ciertos que con su entusiasmo, su perseverancia, sus contribuciones, experiencias e investigaciones, se preservan y enriquecen las finalidades de esta comunidad química.

Finalmente agradecemos a la Universidad Autónoma Metropolitana por todo el apoyo brindado.

José Carlos F. Roa Limas
Profesor del Área de Química de la UAM-A
Integrante del Comité Organizador del VI CIDIQ

EDITORIAL

Estimados congresistas:

El Comité Organizador y la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, les da la más cordial bienvenida al VI Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (VI CIDIQ) a celebrarse del 23 al 25 de septiembre de 2015, teniendo como sede las instalaciones de nuestra Unidad.

Es motivo de orgullo para nosotros contar con su entusiasta participación y sus valiosas contribuciones, resultado de sus más recientes investigaciones, las cuales garantizan el éxito del Congreso.

En esta ocasión el VI CIDIQ cuenta con la participación de tres destacados investigadores internacionales (Argentina y España) y tres nacionales de gran prestigio internacional quienes dictarán conferencias Magistrales abordando temas de actualidad en sus respectivas disciplinas. De la misma manera, cuenta con un amplio número de académicos y estudiantes nacionales e internacionales quienes expondrán aproximadamente 175 ponencias en las modalidades oral, cartel o virtual, sobre sus trabajos de docencia e investigación dentro de las diferentes temáticas del Congreso.

Como novedad, me complace informarles que a partir de este VI CIDIQ los trabajos en extenso serán publicados en una revista en línea titulada REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA con periodicidad anual, la cual contará con su respectivo ISSN.

A nombre del comité organizador agradezco a todos los participantes su interés por el congreso y a sus respectivas instituciones por el apoyo y facilidades que les han brindado para que pudieran asistir a nuestro evento, y los invito a que continúen participando con gran entusiasmo año con año en nuestro CIDIQ.

Por nuestra parte, seguiremos trabajando con la misma dedicación y empeño que desde hace 28 años ha permitido que este congreso sea el marco más importante de nuestra Unidad para la difusión de la Docencia e Investigación en Química.

Finalmente, agradecemos profundamente a nuestras autoridades el invaluable apoyo recibido, así como también a todos los que de alguna u otra forma han contribuido para hacer posible la realización de este VI CIDIQ y esperamos contar con ese apoyo en el futuro para lograr que nuestro congreso continúe creciendo y se convierta en un evento que engrandezca a nuestra Institución.

Dra. María Teresa Castañeda Briones
Presidenta del Comité Organizador del VI CIDIQ

COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR

EVALUADOR	INSTITUCIÓN
Dr. Edmundo Bonilla González	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
Dr. Juvencio Galíndez Mayer	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. Claudio Parolo	University College of London, United Kingdom.
Dr. José Víctor Calderón Salinas	Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. Mariano Martínez Vázquez	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Miquel Cadevall Riera	Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología, España.
Dr. Rosalío Mercado Camargo	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.
Dr. Ruslán Álvarez Diduk	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
Dra. Brenda Hildeliza Camacho Díaz	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dra. Carmen Mayorga Martínez	School of Physical & Mathematical Sciences, Singapur.
Dra. Erika Rodríguez Sevilla	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dra. Gloria Caminal Saperas	Institut de Química Avançada de Catalunya, España.
Dra. Libertad Leal Lozano	Universidad Autónoma de Nuevo León, México.
Dra. Lourdes Rivas Torcates	Science for Life Laboratory, Suecia.
Dra. Patricia Aguilar Alonso	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.
Dra. Patricia Castilla Hernández	Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, México.
Dra. Teresa Vicent	Universitat Autónoma de Barcelona, España.

Dra. Virginia Robinson Fuentes	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, México.
I.B.Q. Juana María Castro Servín	Instituto Politécnico Nacional, México.
I.B.Q. Patricia Robles Madrigal	Instituto Politécnico Nacional, México.
T. Lucía Cornejo Barrera	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. María Margarita Pérez Arrieta	Instituto Politécnico Nacional, México.
Q.B.P. Teresa María Cristina Camarena Jiménez	Instituto Politécnico Nacional, México.
L. B. Rafael Ibarra Contreras	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Pedro Pablo Ku Pech	Universidad Autónoma de Campeche, México.
M. en C. Francisco Javier Ramírez Castellanos	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. José Salvador Pantoja Magaña	Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, México.
M. en C. José de Jesús Pérez Pineda	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. Juan Carlos Sánchez Meza	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
I.Q. Juan Manuel Moreyra Mercado	Instituto Politécnico Nacional, México.
M. en C. Juan José Espejel Montes	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. José Luz González Chávez	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Jorge Alberto Mendoza Pérez	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dra. Elizabeth Toríz García	Instituto Tecnológico de Estudios Superiores de Monterrey, México.
M. en C. Silvia Bello Garcés	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dra. Adaris López Marzo	Institute of Advanced Chemistry of Catalunya, España.
Dr. Julio Bastos Arrieta	Universidad Politécnica de Catalunya, España.
I.Q. Olga Contreras Bello	Instrumentación y Capacitación GBC Scientific Equipment de México

I. Q. Sandra Luz Rodríguez Hernández	Instituto Tecnológico de Querétaro, México.
Dra. Martha Díaz Flores	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
Dr. Luis Ernesto Gerlach Barrera	Universidad de Sonora, México.
M. en C. Ruth Velásquez García	Universidad Pedagógica Nacional, México.
Mtra. Ana Margarita Arrizabalaga Reynoso	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
M. en Q. Jesús Alejandro López Gaona	Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.
M. en C. Alfredo Velásquez Márquez	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Daniel Gerardo Bencomo Trejo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes, México.
Dra. María de Los Ángeles Colín Cruz	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes, México.
M. en I. María Irene Liliana Gallegos García	Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.
Mtro. Alfredo Rutilio Márquez López	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.
Dr. Enrique Manuel Gutiérrez Gómez	Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México.
Dr. Gilberto Guillermo Cardeña Pérez	Universidad Hispano, México.
Dra. Aída López Hernández	Universidad Michoacana, México.
Dr. David Corona Becerril	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
Dr. Carlos González Romero	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
M. en E. María Andrea Suárez García	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño	Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México.
Mtro. Alejandro Anaya Durán	Universidad la Salle A.C., México.
Mtra. Frazzi Gómez Martínez	Universidad Autónoma del Estado de México, México.

Dr. Armando Ramírez Serrano	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
Mtra. Ana María Palma Tirado	Instituto Tecnológico de Celaya, México
M. en I. Luis Gutiérrez Jaimez	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
Dra. Rosalva Leal Silva	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
Mtro. Clemente Reza García	Instituto Politécnico Nacional, México.
M. en C. Imelda Velázquez Montes	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Lourdes del Rocío Sánchez Delgado	Instituto Tecnológico de Aguascalientes, México.
Dra. Gabriela Roa Morales	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
M. en C. Marilú Chávez Castillo	Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México.
Dra. Virginia Martínez Hernández	Universidad Autónoma del Estado de México.
Dra. Margarita Rosa Gómez Moliné	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dra. Liliana Ivette Ávila Córdova	Universidad Autónoma del Estado de México, México.
Dr. Marcos Flores Álamo	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Q. I. María Cecilia Salcedo Luna	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Nayeli López Balbiaux	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. José Raziel Álvarez	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Q. María Kenia Zamora Rosete	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Mariana Díaz Ramírez	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. José Martín Enrique Carreto Cortés	Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Dr. Gerzon Eusebio Delgado Arciniegas	Universidad de los Andes, Venezuela.
Dr. Jesús Gracia Mora	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Víctor Fabián Ruíz Ruíz	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Jesús Contreras Tapia	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Jorge Morgado Moreno	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Alfonso García Márquez	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Baldomero Gómez Reyes	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Julio Cesar Aguilar Cordero	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Mariano Pérez Camacho	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. José Francisco Gómez García	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Q. Oliver Martínez Anaya	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Carlos Cosio Castañeda	Universidad Nacional Autónoma De México, México.
Dr. Juan Raúl Álvarez Idaboy	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Blas Flores Pérez	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Margarita Romero Ávila	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Héctor García Ortega	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Raquel Ortega Muñoz	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
Dr. Enrique Rico Arzate	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. Gregorio Zacahua Tlacuatl	Instituto Politécnico Nacional, México.

Dr. José Javier Castro Arellano	Instituto Politécnico Nacional, México.
M. en C. Margarito Coronado Maldonado	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata	Instituto Politécnico Nacional, México.
Dr. Enrique Aguilar Rodríguez	Instituto Politécnico Nacional, México.
M. en C. Mario Ulises Larqué-Saavedra	Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.
Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera	Universidad Nacional Autónoma de México, México.
M. en C. Esperanza Martínez Acosta	Instituto Politécnico Nacional, México.
M. en C. Leonardo Guerrero López	Procuraduría General de la República, México.

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Educación Química

Educación Química

Sección 2. Química Ambiental

Calidad del Agua
Calidad del Aire
Química Ambiental
Química Analítica
Química de Suelos
Residuos Peligrosos
Tratamiento del Agua
Química Ambiental de Compuestos Orgánicos

Sección 3. Química de Materiales

Catálisis
Cerámicos
Cristaloquímica
Electroquímica
Fisicoquímica
Ingeniería Química
Nanoquímica
Polímeros
Química Inorgánica
Química Orgánica
Química del Petróleo
Química Teórica

Sección 4. Química de la Vida

Bioquímica
Biotecnología
Microbiología
Química de Alimentos
Química de Medicamentos y Salud
Química de Productos Naturales

Sección 1. EDUCACIÓN QUÍMICA

Contenido

Desarrollo en el ingenio del entendimiento en el educando empleando maquetas dentro de las asignaturas de la ingeniería química industrial 18

Aplicación del sistema de aprendizaje basado en la investigación (SABI) en la unidad de bioquímica del CICS UMA-IPN 23

Una experiencia del uso de los ambientes virtuales en bioquímica, en la especialidad en función visual del CICS UMA-IPN 32

Evaluación inicial diagnóstica en la unidad de aprendizaje electroquímica de la carrera de ingeniería química industrial de la ESIQIE-IPN 40

La evaluación psicodiagnóstica en educación aplicada a la unidad de aprendizaje en electroquímica de la carrera de ingeniería química industrial de la ESIQIE-IPN 51

Diseño de un nefelómetro para prácticas de laboratorio de ciencias en educación secundaria 59

Diseño de una práctica de química como proyecto de ciencias, procesos de extracción de proteínas 63

Implementación de la plataforma moodle en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la U.A. Química ambiental en la maestría de calidad ambiental 68

Generación de diversidad molecular vía estrategias de diseño multicomponente 76

Entornos familiares para la evaluación en química 82

Enseñanza de conceptos nanotecnológicos a partir de síntesis de aerogeles de carbono, una propuesta desde la alfabetización científica y tecnológica 87

El modelo educativo del IPN desde la experiencia de los estudiantes de la ESIQIE 97

Propuesta de una secuencia didáctica en la enseñanza del tema "ácidos y bases" en el nivel secundaria 105

Rol del docente en la administración de proyectos para la enseñanza de la química 117

Estructuras de organización del área de química de la uam de acuerdo con la literatura de corriente principal: 1974-2013 125

Materiales didácticos para el laboratorio de química analítica I 135

El conocimiento tradicional-científico y la enseñanza-aprendizaje en el territorio inuit: percepción del cambio climático en Alaska 143

Determinación del índice de refracción en líquidos, usando el modelo de cuadrados mínimos 153

Objetos de aprendizaje como herramienta digital en el aprendizaje de nomenclatura química 159

Microescala en química analítica..... 165
Ventajas de cursar unidades de enseñanza aprendizaje intertrimestrales 173
Aula virtual como apoyo al curso de estructura atómica y enlace químico..... 178
Juegos didácticos en el laboratorio de química analítica I..... 185

Desarrollo en el ingenio del entendimiento en el educando empleando maquetas dentro de las asignaturas de la ingeniería química industrial

Avalos Bravo Armando Tonatiuh, Rodríguez de Santiago Mario, Hernández Sánchez Martin

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Unidad Profesional Adolfo López Mateos Edificio 7, Planta Baja, Departamento de Ingeniería Química Industrial. México, D.F. CP 07738.

avalosarma@hotmail.com

Fecha de aceptación: 11 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo es de profundizar las actividades del proceso creatividad-aprendizaje en las materias dentro de la carrera de Ingeniería Química Industrial, teniendo como base la hipótesis de que el uso de prototipos como material didáctico facilita y ayuda la comprensión de los conceptos de una forma práctica. Por medio de este trabajo vemos que se analizan las tres inteligencias según el psicólogo Robert Jeffrey Sternberg y se estudia su aplicación para el desarrollo del aprendizaje significativo por parte de los alumnos. Con esto podemos cambiar el método de enseñanza tradicional, implementando que los educandos sean los que desarrollen maquetas funcionales para solucionar un problema común en la Ingeniería Química Industrial, de esta manera se desarrolla en el alumno su capacidad de creatividad y talento, al tener que buscar el mejor método y el más viable para cumplir el objetivo deseado lo que por consecuencia forma a ingenieros más capaces para la demanda actual que exige la industria.

Palabras clave: creatividad-aprendizaje, maquetas, imaginación y destreza.

ABSTRACT

The aim of this paper is to deepen the activities of imagination-learning process in matters within the race of Chemical Engineering, based on the hypothesis that the use of prototypes as teaching materials and helps facilitate understanding of the concepts of a practical way. Through this work, according to Robert Jeffrey Sternberg, we see the three intelligences are analyzed and their application to the development of significant learning by students. With this we can change the traditional teaching method, implementing learners are those who develop functional models to solve a common problem in Chemical Engineering thus develops in the student's capacity for creativity and talent, having to search the best method and the most feasible to meet the desired objective which consequently better able to shape the current demand required by industry engineers.

Key words: creativity and learning, models, imagination and dexterity.

INTRODUCCIÓN

Por medio de la elaboración de maquetas se ha obtenido un mejor aprovechamiento por parte del educando hacia sus estudios a lo cual se ha reflejado en sus evaluaciones y los mismos comentarios de los alumnos, tomando como ejemplo la difícil situación por la que está pasando nuestra educación, hace que pensemos en la forma más certera para que los alumnos aprovechen al máximo la educación y el método de aprendizaje sea más fácil y agradable para que el alumno encuentre el gusto por el aprender. Basándose en el concepto de didáctica, podemos decir que es la disciplina pedagógica de carácter práctico y normativo, cuyo objetivo específico es la técnica de la enseñanza, la cual consiste en incentivar y orientar eficazmente a los alumnos en su proceso de aprendizaje. Además la didáctica es un conjunto sistemático de principios, normas, recursos y procedimientos específicos que todo profesor debe conocer y saber aplicar para orientar con seguridad a sus alumnos, teniendo en vista sus objetivos educativos.

De acuerdo a las publicaciones de Robert Jeffrey Sternberg, psicólogo Estadounidense, existen tres tipos de inteligencias en el ser humano; la inteligencia lógico-analítica, la cual es la que utilizamos para razonar y resolver problemas; la inteligencia creativa, la cual es la que nos permite crear, manipular y ser innovador, una característica muy importante para un ingeniero y por último esta la inteligencia practica con los tres procesos de la adaptación, conformado y selección. Lamentablemente en el ámbito académico, solamente se desarrolla la inteligencia lógico-analítica en la resolución de problemas matemáticos y lógicos, aprendiendo formulas, resolviendo ecuaciones y manejando grandes cantidades de información; pero el método académico actual hace complicado el desarrollo de la inteligencia creativa y la practica en el alumno.

Por tal motivo vuelvo a usar la teoría donde según Robert W. Locke y David Engler, “la tecnología de la enseñanza” es el proceso de aplicar los resultados de la ciencia de la conducta a los problemas de la enseñanza. Este proceso se manifiesta en el análisis de la relación existente entre el contenido temático y la conducta de los estudiantes antes y después de recibir la enseñanza” los mismos autores señalan: “…sus decisiones están basadas con demasiada frecuencia en las características del equipo físico y del material escrito, y muy poco en cuáles deben ser sus objetivos y cuál es el mejor modo de lograrlos. ¡Ponen el carro delante de los caballos!

El uso de la maqueta será efectivo si integra funcionalmente: al aprendiz, el instructor, los objetivos, la materia y el método de enseñanza. En este ámbito los docentes tienen la alta misión de ser mediadores y facilitadores de aprendizaje, que por medio de su conocimiento y experiencia están encargados de poner en práctica nuevas situaciones de aprendizaje, las cuales, son significativas y a la vez promuevan la interacción entre grupos, el desarrollo de habilidades sociales, aprendizaje abstracto, planteamiento de problema y sus resoluciones en base al descubrimiento.

Por esta razón y bajo la línea de esta ideología es que se comienza una investigación en el proceso de enseñanza-aprendizaje en la licenciatura de Ingeniería Química Industrial, encontrando como principal problema que los estudiantes no crean un esquema grafico del conjunto de datos obtenidos, es decir, los estudiantes de ingeniería química industrial, tienen problemas para poder traducir lo que está en forma escrita en un enunciado de algún problema y convertirlo a una imagen mental, que les permita no solamente manejar los datos obtenidos sino que además les facilite el comprender la forma en que se lleva a cabo dicho fenómeno. Con esta nueva información y bajo la hipótesis de que la implementación de maquetas en la enseñanza de la ingeniería química industrial, ayudará al educando poder crearse esa imagen útil del problema. Se comienza el presente trabajo con la finalidad de comprobar la teoría y verificar los cambios entre los distintos tipos de enseñanza.

Este método lo hemos implementado dentro del Departamento de Ingeniería Química Industrial en la materia Procesos de Separación, Termodinámica y Electroquímica en los 3 semestres anteriores, a lo cual hemos tenido éxito en las diferentes maquetas realizados, de acuerdo a las evaluaciones

realizadas a los alumnos del quinto semestre de la licenciatura de Ingenieros Químicos Industriales, se les ha realizado encuestas sobre su aprovechamiento y el cómo fue su aprendizaje con la elaboración de la maqueta.

METODOLOGÍA

Con el problema especificado se plantea el desarrollo de un método para promover el ingenio de los estudiantes, con lo cual podrán encontrar la mejor forma de darle solución a su situación planteada. Por esta razón se decide comenzar implementando que en ciertas materias de la matrícula de la Ingeniería Química Industrial, se maneje como recurso didáctico, el que los alumnos diseñen alguna maqueta para solucionar una situación en particular.

La efectividad en el material didáctico en el aprendizaje de los alumnos dentro de la sala de clases, dependerá del personal docente quienes juegan un papel fundamental, en cualquier modelo educativo, que se considera acorde con los cambios que vive nuestra sociedad este apartado se explicará el procedimiento utilizado en la investigación y las pruebas realizadas. Ya que como docente se tiene que encontrar la forma de motivar al educando para que este encuentre alegría y motivación al momento de estudiar y el poder trabajar con esto implementado para que los alumnos sientan la educación en un punto más relajado y sin exigencias.

En algunos casos se ha visto que los alumnos tienen problemas en materias teóricas cuando utilizan muchas lecturas, demasiados problemas, etc. Esto ocasiona que el educando pierda la alegría por el estudio, ya que empieza a aburrirse y con ello pierde el interés de seguir, por lo que tenemos que motivarlo para que no pierda ese sentido del estudio.



Figura 1. *Prototipo de una planta FCC automatizada*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el desarrollo de nuestro plan didáctico se encuentran diversos resultados con diversas maquetas utilizadas, pero para fines prácticos analizaremos las situaciones que los alumnos hayan resuelto a través del uso de estas mismas.

Al inicio de la implementación de nuestro modelo se les propuso a los educandos buscar una manera más dinámica y además didáctica para apoyar la enseñanza de la ingeniería química industrial; después de planear, discutir y plantear ideas y sugerencias se decide elaborar la maqueta de una refinería a escala que cumpliera tal cual con los equipos necesarios de una refinería, de esta manera los alumnos tendían una visión más realista de sus conocimientos. Con esta maqueta se logró obtener un mejor aprovechamiento en los exámenes parciales obteniendo mayores resultados aprobatorios ya que con este método se pudo obtener un mayor nivel de confianza y seguridad en los conocimientos a la hora de contestar un cuestionario teórico por parte de la academia. Se buscó de igual manera asentar las bases de los conocimientos de la materia de ingeniería eléctrica y electrónica, en los cuales se implementa la elaboración de una maqueta que permite la comprensión y el uso de las fuentes de corriente alterna y directa variable, al realizar este prototipo el alumno comprende cómo usar las fuentes de energía eléctrica para algún propósito o problema específico. También se buscó trabajar con la materia de ingeniería de diseño de plantas, en la cual el alumno tendría que desarrollar una maqueta que se ejemplificaran los distintos tipos de problemas para resolver mediante el diseño de plantas, que se utilizan en una refinería y su funcionamiento con base a los conocimientos teóricos. Al realizar esta maqueta el educando reafirma sus conocimientos adquiridos sobre eléctrica, electrónica, diseño de plantas, diseño de equipos y transferencia de calor lo que dio por resultado un pequeño modelo el cual es capaz de reproducir distintos procesos al tener una practicidad de diferentes funciones básicas como son sistemas de calentamiento, sistema de bombeo y está hecho de un material transparente lo que permite la visualización de lo que ocurre en el proceso.

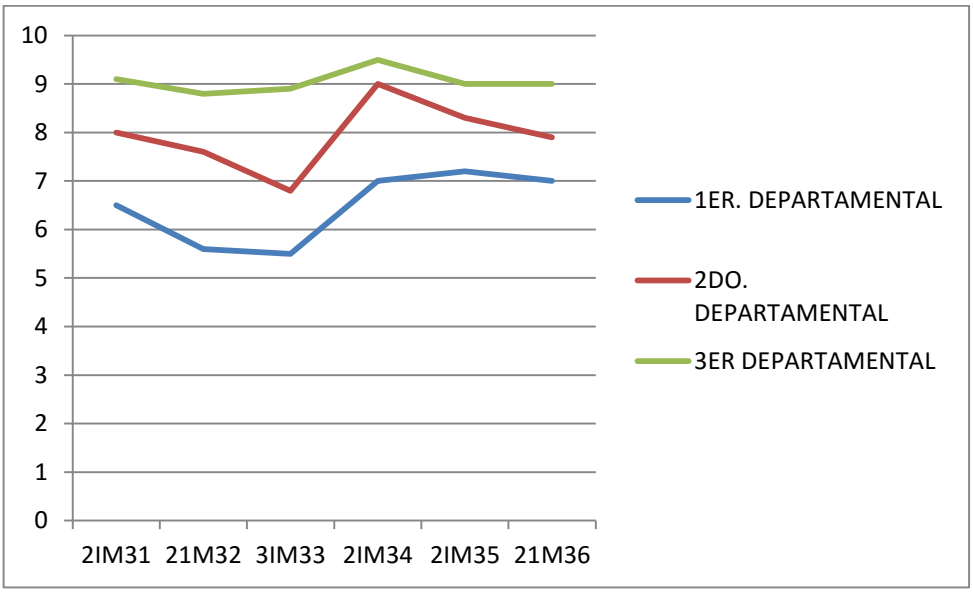


Figura 2. *Tabla de comparación de aprovechamiento entre 6 grupos de Ingeniería Química Industrial*

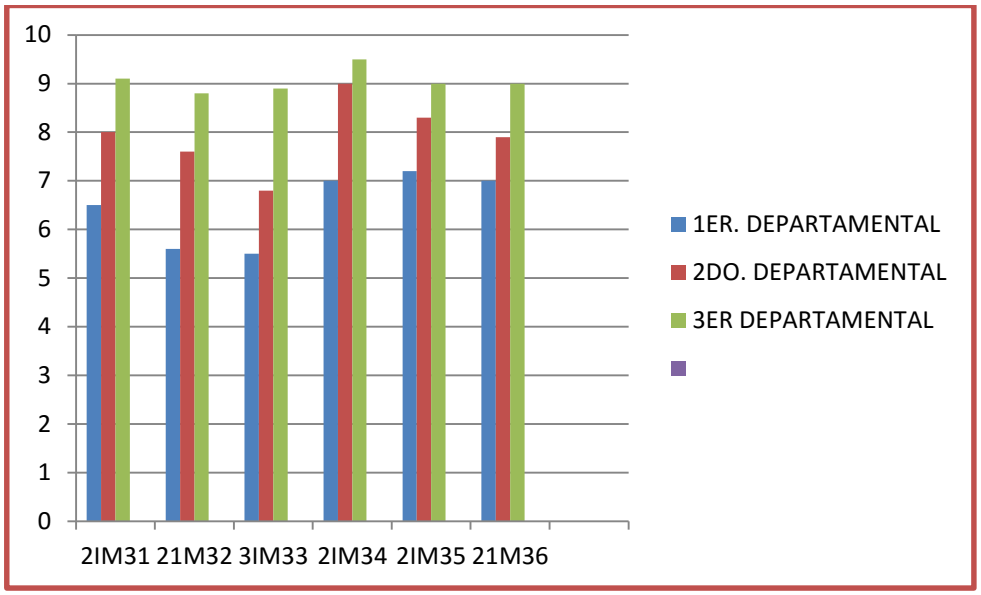


Figura 3. *Tabla de aprovechamiento antes de ser utilizados los prototipos para la enseñanza.*

CONCLUSIONES

Al implementar el uso de maquetas dentro de la enseñanza de la ingeniería química industrial, se nota substancial mente el crecimiento de su conocimiento y de su ingenio, ya que se desarrolla una inteligencia creativa y su inteligencia practica; esto se da ya que cuando un educando se encuentra en la situación de tener él mismo que diseñar un trabajo que cumpla con determinadas exigencias didácticas, al diseñarlo se enfocara a que se cumpla con el objetivo deseado, la ventaja es que al tenerlo que realizar a modo de proyecto el aprendiz tiene una perspectiva de cómo trabajar en el área de proyectos y podrá desenvolverse mejor laboralmente en la industria, además cuidando a detalle las cuestiones económicas y rentables que implica la elaboración de un trabajo didáctico. Todo esto implicara una ventaja en los próximos ingenieros los cuales serán capaces de crear una imagen mental funcional de los procesos y así poder tomar decisiones y buscar la mejor solución a algún problema que se presente en la industria.

REFERENCIAS

Corral Contreras, L.I. Claudia Aidé., El material didáctico en el aula bajo el enfoque de la EBC. Recuperado el 2 de junio del 2012 de:
www.upn081.edu.mx/EIE2010/UPN/.../EDUCACION.../3CCC.pdf
Locke Robert W., Engler David, "Run, Strawman, Run," Educational Technology, vol. 10 (March, 1970), p. 48.

Sternberg R. J. (2003). Giftedness according to the theory of successful intelligence. Inn. Colangelo & g. Davis (eds.), Handbook of Gifted Education (88-99). Boston Ma: Allyn and Bacon.

Aplicación del sistema de aprendizaje basado en la investigación (SABI) en la unidad de bioquímica del CICS UMA-IPN

Pérez Magaña Blanca Elisa, Hernández Rodríguez Claudio Francisco, Sánchez Repizo Otoniel

Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud (CICS), Unidad Milpa Alta del Instituto Politécnico Nacional. Ex Hacienda del Mayorazgo, Km. 39.5 Carretera Xochimilco-Oaxtepec, México, D.F., CP 12000.

blancaelisa1@hotmail.com

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El aprendizaje es un proceso corresponsable, participativo y permanente, donde intervienen: el aprendiz, docente, condiscípulos, institución y demás factores sociales donde se desenvuelve el estudiante. Como elemento detonador del aprendizaje está la investigación, que se realiza a partir de hechos reales que son abordados sobre la base del desarrollo científico del estado del arte. Uno de los elementos fundamentales en la formación profesional de los alumnos es el método que se utilice. El Sistema de Aprendizaje Basado en la Investigación es una innovación educativa (SABI), el cual se utilizó en la unidad de aprendizaje de Ciencias Básicas del Aparato Cardiovascular en las generaciones 33ª, 34ª, 35ª,36ª y 37ª en los años del 2008 al 2012 de la Carrera de Medicina y como resultado se obtuvo una disminución en el número de alumnos reprobados, mejorándose el aprovechamiento. Este método es una excelente alternativa en el proceso enseñanza-aprendizaje y se puede emplear en grupos con un número variable de alumnos.

Palabras clave: evaluación, investigación, aprendizaje, TIC.

ABSTRACT

Learning is a steward, permanent, and participatory process where: the apprentice, teacher, classmates, institution and other social factors where the student performs. As detonator of learning is research, which is made from real events that are addressed on the basis of the scientific development of the state of art. One of the key elements in the professional training of students is the method that is used. Research-based learning system is an educational innovation (SABI), which was used in the learning of basic sciences of the Cardiovascular Apparatus in generations' unit 33rd, 34th, 35th, 36th and 37th in the years of 2008 to 2012's career in medicine and as a result was a decrease in the number of student's reproached improving achievement. This method is an excellent alternative in the teaching-learning process and can be used in groups with a variable number of students.

Key words: evaluation, research, apprenticeship, TIC.

INTRODUCCIÓN

El tema de la investigación educativa es impulsar el desarrollo de modelos, métodos, tecnologías e instrumentos que favorezcan la implantación de enfoques educativos centrados en el aprendizaje, mismo que lleva en sí el proceso de enseñanza, y cuya responsabilidad debe recaer en sus actores: aprendices, docentes, padres de familia, tutores, sociedad y los administradores de la educación.

Uno de los elemento de estudio es cómo catalizar el desarrollo metacognitivo en la lectura, instrumento básico de la comunicación y el nivel de pro eficiencia de los individuos en los procesos de comprensión y aprendizaje; así como identificar las causas de la falta de habilidad para identificar los factores sustantivos de cada uno de los elementos involucrados en el aprendizaje: conocimientos previos, textos, tareas, estrategias y características del aprendiz, instrumentos y técnicas, que con demasiada frecuencia limitan la capacidad de aprendizaje.

Razón por la cual en el Programa Nacional de Educación (2001-2006), sobre educación superior de buena calidad, en el punto 3.3.2, especifica el Objetivo Estratégico para lograr una educación superior de buena calidad: Fomentar que las instituciones de educación superior (IES) apliquen enfoques educativos flexibles centrados en el aprendizaje. Refiere a algunas de las líneas de acción para alcanzar este objetivo: Promover en las IES el desarrollo y la operación de proyectos que tengan por objeto incorporar enfoques educativos que desarrollen la capacidad de los estudiantes de aprender a lo largo de la vida.

Light, (2009) cita en la obra de Kember, (1997): “Concepciones de la enseñanza en educación superior”, identifica cinco concepciones generales, referidas 1) al maestro, 2) enseñanza, 3) estudiante, 4) contenido y 5) conocimiento; aquí establece como cambio conceptual necesario: que el maestro es agente de cambio; la enseñanza debe enfocarse al desarrollo de las personas y las concepciones que éstas realicen; con respecto a los estudiantes, el docente es el responsable de su desarrollo; el contenido, debe ser construido por los estudiantes y finalmente, el conocimiento debe ser socialmente construido.

El Modelo Andragógico de aprendizaje adaptado por Knowles, M. S. (1980), especifica que “los adultos cuentan con una rica reserva social y cultural de experiencias significativas, una disposición para aprender caracterizada por una verdadera necesidad de saber y hacer; una orientación del aprendizaje centrada en la vida, en problemas y en tareas con motivaciones personales y emocionales intrínsecos como confianza y autoestima. Nuestros estudiantes, en el nivel superior, traen consigo una gran cantidad de experiencias y de interrogantes, que facilitan al docente la orientación del aprendizaje, para que éste sea significativo para ellos (Caraballo, 2007).

Otros aspectos en el proceso de aprendizaje: la respuesta de los alumnos a los trabajos llamados “tareas”. Por nuestra experiencia podemos decir que en la mayoría de los casos son tres fuentes las más frecuentemente utilizadas para hacer las “tareas”: a) los apuntes que se dan como parte del apoyo didáctico; b) la obtención en internet, y c) información de un solo texto, en la mayoría de los casos no actualizado. En los tres casos, regularmente o escasamente, sin presentar un análisis y síntesis, solamente copiar y pegar.

Parece ser que existe una lucha permanente entre el “maestro” y el aprendiz: el primero, con el menor esfuerzo a trasmitir información, sin tomar a cuestas la responsabilidad de que el alumno aprenda, haciendo un hábito natural el realizar investigación y la transformación conceptual de los conocimientos encontrados; y el segundo, buscar el camino más fácil para “pasar” la materia, y si es posible con “diez”, y finalmente obtener un flamante grado académico que le posibilite ejercer una profesión.

Onrubia (2005) refiere las implicaciones que conlleva el aprendizaje en entornos virtuales y de qué se puede hacer desde la enseñanza para promover el aprendizaje, haciendo referencia específicamente a dos de ellas: La primera es la diferencia entre la “estructura lógica” del contenido y la “estructura

psicológica". En la primera se muestra una responsabilidad plena del docente para estructurar el objeto de aprendizaje con congruencia, profundidad, pertinencia y dentro del contexto de los planes y programas de estudio, sobre la base de una investigación del estado del arte y de la realización de procesos empíricos metodológicamente realizados, en un ejercicio que va más allá de las aulas y de los tiempos asignados en la administración académica.

Es por esto que a partir del año 2001 el Instituto Politécnico Nacional inicia un gran proyecto a través de la estrategia *"Diseñemos el futuro"*, *q*ue promueve la renovación institucional, para responder con mayor calidad y pertinencia a las necesidades de su comunidad y del país. Como resultado de estas necesidades se crea el Sistema de Aprendizaje Basado en la Investigación, SABI.

Ahora bien, ya se tiene el Sistema y se ha aplicado durante año y medio (7,8), pero ahora el cuestionamiento es ¿Ha operado y logrado los objetivos que se establecieron en el mismo para ser un elemento de apoyo para el aprendizaje de los alumnos? ¿Facilita a los alumnos transitar del aprendizaje individual al aprendizaje social? ¿Se ajusta a los requerimientos de la concepción constructivista del aprendizaje con un sentido de integración social? ¿Facilita el aprendizaje significativo mediante la generación de nueva información, a través de la investigación, de conocimientos declarativos y procedimentales? ¿Es un Sistema aceptado y de fácil operación por parte de los docentes y los alumnos? ¿Qué se requiere para que este Sistema pueda ser utilizado por los docentes del CICS UMA, los que en su mayoría tienen otras actividades además de ser docentes? ¿Las condiciones de ubicación geográfica (el CICS UMA está ubicado, bosque adentro, a cinco kilómetros de la carretera Xochimilco Oaxtepec, donde los servicios de telefonía y comunicación terrestre no existen) afectan la operación del sistema o es una condición de gran utilidad? ¿El Modelo del CICS UMA, enseñanza modular, dificulta o facilita su operación? ¿El Modelo más que enseñar, apoya y fuerza al desarrollo y fortalecimiento del cambio actitudinal y valoral de los alumnos?

El Sistema de Aprendizaje Basado en la Investigación es una innovación educativa, es el producto de un proceso de investigación científica y se ajusta a los elementos y criterios que debe tener toda innovación en este campo; y que para que sea aceptada y apropiada por los docentes del CICS UMA, es indispensable someterlo a un proceso de evaluación a fin de realizar las modificaciones de estructura u operación como de pertinencia y vigencia necesarias que faciliten su utilización tanto por docentes, con un largo tramo recorrido en esta actividad, como por parte de los jóvenes profesionales que se incorporan a la noble labor de la docencia.

En el proceso enseñanza aprendizaje interviene una importante cantidad de agentes, cuando todos éstos o por lo menos la gran mayoría funcionan adecuadamente el proceso tiende a ser de calidad y el producto son estudiantes que aprenden y se forman, en el nivel superior, para dar la respuesta de calidad que la sociedad solicita a las instituciones educativa.

Uno de los elementos fundamentales en la formación profesional de los alumnos es el método que se utilice. En principio, ya hablar de un método preestablece un conocimiento técnico, por lo menos, el qué, cómo, quién y con qué se debe hacer.

Los Modelo Educativo y de Integración Social IPN (2004), basan el proceso educativo en el alumno, y por ende en su aprendizaje, por ello se considera importante que los métodos que se utilicen sean dirigidos o tomen en cuenta al alumno como eje de los procesos de enseñanza y aprendizaje.

Gregorio (2007) cita a Dewey: *"Los profesores que no reflexionan sobre lo que hacen repiten automáticamente un conjunto de acciones educativas solamente por el hecho de que siempre ha sido así, sin preguntarse por qué. De este modo, se aceptan acríticamente las prescripciones emanadas de los organismos oficiales o científicos".*

Extendiendo esta propuesta, al SABI, se puede establecer la importancia de someterlo de manera frecuente a un proceso de evaluación a fin de que éste no se convierta en un sistema automatizado que no favorece a saber el por qué y cómo se aprende, autoevaluación.

La evaluación de los métodos de enseñanza se nutre de distintas aportaciones que derivan no solamente del área del conocimiento de la educación sino también de otras disciplinas. Una referencia de interés que aporta elementos que se pueden incorporar a la evaluación del SABI, es la que se publica en el "Marco Común Europeo de Referencia para las Lenguas (2002), refiere la Evaluación del Aprovechamiento y Evaluación del Dominio; en el primer caso se evalúa el grado en que se han alcanzado los objetivos específicos y por lo tanto se han cubierto las unidades temáticas (UT) de la Unidad de Aprendizaje (UA); esta evaluación está centrada en los contenidos de las U. De A.

Evaluación de dominio es la capacidad de aplicar los conocimientos adquiridos para solucionar o dar una alternativa de solución a un problema real, lo que sabe hacer y lo sabe aplicar a problemas reales. Esta evaluación está centrada en la aplicación del conocimiento para resolver problemas reales. Evaluación de carácter comunicativo.

El objetivo de este trabajo es la aplicación del SABI para favorecer el aprovechamiento, reducir el número de alumnos reprobados y evaluar la funcionalidad y operatividad del Sistema de Aprendizaje Basado en la Investigación con la finalidad de que no perdiendo su esencia, se adapte a las condiciones del docente y de los alumnos de los distintos currículos y niveles de aprendizaje, tanto en aulas como en clínicas y prácticas comunitarias del CICS UMA, a fin de elevar el nivel de aprendizaje.

METODOLOGÍA

La investigación que se realizo fue empírica cualitativa de corte participativo narrativo, sin excluir cuando así se requiera, la referencia cuantitativa, para sustentar algunos aspectos del SABI, y se dividió en dos partes: la primera evaluar si el SABI logra su objetivo, al favorecer el aprovechamiento reduciendo el número de alumnos reprobados, la segunda es la evaluación de la funcionalidad y operatividad del Sistema de Aprendizaje Basado en la Investigación

Para evaluar el aprovechamiento, se consideró los resultados obtenidos en el curso representados por el número de alumnos aprobados y reprobados en las generaciones de la Carrera de Medicina 33ª, 34ª, 35ª, 36ª y 37ª en la modalidad escolarizada que cursaron en los años del 2008 al 2012 la Unidad de Aprendizaje: Ciencias Básicas del Aparato Cardiovascular (Bioquímica) las tres primeras y Aparato Cardiovascular y Sistema Hematopoyético (Bioquímica) las dos últimas generaciones.

Al grupo se les proporcionó el material básico y complementario suficiente mediante una página en internet, utilizando la memoria virtual www.dropbox.com

Para evaluar la funcionalidad y operatividad del método se empleó la evaluación oral, que consistió en una serie de preguntas abiertas sobre la funcionalidad del (SABI) a los alumnos escogidos al azar.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados del aprovechamiento se llevó a cabo en los alumnos de la 33ª, 34ª, 35ª, 36ª y 37ª Generaciones en los años del 2008 al 2012 de la Carrera de Medicina que cursaron la Unidad de Aprendizaje: Ciencias Básicas del Aparato Cardiovascular (Bioquímica) las tres primeras generaciones, empleando el Método Tradicional y Aparato Cardiovascular y Sistema Hematopoyético (Bioquímica) las dos últimas generaciones utilizando el SABI, se observan en las tablas 1 y 2, figura 1.

Tabla 1. *Evaluación del aprovechamiento empleando el Sistema Aprendizaje basado en la Investigación y el Método Tradicional de enseñanza.*

Unidad Modular o Unidad de Aprendizaje	**Generación** Carrera de Medicina	**Fecha de impartición**	**Reprobados**	**Aprobados**	**Aplicación Sistema Basado en la investigación (SABI)**	**Aplicación Método Tradicional**
Aparato Cardiovascular	33ª	28 agosto al 1º. De septiembre de 2008	7	29		**100% Evaluación sumativa**
Aparato Cardiovascular	34ª	28 agosto al 2 de septiembre 2009	1	27		**100% Evaluación sumativa**
Aparato Cardiovascular	35ª	27 agosto al 1º.septiem-bre 2010	0	30		**100% Evaluación sumativa**
Aparato Cardiovascular y Sistema Hematopoyético	36ª	19 al 24 de mayo 2011	3	42	**(50% Carpeta de evidencias + 50% Evaluación sumativa)**	
Aparato Cardiovascular y Sistema Hematopoyético	37ª	23 al 28 de mayo 2012	5	79	**(50% Carpeta de evidencias + 50% Evaluación sumativa)**	

Fuente: Actas de calificaciones registradas por el docente

Tabla 2. *Evaluación del aprovechamiento empleando el Sistema Aprendizaje Basado en la Investigación y el Método Tradicional de enseñanza.*

Evaluación del aprovechamiento de los alumnos de la carrera de medicina en bioquímica específica en el CICS UMA. IPN

Generación	Evaluación						Método de enseñanza aprendizaje utilizado		ANÁLI-SIS
	Aprobatoria		Reprobatoria		Total		TRADICIO-NAL	SABI	
	Número	Porcentaje	Número	Porcentaje	Número	Porcentaje			
33	29	81%	7	19%	36	100%	X		16
34	27	96%	1	4%	28	100%	X		15
35	30	100%	0	0	30	100%	X		19
36	42	93%	3	7%	45	100%		X	
37	79	94%	5	6%	84	100%		X	0
	207	93%	16	7%	223	100%			

Fuente: Actas de calificaciones registradas por el docente

.

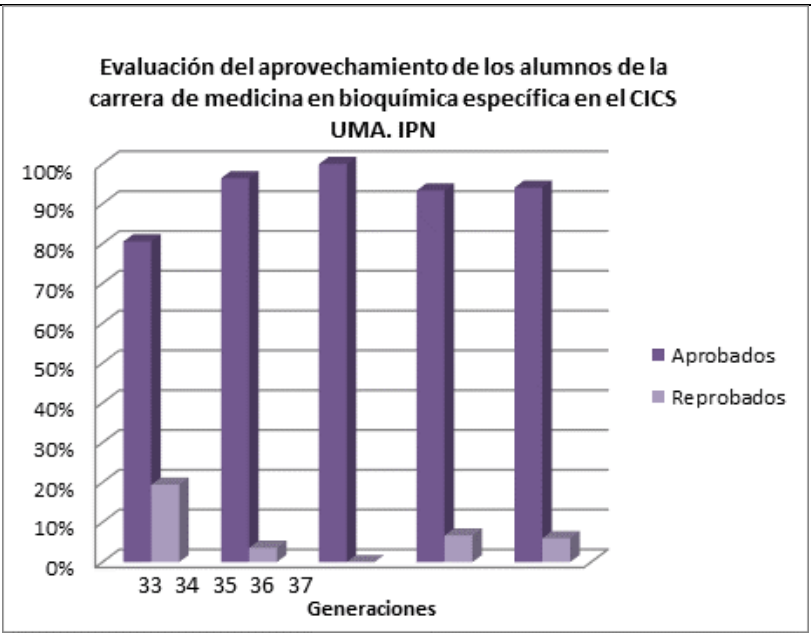


Figura 1*. Evaluación del aprovechamiento*

De acuerdo al resultado obtenido del análisis del porcentaje del número de alumnos reprobados y aprobados registrados en las actas de calificaciones, empleando el método SABI las generaciones 36 y 37 mostraron una disminución en el número de alumnos reprobados, mejorándose el aprovechamiento de los mismos ya que se consideró para su calificación final la suma del 50% de sus carpetas de evidencias que incluían actividades individuales, grupales y en equipo y el otro 50% representado por la evaluación sumativa.

Se demostró que el método SABI se puede emplear tanto en grupos de 45 alumnos como en el de 84, obteniéndose en ambos una disminución de alumnos reprobados, y esto en el proceso enseñanza aprendizaje es excelente.

También se tiene que considerar para el logro de estos resultados, varios factores tales como los conocimientos previos de los alumnos y lo que los alumnos expresaron en la evaluación oral que se les hizo en relación a la utilización del método SABI.

Ventajas

- La mayoría de los alumnos cuenta con las herramientas necesarias, tales como computadora, acceso a internet en su casa y si no en “Café Internet”.
- Se puede trabajar desde su casa, en un horario flexible
- Al llegar a clase se puede comparar, discutir y compartir la información, lo cual reafirma y retroalimenta los conocimientos y también se compara y se comparten las fuentes bibliográficas encontradas.
- Favorece el aprendizaje y dominio sobre los temas ya que es necesario previamente leer y analizar la información antes de asistir a la clase.
- Durante la clase se retroalimenta la información, se homogenizan los conocimientos y se aclaran dudas, lo cual se refleja positivamente en él logró de los objetivos del programa.
- Al investigar por sí mismos los temas, estos se van asimilando y adquiriendo un dominio sobre los mismos
- El elemento que demuestra que este método es útil son los resultados de la evaluación sumativa, ya que cuando se realiza este, ya se cuenta con los recursos para obtener resultados satisfactorios y resolverlo fácil y correctamente.
- Se disminuye la dificultad para evaluar al alumno solo con la evaluación sumativa al 100%, ya que se considera además de este lo recopilado en la carpeta de evidencias
- Al realzar la investigación bibliográfica se evalúa también el aprovechamiento al fomentar la participación del alumno durante la clase.
- Se adquieren habilidades para investigar y realizar trabajos de investigación de calidad
- No solo se quedan los conocimientos adquiridos, se estimula en análisis critico

Desventajas

- Las fuentes de información en la Web no son 100% confiables o están incompletas, las páginas con respaldo científico (revistas o artículos) no son gratuitas, tienen un precio alto, el costo de algunos libros es caro en el área específica Bioquímica y Fisiología General y Médica
- Los libros de la biblioteca son insuficientes para la cantidad de alumnos que están cursando la unidad de aprendizaje.

Sugerencias de mejora de la estrategia

- Que la escuela tenga un Blog o Plataforma en el cual se puedan descargar libros digitales y así ahorrar tiempo en la búsqueda de información
- Que el docente proponga sitios y páginas web confiables del área específica de Bioquímica.

CONCLUSIONES

- Se demostró que el método SABI se puede emplear tanto en grupos de 45 alumnos como en el de 84, obteniéndose en ambos una disminución en el porcentaje de alumnos reprobados, con lo que mejora el aprovechamiento y esto en el proceso enseñanza aprendizaje es excelente
- El sistema de aprendizaje basado en la investigación del estado del arte y de campo ofrece la posibilidad de aprender a aprender y aprender los temas de estudio. Mediante la utilización de las TICS se apoya, dirige y se facilita observar su evolución.
- En términos generales los alumnos cumplieron con su responsabilidad en el proceso de aprendizaje.
- Se evidencio que el método de aprendizaje basado en la investigación se hace más dinámico el estudio y la presentación de los temas de la Unidad de Aprendizaje, donde el docente se convierte en guía y moderador.
- Debemos esforzarnos en ayudar a aprender no solo para cubrir los elementos curriculares, sino aprender a aprender y aprender a ser, desarrollar en nuestros alumnos la actitud de permanente aprendizaje: un proceso que se mantenga a lo largo de la vida.
- Esta estrategia se adapta a las condiciones del docente y de los alumnos de los distintos currículos y niveles, a fin de elevar el nivel de aprendizaje –del proceso y del producto- de los alumnos, mediante la identificación de elementos que se deban integrar o modificar para que el SABI cumpla su cometido con calidad.

REFERENCIAS

Caraballo R. (2007). La andragogía en la educación superior. *Investigación y Postgrado*, 22: 187-206.

Coll C. (2001). Desarrollo psicológico y educación. 2. Psicología de la educación escolar. Madrid: Alianza.

Curso Taller (2012). Competencias Docentes para la Innovación y la Investigación. Didáctica para la innovación mediante el desarrollo de habilidades investigativas. Centro de Formación e Innovación Educativa. IPN. México.

Domínguez N. J. A. (2012). Competencias Docentes para la innovación y la investigación educativa. Comparativa entre el aprendizaje basado en proyectos y el aprendizaje basado en problemas. Centro de Formación e Innovación Educativa. IPN. México.

Gregorio E. P. (2007). El docente-investigador: Un mapa para explorar un territorio complejo. (1ª ed.). Argentina: Editorial Laboratorio de Alternativas Educativas.

Hernández R. C., Pérez M. B., Pineda A. (2011). Investigación: la mejor alternativa en el proceso de aprendizaje en el CICS UMA, IPN. Trabajo presentado en el VI Congreso Internacional de Innovación Educativa, Ciencia, Tecnología y Sociedad en la Innovación Educativa. CGFIE. IPN. México de 2011.

Hernández R. C., Pérez M. B., Pineda V. (2011). La mejor alternativa en el proceso de aprendizaje en el CICS UMA, IPN. Trabajo presentado en el Congreso Internacional de Educación en la Universidad de Autónoma de Tlaxcala. México 2011.

Kember D. (1997). *A reconceptualization of the research into university academics' conceptions of teaching, Learning and Instruction, 7: 255-275.*

Knowles M. S. *(1980). The Modern Practice of Adult Education: From Pedagogy to Andragogy, (2a ed.) New York: Cambridge Books.*

Light G., et al. (2009). Learning and teaching in higher education: *the reflective professional.* (2a ed.), Great Britain: Paul Chapman Publishing.

Marco Común Europeo de Referencia para las Lenguas (2002). *Aprendizaje, Enseñanza, Evaluación*. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte. España. Secretaría General Técnica del MED, Grupo Anaya, S. A. e Instituto Cervantes.

Onrubia J. (2005). *Aprender y enseñar en entornos virtuales: actividad conjunta, ayuda pedagógica y construcción del conocimiento.* RED. Revista de Educación a Distancia, número monográfico II. Recuperado el 9 de Febrero de 2005 de http://www.um.es/ead/red/M2/

Un Nuevo Modelo Educativo para el IPN. (2004). Materiales para la reforma. (1a ed.). México: Instituto Politécnico Nacional.

Programa Nacional de Educación (2001-2006)

http://www.oei.es/quipu/mexico/Plan_educ_2001_2006.pdf

Una experiencia del uso de los ambientes virtuales en bioquímica, en la especialidad en función visual del CICS UMA-IPN

Pérez Magaña Blanca Elisa, Hernández Rodríguez Claudio Francisco, Castañeda Martínez Olga Guillermina

Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud (CICS), Unidad Milpa Alta del Instituto Politécnico Nacional. Ex Hacienda del Mayorazgo, Km. 39.5 Carretera Xochimilco-Oaxtepec, México, D.F., CP 12000.

blancaelisa1@hotmail.com

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El Instituto Politécnico Nacional se encuentra en un período de modificación, que ha implicado la creación de nuevas propuestas pedagógicas orientadas a la promoción del aprendizaje destacando la educación virtual, que en los últimos años ha favorecido la aparición y consolidación de Licenciaturas, Diplomados, Especialidades, Maestrías entre otras, empleando la formación a distancia basadas en un entorno web. Este trabajo recopila la experiencia que se ha tenido en el curso Bioquímica impartido en la Especialidad de Función Visual y que ha permitido que tanto los alumnos como al docente tratar de eliminar algunas desventajas de la enseñanza tradicional. Ya que se observaron cambios significativos e importantes, lo que quedó de manifiesto en las calificaciones promedio de los grupos obtenidas en la Unidad de aprendizaje Bioquímica en la especialidad en Función Visual. Los resultados obtenidos además de las habilidades y competencias que adquirieron los estudiantes fueron sumamente satisfactorios para los estudiantes y docentes participantes.

Palabras clave: Ambientes virtuales, docente, alumno.

ABSTRACT

The National Polytechnic Institute is in a period of change, which has led to the creation of new educational proposals aimed at promoting learning including virtual education, which in recent years has favored the emergence and consolidation of Degrees, Diplomas, Specialties, Masters including using distance learning based on a web environment. This work collects the experience you have had in the Biochemistry course taught in the specialty of visual function and that have allowed both students and teachers try to eliminate some disadvantages of traditional teaching. As significant and important changes were observed, which was evident in the average scores of the groups obtained in the Unit of Biochemistry specialty learning in visual function? The results along with the skills and competencies that students acquired obtained were highly satisfactory for students and teachers participating.

Key words: Virtual environments, teacher, student.

INTRODUCCIÓN

Dentro de los antecedentes históricos se conoce que la educación a distancia surge en Europa a finales del Siglo XIX, y a nivel mundial se generaliza hacia los años 60's, donde el libro de texto era la base de su modelo y se hacía uso del correo postal como medio de comunicación tradicional. Es en esta época donde se desarrollaron las primeras unidades didácticas y aparece un nuevo personaje que deja de denominarse profesor, al que se le denomina tutor o asesor. En esta época las evaluaciones se hacían por correspondencia y se crean Centros Regionales de Apoyo.

Se ha llegado a confundir que educación a distancia es lo mismo que educación virtual, pero son diferentes ya que la primera ha servido como marco de referencia para acercarnos a un modelo de educación virtual, ya que ésta es una alternativa para el desarrollo del conocimiento en los próximos años (Cabero, 2006; Martínez, 2010).

En la creación de nuevas propuestas pedagógicas orientadas a la promoción del aprendizaje destacan su aplicación en la educación a distancia, sin ignorar los aspectos cognitivos, pero sí relacionándolos con la creación de nuevos modelos y modalidades educativas como es la enseñanza virtual, la cual se ha venido consolidando con el uso de las TICs (Tecnologías de Información y Comunicación) como herramientas en los modelos virtuales de educación a distancia, que mantienen en común factores de no presencialidad física, tiempo, espacio y modelo educativo, creando nuevas formas de trabajo y de interacción en este caso entre los estudiantes y sus asesores, cuyo uso educativo se ve reflejado en proyectos vanguardistas que crean ambientes educativos innovadores facilitando nuevas experiencias de aprendizaje (Mena, 2004).

Todos estos apoyos mencionados tienen su génesis a mediados de los 80's, pero su auge es en la década de los noventa, donde las tecnologías de las telecomunicaciones vinieron a fortalecer la incorporación de datos de audio e imagen. (Schank, 1997).

En estas redes o cadenas electrónicas constituidas por personas especialistas con intereses comunes, abren posibilidades de enseñar, de aprender, de actuar profesionalmente donde los involucrados que en este caso son los estudiantes y asesores del que son coparticipes, se identifican en función de las finalidades con que participan, existiendo entonces las de tipo pedagógico, de información pública, de información institucional, mediante la presentación de planes y servicios educativos o de difusión del conocimiento a través de plataformas tecnológicas.

El uso de la Plataforma Moodle, basó su diseño en las ideas del constructivismo en pedagogía que afirman que el conocimiento se construye en la mente del estudiante en lugar de ser transmitido sin cambios a partir de libros o enseñanzas y en el aprendizaje colaborativo.

Un docente que opera desde este punto de vista crea un ambiente centrado en el estudiante que le ayuda a construir ese conocimiento con base en sus habilidades y conocimientos propios en lugar de simplemente publicar y transmitir la información que se considera que los estudiantes deben conocer.

Una de las características más atractivas de la Plataforma Moodle, que también aparece en otros gestores de contenido educativo, es la posibilidad de que los alumnos participen en la creación de glosarios, y en todas las lecciones se generan automáticamente enlaces a las palabras incluidas en éstos. Además, las Universidades pueden poner su Moodle local y así crear sus plataformas para cursos específicos en la misma universidad y crear comunidades de aprendizaje en línea.

Este tipo de plataformas tecnológicas también se conoce como LMS (Learning Management System), que ofrecen una serie de ventajas como se muestran a continuación:

- No se requiere de la presencia física del docente, no es necesario sujetarse a horarios predeterminados.
- Se puede abordar el conocimiento desde diferentes perspectivas en un vitae flexible.

- Se rompen rigideces académico-administrativas, porque se ajusta a las necesidades y disponibilidad de tiempo individual.
- Requiere de disciplina, organización, y administración del tiempo libre, porque se desarrollan habilidades técnicas y cognitivas diferentes
- Obliga a tener responsabilidad para el logro de los objetivos propuestos
- Permite la autogestión del tiempo, lo que posibilita que las personas puedan lograr mayor independencia y autonomía.
- Posibilita disponer de recursos didácticos constantemente actualizados, en gran variedad de formatos y a un menor costo que los tradicionales libros impresos.
- Facilita la comunicación bidireccional de los alumnos, tanto con sus profesores como con sus pares, sobre todo fuera del horario de clases.
- Se actualiza muy fácilmente desde una versión anterior a la siguiente, puesto que conserva la misma estructura en la base de datos.
- Tiene un sistema interno para actualizar y reparar su base de datos cada cierto tiempo. Usa solamente una base de datos (si lo necesita puede compartirla con otras aplicaciones).
- Tiene una interfaz de navegador de tecnología amigable, ligera, eficiente y compatible. Los recursos que el docente entrega a sus estudiantes pueden ser de cualquier fuente y con cualquier formato, puesto que su programación está orientada a objetos.
- Ofrece una serie de actividades para los cursos: foros, diarios, diálogos, cuestionarios, consultas, encuestas, tareas, chat, talleres, lecciones, etc**.**
- Lleva registro y seguimiento completo de los accesos del alumno.
- Se dispone de informes de actividad de cada estudiante, con gráficos y detalles sobre su paso por cada módulo (último acceso, número de veces que lo ha leído) así como también de una detallada "historia" de la participación de cada estudiante, incluyendo mensajes enviados, entradas en el diario, etc. En una sola página.
- Escalas personalizadas: los profesores pueden definir sus propias escalas que se utilizarán para calificar foros, tareas, diarios y glosarios.
- Actualización permanente: Como toda aplicación de software libre, es un proyecto en continuo desarrollo por los miles de programadores y docentes en todo el mundo.

Es por esto que la educación Superior y posgrado en México, impartido en el Instituto Politécnico Nacional y en otras universidades del país se encuentran en un período de modificación constante y sostenida que ha implicado la creación de nuevas propuestas pedagógicas orientadas a la promoción del aprendizaje destacando la educación virtual, sin ignorar los aspectos cognitivos, pero si relacionándolos con la creación de nuevos modelos y modalidades educativas, que tratan de dar respuesta a todos estos cambios.

El desarrollo de las TIC (Tecnologías Informáticas y Comunicación) en los últimos años ha favorecido la aparición y consolidación de Licenciaturas, Diplomados, Especialidades, Maestrías entre otras, empleando la formación a distancia basadas en un entorno web.

Este trabajo analizó la importancia que tuvo el curso Bioquímica impartido en la Especialidad de Función Visual en el CICS UMA y que permitió tanto a los alumnos como al docente tratar de eliminar prácticamente las desventajas teóricas de la enseñanza tradicional. Analizar la importancia de la enseñanza virtual en la unidad de aprendizaje bioquímica impartida en la especialidad de función visual en el CICS UMA.

METODOLOGÍA

En la implementación del curso de Bioquímica que forma parte del currículo de la Especialidad en Función Visual EFV en la modalidad semipresencial, se utilizó la Plataforma Moodle, que se muestra en las figuras 1 y 2.



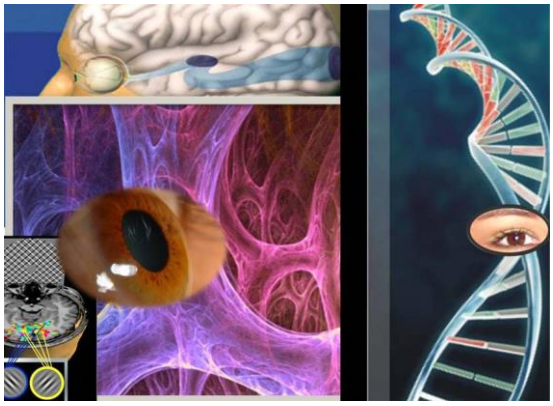
Figura 1. *Plataforma moodle empleada*

Previamente a la impartición de la Especialidad todos los docentes participantes de la misma tuvieron que tomar un curso con valor curricular, para conocer el uso y las aplicaciones de la Plataforma Moodle impartido en el propio IPN, como curso de posgrado.

Cada docente responsable de cada unidad de aprendizaje tuvo que elaborar una serie de documentos y actividades para las sesiones presenciales y las sesiones en línea, previas a la impartición de cada curso, las cuales se mencionan a continuación:

- Una evaluación diagnostica en línea para la identificación de los conocimientos previos.
- Un video para dar la bienvenida al curso a través de un video.
- Una planeación didáctica en la que se especifica claramente las actividades calendarizadas por día y hora del curso, como se observa en la figuras 3 y 4.
- Búsqueda de información actualizada, a través de artículos relevantes de los contenidos de cada curso.
- Elaboración de las actividades presenciales y en línea.
- Registrar en un portafolio de evidencias de cada alumno las actividades presenciales y en línea.
- La elaboración de una evaluación sumativa final en línea y aplicación de la misma



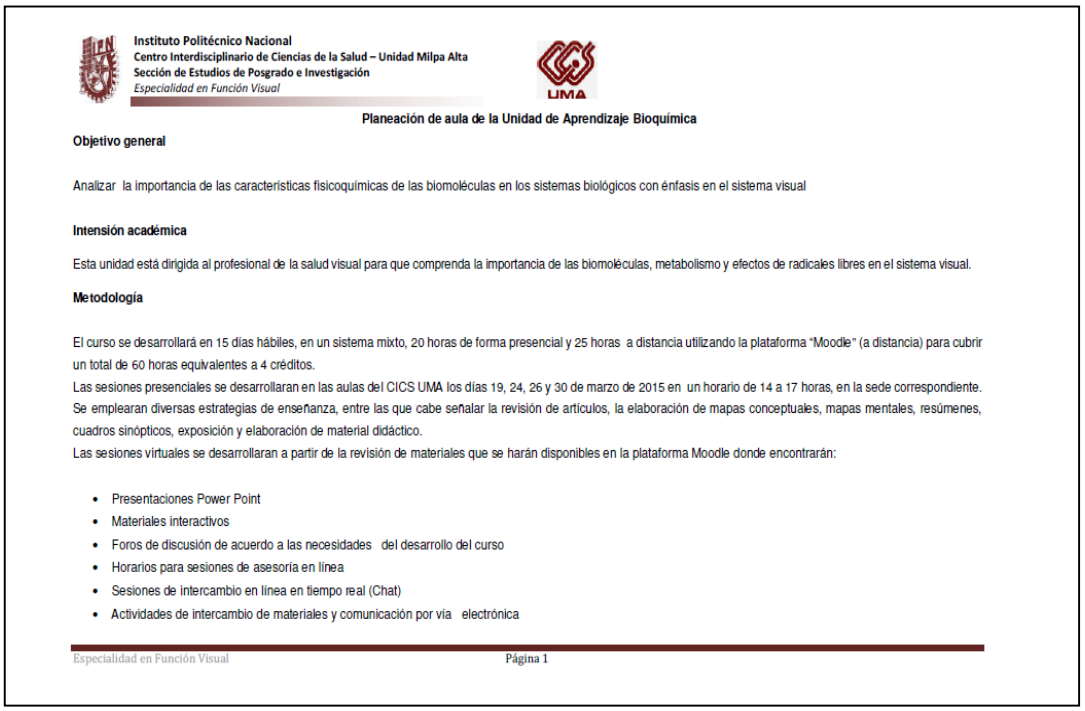


Les damos la más cordial bienvenida a la Unidad de aprendizaje "Bioquímica" que forma parte del Módulo de las Ciencias Biomédicas, esperamos que les sean gratas las experiencias de aprendizaje de los contenidos de esta unidad ya que les brindará elementos teóricos que les permitirá comprender la estructura molecular de los componentes biológicos y su funcionamiento en el sistema visual.

Mas

PLANEACION DE AULA

Generalidades de las biomoléculas Retroalimentación



Instituto Politécnico Nacional
Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud – Unidad Milpa Alta
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación
Especialidad en Función Visual

UMA

Planeación de aula de la Unidad de Aprendizaje Bioquímica

Objetivo general

Analizar la importancia de las características fisicoquímicas de las biomoléculas en los sistemas biológicos con énfasis en el sistema visual

Intensión académica

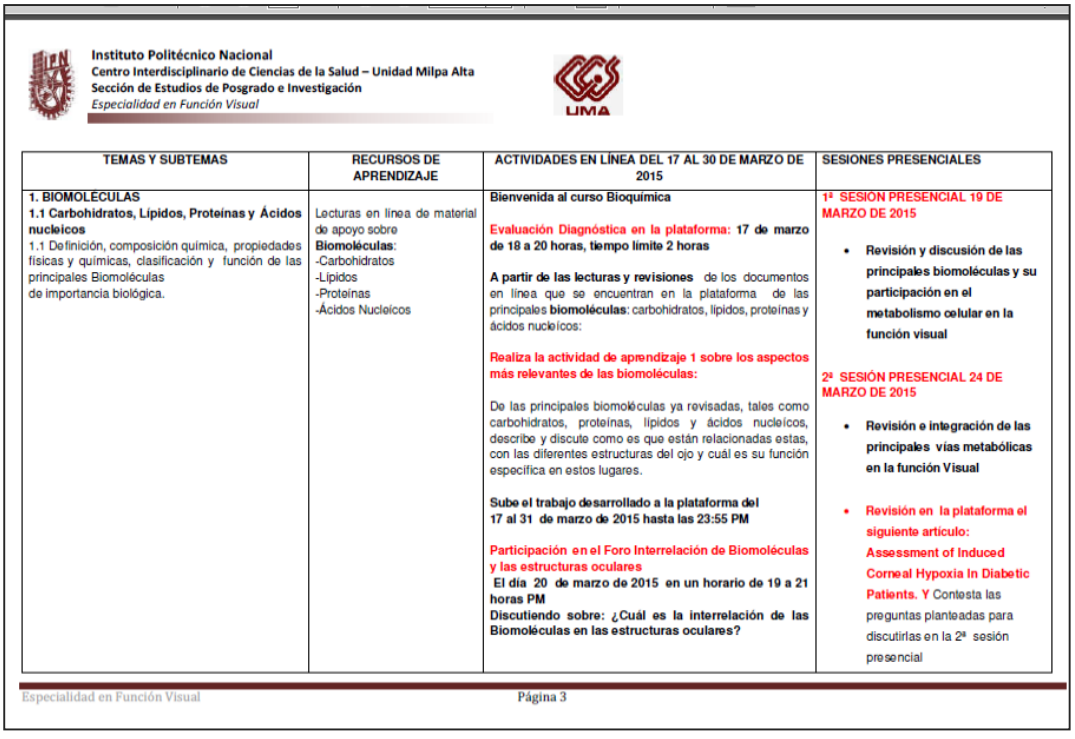
Esta unidad está dirigida al profesional de la salud visual para que comprenda la importancia de las biomoléculas, metabolismo y efectos de radicales libres en el sistema visual.

Metodología

El curso se desarrollará en 15 días hábiles, en un sistema mixto, 20 horas de forma presencial y 25 horas a distancia utilizando la plataforma "Moodle" (a distancia) para cubrir un total de 60 horas equivalentes a 4 créditos.
Las sesiones presenciales se desarrollaran en las aulas del CICS UMA los días 19, 24, 26 y 30 de marzo de 2015 en un horario de 14 a 17 horas, en la sede correspondiente.
Se emplearan diversas estrategias de enseñanza, entre las que cabe señalar la revisión de artículos, la elaboración de mapas conceptuales, mapas mentales, resúmenes, cuadros sinópticos, exposición y elaboración de material didáctico.
Las sesiones virtuales se desarrollaran a partir de la revisión de materiales que se harán disponibles en la plataforma Moodle donde encontrarán:

- Presentaciones Power Point
- Materiales interactivos
- Foros de discusión de acuerdo a las necesidades del desarrollo del curso
- Horarios para sesiones de asesoría en línea
- Sesiones de intercambio en línea en tiempo real (Chat)
- Actividades de intercambio de materiales y comunicación por vía electrónica

Especialidad en Función Visual Página 1



Instituto Politécnico Nacional
Centro Interdisciplinario de Ciencias de la Salud – Unidad Milpa Alta
Sección de Estudios de Posgrado e Investigación
Especialidad en Función Visual

UMA

TEMAS Y SUBTEMAS	RECURSOS DE APRENDIZAJE	ACTIVIDADES EN LÍNEA DEL 17 AL 30 DE MARZO DE 2015	SESIONES PRESENCIALES
1. BIOMOLÉCULAS **1.1 Carbohidratos, Lípidos, Proteínas y Ácidos nucleicos** 1.1 Definición, composición química, propiedades físicas y químicas, clasificación y función de las principales Biomoléculas de importancia biológica.	Lecturas en línea de material de apoyo sobre **Biomoléculas**: -Carbohidratos -Lípidos -Proteínas -Ácidos Nucleícos	**Bienvenida al curso Bioquímica** **Evaluación Diagnóstica en la plataforma: 17 de marzo de 18 a 20 horas, tiempo límite 2 horas** **A partir de las lecturas y revisiones** de los documentos en línea que se encuentran en la plataforma de las principales **biomoléculas**: carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos: **Realiza la actividad de aprendizaje 1 sobre los aspectos más relevantes de las biomoléculas:** De las principales biomoléculas ya revisadas, tales como carbohidratos, proteínas, lípidos y ácidos nucleícos, describe y discute como es que están relacionadas estas, con las diferentes estructuras del ojo y cuál es su función específica en estos lugares. **Sube el trabajo desarrollado a la plataforma del 17 al 31 de marzo de 2015 hasta las 23:55 PM** **Participación en el Foro Interrelación de Biomoléculas y las estructuras oculares** **El día 20 de marzo de 2015 en un horario de 19 a 21 horas PM** **Discutiendo sobre: ¿Cuál es la interrelación de las Biomoléculas en las estructuras oculares?**	**1ª SESIÓN PRESENCIAL 19 DE MARZO DE 2015** • **Revisión y discusión de las principales biomoléculas y su participación en el metabolismo celular en la función visual** **2ª SESIÓN PRESENCIAL 24 DE MARZO DE 2015** • **Revisión e integración de las principales vías metabólicas en la función Visual** • **Revisión en la plataforma el siguiente artículo: Assessment of Induced Corneal Hypoxia In Diabetic Patients.** Y Contesta las preguntas planteadas para discutirlas en la 2ª sesión presencial

Especialidad en Función Visual Página 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los entornos de aprendizaje virtuales son una innovación reciente y fruto de la convergencia de las TIC que se ha intensificado durante los últimos años**,** por lo que cuando se diseñan ambientes de aprendizaje virtuales deben de tomar en cuenta la necesidad de modificar actitudes, ideas, y mecanismos tradicionales entre los docentes y estudiantes, esto implica la modificación de la imagen de autoridad y del saber, hasta las formas de uso de los medios y de las tecnologías.

Se observaron cambios significativos e importantes con el empleo de la plataforma Moodle, en el que se aprovecharon los recursos y elementos didácticos más importantes que tiene este software, lo que quedó de manifiesto en las calificaciones promedio de los grupos obtenidas en las diferentes generaciones que a la fecha son ya 5 generaciones.

La Evaluación Diagnostica aplicada al inicio de la Unidad de aprendizaje de Bioquímica, es muy importante, ya que nos da una idea de los conocimientos previos que traen los alumnos y es a partir de ésta que los alumnos y el docente observan el nivel académico que tiene cada alumno previo al curso, por otra parte el docente previamente elaboró en la planeación de aula todas las actividades presenciales y a distancia del curso. Y son en las sesiones presenciales y en las sesiones virtuales, por ejemplo el Chat en donde se resuelven las principales dudas que llegan a tener los alumnos labor permanente y muy fructífera.

Se ha observado que las calificaciones finales obtenidas después de haber cursado la Unidad de aprendizaje Bioquímica mejoran notablemente a las obtenidas en la Evaluación diagnóstica, alcanzando mejorar la calificación mínima aprobatoria en posgrado que es de 8.

Además de los resultados obtenidos en el examen final aprobatorio por parte de los alumnos en el curso, se pueden mencionar que los alumnos: conocen y aprenden el uso de la Plataforma Moodle, realizan sus actividades desde su casa o trabajo en el horario que más se acople a sus necesidades, se fomentan valores, respeto, responsabilidad entre otras cosas.

Se espera poder seguir implementando tales ambientes. Manifestándose con ello que la tecnología y la enseñanza virtual representan un medio muy importante para la educación y que represento para tanto para alumnos como para los docentes u gran reto , pero que logró el éxito deseado, ya que se pudo contar con alumnos foráneos y no foráneos en esta especialidad en la modalidad semipresencial, lo cual representó una oportunidad para ellos de actualizarse y prepararse, ya que en el ámbito de la Optometría existen pocos espacios a nivel Nacional en las diferentes Universidades para alcanzar una especialidad o una Maestría.

CONCLUSIONES

La implementación de Especialidades en el área de la Optometría como es el caso de la Especialidad en Función Visual, permite a los egresados poseer las competencias profesionales necesarias para responder a las necesidades sociales, productivas y de salud, esto, bajo un modelo educativo basado en competencias profesionales, que le permiten al egresado entender y utilizar las nuevas herramientas tecnológicas como el internet para desarrollar el proceso enseñanza – aprendizaje desde la virtualización.

Se puede decir que estos nuevos escenarios implican nuevas concepciones de enseñanza y aprendizaje en las que se acentúa la implicación activa del alumno en el proceso de enseñanza - aprendizaje.

Esto supone nuevos profesores y alumnos usuarios de la formación de participantes de un proceso de enseñanza-aprendizaje donde el énfasis se traslada de la enseñanza al aprendizaje y que se

caracteriza por una nueva relación con el saber, por nuevas prácticas de aprendizaje y adaptables a situaciones educativas en permanente cambio.

REFERENCIAS

Cabero J. (2006). *Nuevas tecnologías, comunicación y educación.* Revista Electrónica de Tecnología educativa. Palma de Mallorca, España

Martínez S. F. (2010): *Investigación y nuevas tecnologías de la comunicación en la enseñanza: el futuro inmediato*. Pixel – Bit. Revista de medios y educación, 2. Publicación electrónica:http://www.sav.us.es/pixelbit/articulos/n18/n18art/art187.htm

Mena M. (2004). La calidad de los materiales en educación a distancia. Teleconferencia. En Anales Encuentro Latinoamericano de educación a distancia. UNAM. México.

Mena, M. (1992). *Nuevos enfoques pedagógicos para mejorar la producción de materiales en la Educación a Distancia*, Journal of Distance Education, Volumen VII N° 3 Canadá.

Mercer N. (1997). La construcción guiada del conocimiento"; Paidós, Buenos Aires.

Salinas J. (2005). Organización escolar y redes: Los nuevos escenarios del aprendizaje. Madrid, Síntesis, 199-227.

Salinas J. (2005). Nuevos ambientes de aprendizaje para una sociedad de la información. Revista Pensamiento Educativo.

Schank R. (1997). Aprendizaje Virtual. Mc. Graw Hill.

UNESCO (2010). Los docentes, la enseñanza y las nuevas tecnologías, en informe Mundial sobre la educación. Madrid, Santillana/ UNESCO.

Vidal M. (1998). El CNED y el multimedia: La apertura tecnológica.

Tiffin J. (1995). En busca de la clase virtual. Barcelona, Paidós.

Evaluación inicial diagnóstica en la unidad de aprendizaje electroquímica de la carrera de ingeniería química industrial de la ESIQIE-IPN

Zamora Celis Blanca[1], Mendoza Lozada Brenda Yazmín[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas Departamento de Ingeniería Química Industrial. Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Zacatenco. Delegación Gustavo A. Madero, México, D. F., CP 07738.

[2]Universidad del Desarrollo Empresarial y Pedagógico, Área de Humanidades. Plantel Churubusco
Av. División del Norte 2474. Col. Portales. Delegación Benito Juárez. México, D. F., CP 03300.

bzamora@IPN.mx

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La evaluación diagnóstica en la unidad de aprendizaje Electroquímica, en la carrera de IQI de la ESIQIE-IPN, ha estado prácticamente ausente. Dada la importancia de ésta actividad, se propuso identificar el estado de preparación que tienen los alumnos para cursar una Unidad de Aprendizaje integradora como Electroquímica. Para ello se diseñó y aplicó un instrumento, que refleja la concepción, entendimiento e identificación de conceptos específicos, a 40 alumnos que la cursaron en el segundo semestre del 2014. Se enlistaron 62 ítems de conceptos que están indicados como prerrequisitos para cursar Electroquímica y están considerados en; Química, Química Analítica, Electricidad y Magnetismo, y Termodinámica. Los resultados muestran aquellos en los que los alumnos presentan dificultad para reconocer, recordar e interpretar. Destaca el interés mostrado por ellos, ya que estuvieron de acuerdo con su participación y reconocieron el beneficio consecuente en realizar actividades complementarias para cubrir las deficiencias identificadas.

Palabras clave: evaluación diagnóstica inicial, ingeniería química, electroquímica.

ABSTRACT

Diagnostic evaluation in Electrochemistry course level III in IQI career at ESIQUIE IPN has been neglected. Due to this authors assumed the task of designing and applying an initial epistemic evaluation test for 40 subject students that coursed Electrochemistry in 2014's second semester. Questionnaire's items were grouped in four key areas indicated as prerequisites to apply for Electrochemistry; Chemistry, Analytical Chemistry, Electricity and Magnetism and, Thermodynamics, selecting the most representatives. Results show that concepts pupils have the most difficulties understanding. It is to be noted the enthusiasm shown by the pupils as they agreed to be participants and they realized the benefit of complementary activities to cover up deficiencies. Pedagogic value of the information obtained allowed reschedule some activities noted in didactic planning, with the purpose of supporting our pupils with their own analysis regarding their performance.

Key words: first diagnostic evaluation, chemical engineering, electrochemistry

INTRODUCCIÓN

En ésta investigación, se planteó el uso de una herramienta evaluativa, que contempla los conocimientos adquiridos **en** otros niveles educativos previos, y se buscó determinar la autopercepción de los estudiantes en relación a dichos saberes.

En la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), una de las carreras que se ofrece es la de Ingeniería Química Industrial (IQI) (IPN.ESIQIE, 2010a) con un plan de estudio de modalidad escolarizada, y que a través de un sistema estructurado por créditos y conformada por niveles y unidades de aprendizaje permite la flexibilidad y movilidad de alumnos y académicos. En este plan (IPN.ESIQIE, 2010), Electroquímica es una unidad de aprendizaje (UA) que se imparte en el III Nivel y está considerada dentro del área formativa integradora.

De cinco años a la fecha el modelo educativo del IPN ha promovido e impulsado un rediseño con cambios importantes en la participación y desempeño de alumnos y profesores a través de su Modelo Educativo Institucional (IPN, 2003), rediseñando sus planes y programas de estudio, y dentro de sus estructuras se consideran a la evaluación y las estrategias de enseñanza aprendizaje como una de las más importantes en cuanto a la participación del profesor, en los aspectos pedagógico y profesional.

Desde el punto de vista de Evaluación, es posible encontrar varias definiciones como: estimar, calcular, justipreciar, valorar, apreciar o señalar un valor o atribuir valor a algo, sobre todo si se consulta un diccionario. La operación de evaluar algo o a alguien consiste en estimar su valor no material. Pero en lenguaje más académico o escolar evaluar consiste en poner calificaciones a los alumnos y aplicar pruebas para obtener información que luego pueda ser evaluada parea estimar los conocimientos, aptitudes y rendimiento de los alumnos (Real Academia Española, 2012).

Etimológicamente evaluar se refiere al conocimiento que permite discernir, distinguir (diagnosis), así el carácter diagnóstico de la evaluación permite analizar, distinguir, discernir entre lo que es capaz de hacer el alumno y lo que no (Gobierno de Navarra, 2007).

Considerando a la evaluación y refiriéndose a sus definiciones, Anido de López M. (2001), hace referencia a que cualquiera de ellas refleja el modelo teórico o paradigma subyacente y aporta la propia, así: Stufflebeam, opta por una definición muy amplia: La evaluación es el enjuiciamiento sistemático de la valía y el mérito de un objeto, tomada del Joint Committee, definición como puede verse muy próxima a la que pudiera aparecer en cualquier diccionario de lengua, Cronbach define la evaluación como un proceso mediante el cual se recoge y usa información con objeto de tomar decisiones acerca de un programa de enseñanza-aprendizaje, Gimeno ɗefine la evaluación de modo siguiente: Evaluar hace referencia a cualquier proceso por medio del que alguna o varias características de un alumno, de un grupo de alumnos, de un ambiente educativo, de objetivos educativos, de materiales, profesores, programas, etc., reciben la atención del que evalúa, se analizan y se valoran sus características y condiciones en función de unos criterios o puntos de referencia, para emitir un juicio que sea relevante para la educación, Stufflebeam y Shinkfield consideran que para definir la evaluación deben tenerse en cuenta estas cuestiones previas: - ¿Qué valores deben ser mencionados al juzgar los resultados? - ¿Qué criterios deben ser adoptados y cuáles deben tener preferencia? - ¿La evaluación debe ser comparativa o no?, y Conner indica que definir la evaluación no es otra cosa que configurar las siguientes fases: - Asumir una filosofía interpretadora. - Contextualizar y completar los datos necesarios en el programa a evaluar. - Elegir un enfoque evaluador amplio. - Diseñar una guía provisional. - Delimitar el plan de evaluación. - Elegir técnicas de muestreo y medida. - Profundizar en el conocimiento de los datos recogidos. - Aplicar y difundir los resultados.

Existen diferentes tipos de clasificación que se pueden aplicar a la evaluación, y tomando en consideración sus propósitos y funciones es posible operacionalizarla atendiendo a los diferentes momentos en que se presentan: inicial, reguladora, final e integradora (Zavala, 2005).

Particularizando, la evaluación inicial o diagnóstica es la que se aplica antes de empezar un proceso educativo: un curso escolar, un bloque, un tema o una secuencia didáctica; su principal propósito es explorar los conocimientos, las habilidades y las actitudes de los estudiantes.

De acuerdo con algunos teóricos, existen dos tipos de evaluación diagnóstica: a) Inicial. Es la que se realiza de forma única antes de iniciar un curso y permite obtener información sobre el nivel de conocimientos y habilidades que los escolares poseen relacionados con los aprendizajes esperados y los contenidos del curso y la asignatura que comenzarán y b) Puntual. Esta se realiza en distintos momentos de un curso con el propósito de identificar y utilizar los conocimientos, las habilidades y las actitudes con los que los educandos inician una clase, un tema o una secuencia didáctica (Hernández, 2013).

La función de la evaluación como diagnóstico, permite saber entre otras cosas, cual es el estado cognoscitivo y actitudinal de los alumnos. El diagnóstico es una radiografía que facilitará el aprendizaje significativo y relevante de los alumnos, ya que parte de los conocimientos previos y de las actitudes y expectativas de los alumnos (Santos Guerra, 2000).

Particularmente la Evaluación Inicial Diagnóstica apunta a saber qué conoce el estudiante en el momento de iniciar el aprendizaje, en relación con lo que requiere saber para resolver con buenas probabilidades de éxito la nueva tarea, qué habilidades, qué actitudes y qué necesidades específicas tiene en relación con el objeto académico que enfrentará y con las tareas que el aprendizaje demandará. El hecho de preguntarse sobre sus conocimientos previos y su desempeño actual, centra la atención del estudiante en los contenidos del curso que va a realizar, generando de esta manera autoevaluación. Este proceso, autocuestionamiento o acto de hacerse preguntas sobre el propio desempeño, tiene el valor agregado de promover la metacognición o autorregulación del aprendizaje, la comprensión de los contenidos y la percepción y valoración del trabajo colaborativo con los compañeros de aprendizaje (Restrepo, 2011).

La evaluación se convierte así en un instrumento en manos del estudiante para tomar conciencia de lo que ha aprendido, de los procesos que le han permitido adquirir nuevos aprendizajes, así como para regular dichos procesos. A fin de que esto sea así la evaluación y las estrategias evaluativas que se planteen en el aula deben facilitar el desarrollo de habilidades de autoconocimiento y autorregulación.

Para el docente, orienta su intervención en distintos aspectos; por ejemplo, en cuanto al tiempo que dedicará a los temas; en una palabra, a la práctica docente. Esta toma de decisión didáctica (evaluación diagnóstica) apuesta a un mejor logro de las competencias de los estudiantes y fortalecen sus procesos de aprendizaje. En definitiva, este tipo de evaluación, permite a los docentes la toma de decisiones sobre la organización de las llamadas categorías didácticas, es decir, orienta la formulación de objetivos, la selección y organización de contenidos, la selección y organización de actividades y estrategias didácticas, e incluso, permiten una más ajustada selección del sistema de evaluación (Bombelli, 2013).

Este proceso de evaluación es recíproco en cuanto a la interacción del docente con el alumno ya que será posible, para el profesor, autoevaluarse en cuanto a su capacidad estratégica (De la Garza, 2004).

En la concepción constructivista de la enseñanza, el papel activo y protagonista del alumno no se contrapone a la necesidad de un papel igualmente activo por parte del enseñante. Él es quien pone las condiciones para que la construcción que hace el alumno sea más amplia o más restringida, se oriente en un sentido o el otro, a través de la observación de los alumnos, de la ayuda que les proporciona

para que aporten sus conocimientos previos, de la presentación que hace de los contenidos, mostrando sus elementos nucleares, relacionándolos con lo que los alumnos saben y viven, proporcionándoles experiencias para que puedan explorados, contrastados, analizados conjuntamente y de forma autónoma, utilizados en situaciones diversas, evaluando la situación en su conjunto y reconduciéndola cuando lo considera necesarios, etc. Dicho de otro modo, la naturaleza de la intervención pedagógica establece los parámetros en los que se puede mover la actividad mental del alumno, pasando por momentos sucesivos de equilibrio, desequilibrio y reequilibrio (Zavala, 2005).

El propósito principal esta investigación fue identificar el estado de preparación que los alumnos tienen antes de cursar una UA integradora como lo es Electroquímica. Para ello se diseñó y aplicó un instrumento, que refleja la concepción, entendimiento e identificación de los conceptos agrupados por áreas.

En los resultados se presentan los porcentajes de alumnos que respondieron correctamente a las preguntas sobre conceptos seleccionados de cuatro UA; Química de Soluciones, Química Analítica, Electricidad y Magnetismo y Termodinámica, que son cursadas con anterioridad a la UA de Electroquímica. También se incluyen las opiniones que dieron los alumnos respecto a esta actividad. Cabe aclarar que ésta no había sido realizada nunca en Electroquímica, y la motivación principal fue la dificultad que presenta el aprendizaje de esta unidad por tener carácter integrador, y un enfoque de aplicación industrial.

METODOLOGÍA

Se realizó una investigación aplicada del tipo exploratorio descriptivo, transversal no ponderada, cuantitativa (Sampieri, 2010).

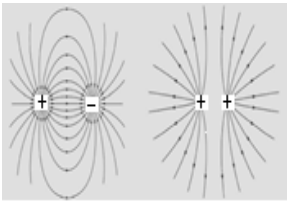
La prueba evaluativa se aplicó a una muestra de 40 alumnos de la ESIQIE, de un total de 360 del III Nivel, de la carrera de IQI, en el segundo semestre 2014, siendo para la muestra 19 mujeres turno matutino y 21 hombres con turno mixto y las edades fluctuaron entre 20 y 22 años. (En enero-marzo 2015 se cursó éste semestre, situación particular ya que hubo cierre de la institución de septiembre a diciembre del 2014).

El instrumento de evaluación se diseñó analizando el programa de estudios de Electroquímica plan 2010, en donde se indican las UA previas que son los requisitos para cursarla. Éstas UA antecedentes con las que se relaciona verticalmente son: Electricidad y Magnetismo, Química de Soluciones, Química general, Mecánica Clásica, Termodinámica Básica, Comunicación Oral y Escrita, Principios de Análisis Cuantitativo y Termodinámica del Equilibrio Químico.

Con esta información se seleccionaron de las UA, aquellos conceptos relevantes para la enseñanza de Electroquímica, expresándolos en conformidad con los libros de texto que los programas indican y los alumnos consulta. Se hizo la prueba piloto, previa revisión de los profesores de la Academia de Electroquímica y se aplicó el análisis estadístico de confiabilidad, usando el programa SPSS, y de acuerdo con el análisis de resultados capturados en éste se obtiene un valor a 9.77, lo que indica que este instrumento tiene un alto grado de confiabilidad, validando su uso para la recolección de datos.

El instrumento contempla 4 áreas de estudio: Química (15), Química analítica (18), Electricidad (23) y Termodinámica (6), haciendo un total de 62 preguntas, con un tiempo de repuesta de 1 hora. El diseño contempla 5 columnas: número identificador, concepto, definición, fórmula-esquema –representación y siglas-unidades. En la tabla 1, se presenta una muestra del cuestionario:

Tabla 1. *Tabla de muestra del cuestionario de la evaluación inicial diagnóstica epistémica.*

No	Concepto	Definición	Fórmula, Esquema, Representación	*Siglas y/o Unidades*
4E		Distribución ordenada de las líneas perpendiculares a la superficie del cuerpo con carga eléctrica, de manera que su tangente geométrica en un punto coincide con la dirección del campo en ese punto.		-----
12Q	Constante de Equilibrio		$[C]^c[D]^d / [A]^a[B]^b$	• K_e
5A		Concentración de un soluto en una solución expresada como la cantidad de equivalentes del soluto por litro de solución	EQ/V	g eq/l

El alumno debe completar los espacios que aparecen en cada fila y que corresponden a cada concepto.

En el cuestionario también se incluyó una pregunta abierta sobre la percepción de utilidad que les ofrece esta actividad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados pueden observarse en las siguientes figuras y tablas, que representan los porcentajes de aciertos de los integrantes de la muestra para cada área seleccionada:

En la figura 1, se identifican los porcentajes más bajos de aciertos en: Enlace Químico 5Q, Elemento 6Q; y los más altos en; Equivalente Químico 8Q; y Peso Molecular 9Q.

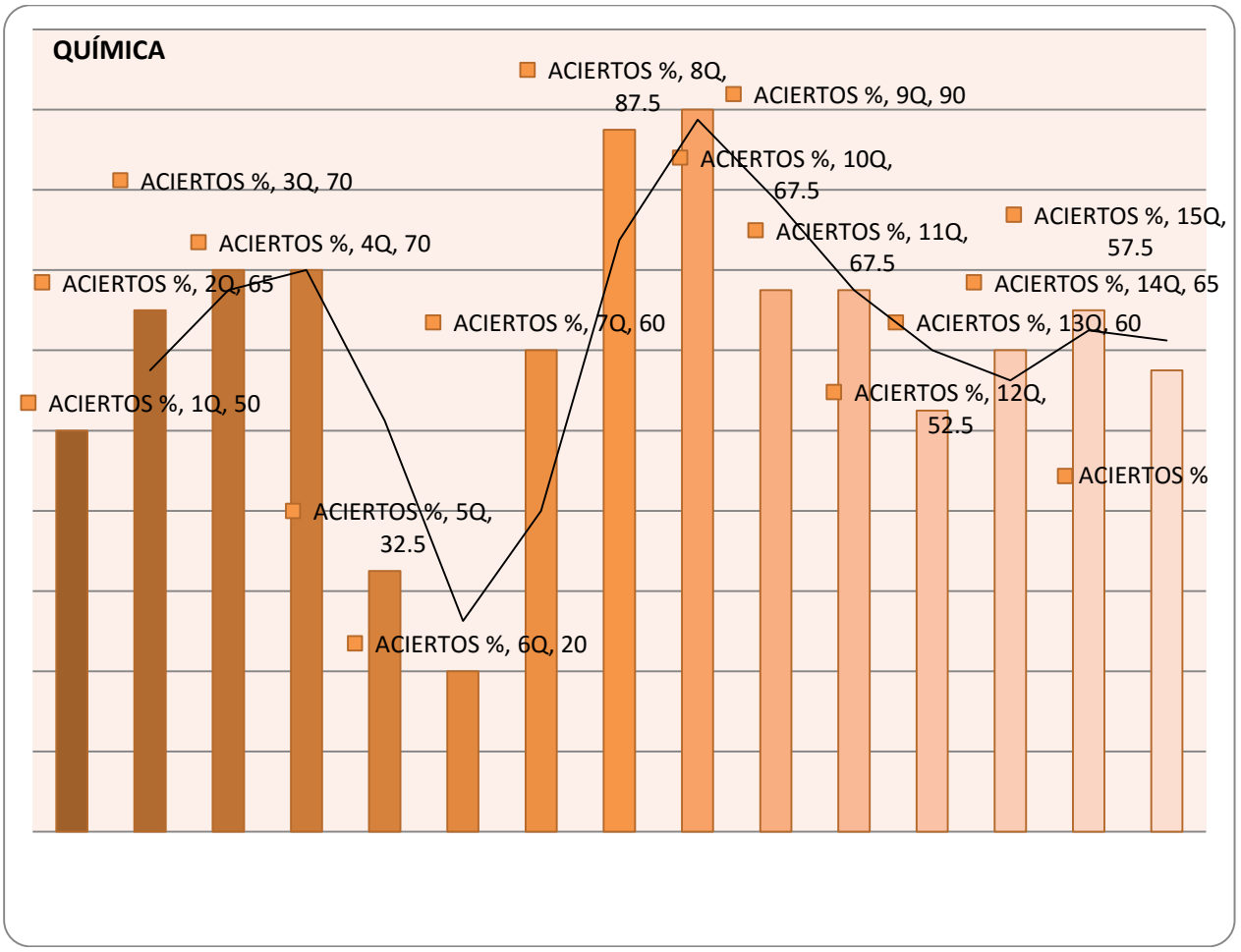


Figura 1. *Porcentaje de aciertos en el área de Química.*

En la figura 2, se identifican los porcentajes más bajos de aciertos en: Solvatación 2A, y Punto de Equivalencia 8A, y en los más altos están: Fracción Mol 4A; Normalidad 5A, Molaridad 6A, y Compuesto Químico 12A.

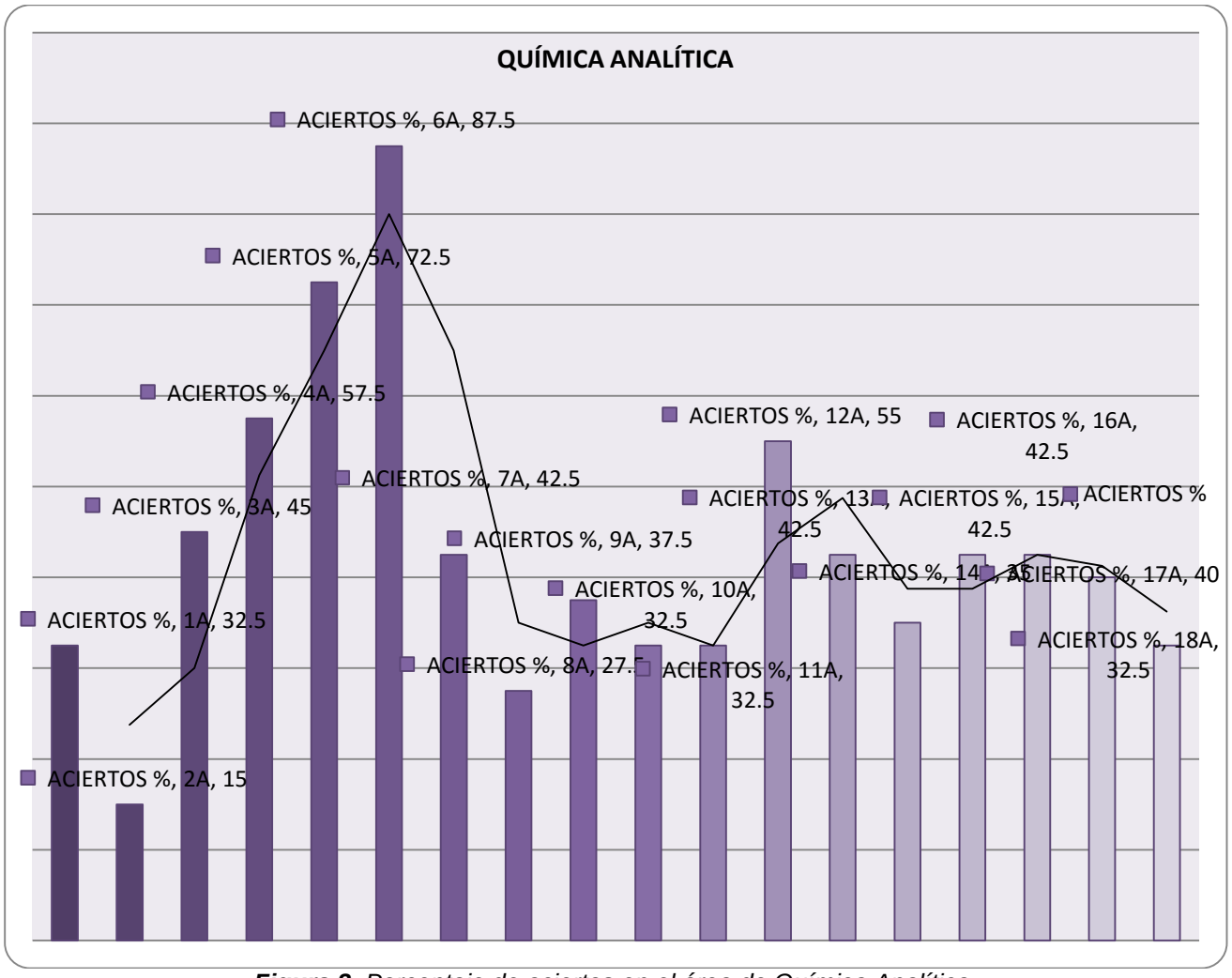


Figura 2. *Porcentaje de aciertos en el área de Química Analítica*.

En la figura 3 se identifican los porcentajes más bajos en los aciertos: Campo Eléctrico 3E, Líneas de Campo Eléctrico 4E, Cantidad de Electricidad 11E, Frecuencia 18E, Fuerza Electromotriz 20E, Trabajo Eléctrico 23E, y los más altos: Voltímetro 7E, Conexión de Resistencias en Serie 16E, Conexión de Resistencias en Paralelo 17E, Electrón 19E.

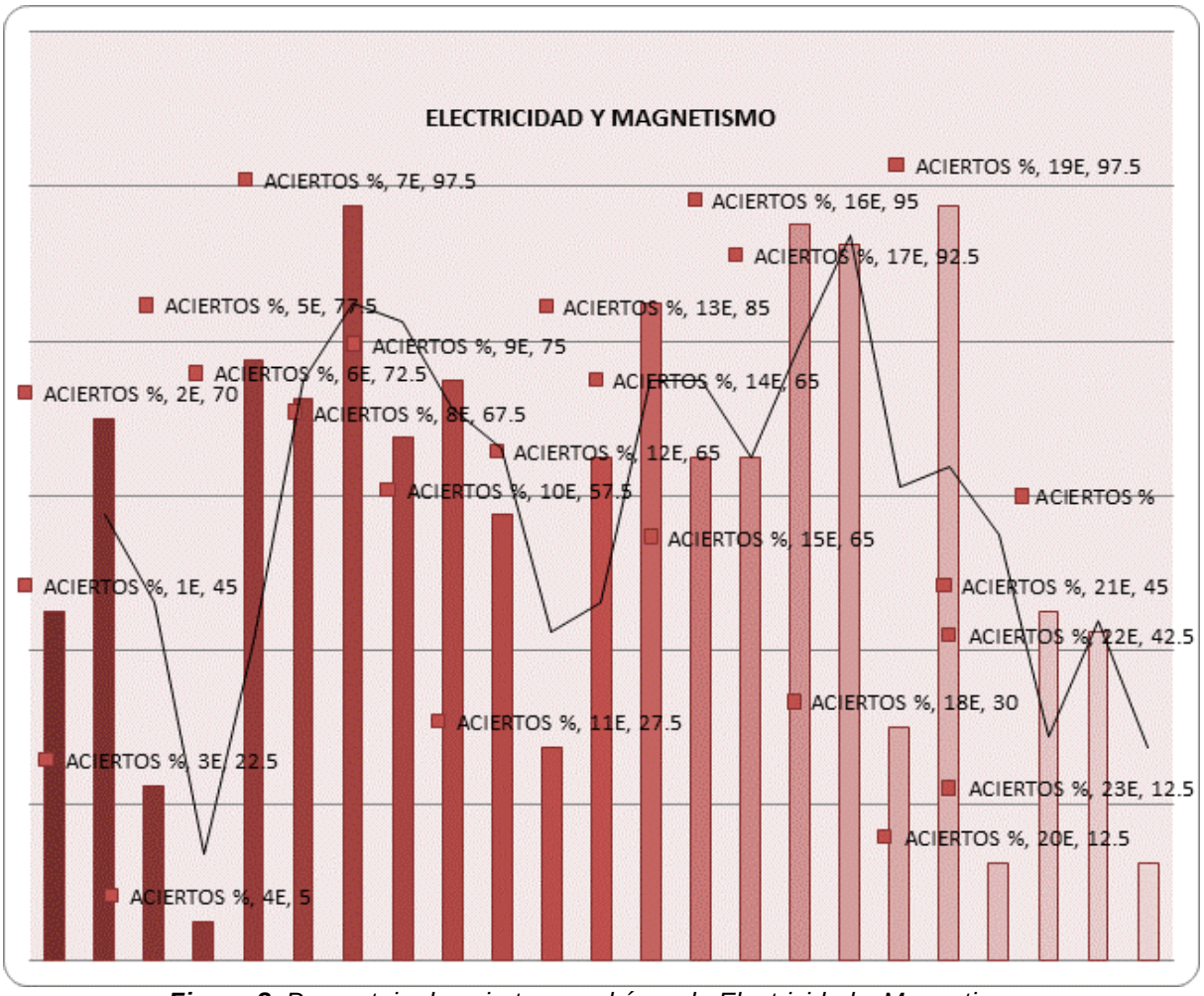


Figura 3. *Porcentaje de aciertos en el área de Electricidad y Magnetismo.*

En la figura 4, se muestran los porcentajes más bajos en los aciertos en: Energía Química 2T, y los más altos: Constante de los Gases 1T, Energía Interna 6T.

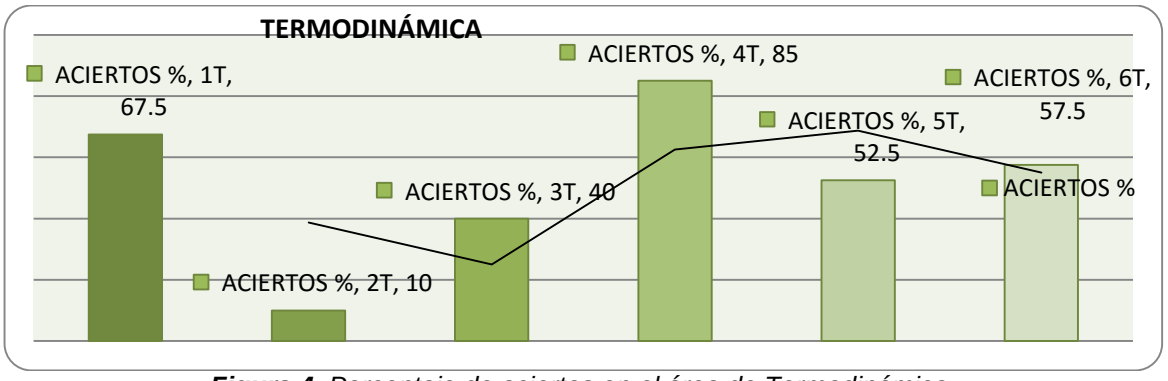


Figura 4. *Porcentaje de aciertos en el área de Termodinámica.*

En la tabla 2, se muestran los porcentajes de aciertos globales que alcanzó la muestra.

Tabla 2. *Porcentaje global de aciertos en cada una de las áreas exploradas.*

En la Muestra		
Unidad de Aprendizaje	**Aciertos**	**No. De Preguntas para cada UA**
Electricidad y Magnetismo	39%	23
Química	26%	15
Química Analítica	24%	18
Termodinámica	12%	6

Al parecer recordar (reconocer) y comprender (interpretar) los conceptos que abordan Química, Química Analítica, y Termodinámica, son los que les presentan mayor dificultad.

Con relación a la utilidad de aplicación de la prueba, para los alumnos, se obtuvo la siguiente información resumida en la tabla 3.

Tabla 3. *Opinión de los alumnos sobre la utilidad de la evaluación diagnóstica epistémica inicial.*

Evaluación Diagnóstica (Epistémica) Inicial	Si	No
Para tomar conciencia de lo aprendido	36%	2%
Para repasar	35%	3%
Para reafirmar	34%	4%
En conceptos nuevos	24%	14%
En redacción	22%	16%

Al final del texto del instrumento de evaluación, se solicitó al alumno expresaran su opinión sobre la utilidad de la evaluación diagnóstica inicial. Resumiendo los comentarios refieren, entre otros: que es una excelente forma de darnos a conocer los conceptos previos que requiere Electroquímica para su comprensión, estas evaluaciones las deberían de aplicar todos los profesores, es una forma muy directa de conocer en donde están mis fallas, no conocíamos esta evaluación, muestra la interrelación entre materias sobre todo para aplicación.

La evaluación inicial, pocas veces utilizada en el ámbito de las instituciones de educación superior pero es, sin embargo, valorada por el alumnado ya que fomenta su toma de conciencia de los saberes reales y los lleva a la autoevaluación de su desempeño como alumno y aún más su compromiso como persona.

Se hace hincapié que no se solicitaba una definición tal cual un libro la contempla, se les indicó que lo expresaran con sus palabras pero que fuera veraz.

CONCLUSIONES

Ha sido permanente el cuestionamiento y preocupación de parte de la academia de Electroquímica por identificar que complica la construcción, manejo y entendimiento de los conceptos básicos de Electroquímica. La iniciativa de aplicar un cuestionario evaluador epistémico ha permitido a los profesores, que imparten esta unidad de aprendizaje, acercarse a una de las causas por la que los alumnos reprueban esta materia.

La identificación puntual de los conceptos que abordan en las diversas unidades de aprendizaje cursadas previamente por el alumno, permite a los profesores, que imparten Electroquímica, explicarse parcialmente lo complejo del aprendizaje de una materia integradora, sin embargo con esta información, cada profesor deberá complementar o aplicar estrategias de aprendizaje que fomenten el interés del alumno por retomar los conceptos adquiridos con anterioridad, mediante la selección de estrategias y materiales didácticos específico, actividades extraclase de los estudiantes, elección de ejercicios y búsqueda y selección de bibliografía complementaria, seminarios y presentaciones.

Se complementará y continuarán este tipo de trabajos aplicando esta evaluación de forma sistemática, con el propósito de adquirir información más acertada sobre cuáles son los conceptos de las UA en donde se presentan problemas de aprendizaje y/o comprensión que se ven reflejados en los resultados obtenidos y que repercuten en la comprensión de la Electroquímica.

RECOMENDACIONES

Con el propósito de apoyar estas actividades que prácticamente no se realizan, al menos en la academia de Electroquímica, se recomienda:

Orientar a los alumnos sobre la importancia de un apropiado aprendizaje de los conceptos de las áreas sobre todo de formación básica, dándoles a conocer las aplicaciones prácticas, a nivel industrial y de investigación en Ingeniería Química.

Propone a la Academia de Electroquímica consolidar los procesos formativos de los alumnos, y profesores, mediante la investigación educativa en evaluación y generar programas de intervención desde el diagnóstico psicológico, para reconsiderar, por ejemplo, sus estilos de aprendizaje y motivación.

Establecer comunicación entre las academias involucradas, ya que es de especial importancia dar a conocer estos resultados y planear o diseñar en conjunto estrategias que permitan, no sólo a Electroquímica, sino a las demás UA integradoras, contar con alumnos conscientes de la importancia del uso de los conocimientos que van adquiriendo durante su trayectoria, ya que en los últimos niveles de la carrera los necesitarán aplicar.

REFERENCIAS

Anido de López M., Craveri A. M., Esplenger M. C. (2001). Análisis preliminar a la toma de una posición en investigación evaluativa. Departamento de Matemática, Escuela de Estadística Universidad Nacional de Rosario. Sextas Jornadas: Investigaciones en la Facultad de Ciencias Económicas y Estadística. Argentina.

Bombelli E. C. (2013). Impacto de la evaluación diagnóstica en estudiantes universitarios, procesos de enseñanza y resultados de aprendizaje. Tesis de Licenciatura. Facultad Regional Buenos Aires Universidad Tecnológica Nacional: U.T.N. Argentina.

De la Garza Vizcaya E. L. (2004). La *Evaluación Educativa*. Revista Mexicana de Investigación Educativa, COMIE, núm. IX, pp.807-816. México.

Gobierno de Navarra. (2008). Marco teórico de la Evaluación Diagnóstica. Evaluación del sistema. España.

Hernández Valverde G. (2013). La Evaluación Diagnóstica. Santillana. Recuperado el 13 de octubre del 2014, de: https://santillana.com.mx/articulos/21

IPN. (2003). Un nuevo modelo educativo para el IPN. Dirección de publicaciones. México.

IPN. ESIQIE. (2010). Carrera de Ingeniería Química Industrial, Programa Académico de la Unidad de Aprendizaje; Electroquímica. Plan 2010. México.

IPN. ESIQIE. (2010a). Plan de estudios de la carrera de Ingeniería Química Industrial. México.

Real Academia Española. (2012). Recuperado de: http://lema.rae.es/drae/?val=evaluar

Restrepo Gómez B., Maldonado C. R., Londoño G. E.; Ramírez González D., Ospina Ospina A. (2011). *Evaluación diagnóstica inicial en programas de educación superior virtual de la Católica del Norte Fundación Universitaria*. *Estudio cuasiexperimental*. Revista Virtual Universidad Católica del Norte, núm. 34, septiembre-diciembre, pp. 60-77.Fundación Universitaria Católica del Norte Medellín, Colombia.

Sampieri Hernández R., Fernández Collado C., Baptista L. P. (2010). Metodología de la investigación. 5° ed. McGraw-Hill. México.

Santos Guerra M. A. (2000). Evaluación educativa. I. Un proceso de diálogo, comprensión y mejora. Magisterio del Río de la Plata. Argentina.

Zavala Vidiella A. (2005). La práctica educativa. Cómo enseñar. 10° ed. Ed. Graó. Barcelona.

La evaluación psicodiagnóstica en educación aplicada a la unidad de aprendizaje en electroquímica de la carrera de ingeniería química industrial de la ESIQIE-IPN

Mendoza Lozada Brenda Yazmín[1], Zamora Celis Blanca[2]

[1]Universidad del Desarrollo Empresarial y Pedagógico, Plantel Churubusco, Área de Humanidades Av. División del Norte 2474. Col. Portales. Delegación Benito Juárez. México, D. F., CP 03300.

[2]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas Departamento de Ingeniería Química Industrial. Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Zacatenco, Delegación Gustavo A. Madero, México, D. F. CP 07738.

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La evaluación psicodiagnóstica se aplicó a 40 alumnos que cursaron la unidad en aprendizaje de Electroquímica de la carrera en Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE-IPN, durante el segundo semestre del periodo 2014 - 2015. Ésta investigación dio como resultado unificar ambas especialidades ingeniería y psicología, con carácter epistémico y ético. Dicha prueba está integrada por los ítems que más allá de vincular habilidades cognitivas destaca el rendimiento académico, dificultades precisamente en el aprendizaje de conceptos en las áreas de Química, Química analítica, Electricidad y Termodinámica, las cuales se evalúan por medio de herramientas diagnósticas para brindar una mejor calidad educativa en el aprendizaje en estas áreas. Evidentemente, la evaluación psicodiagnóstica es un proceso mucho más complejo que requiere además, por parte del profesional, el estudio, integración de evaluaciones conceptuales, metodológicas y aplicadas que comparten finalidades de este mismo proceso académico.

Palabras clave: ingeniería química, electroquímica, WAIS III, psicodiagnóstico, psicología educativa.

ABSTRACT

The Psychodiagnostic evaluation was applied to 40 students who completed the Electrochemistry Learning Unit of Industrial Chemical Engineering career at ESIQIE-IPN during the second semester of 2014 - 2015 school year. The outcome of the research made possible the unification of the Engineering and Psychology specialties with an epistemic and ethical approach. Such test is integrated by items that, more than linking the cognitive abilities, highlight the academic achievement, the challenges in the learning of basic concepts in the Chemistry, Analytic Chemistry, Electricity and Thermodynamics areas which are evaluated by diagnostic tools on behalf of a higher quality education in the learning of such areas. It is a fact that the psychodiagnostic evaluation is a more complex process that also requires the study, the integration of conceptual, methodological and applied tests that share objectives from this academic process.

Key words: chemical engineering, electrochemistry, WAIS III, psychology, educational psychology.

INTRODUCCIÓN

La presente investigación plantea la importancia del uso de la evaluación inicial psicodiagnóstica donde aborda la importancia del concepto de medición, utilizada por psicólogos como una técnica que permite tener precisión en una evaluación que contempla los saberes adquiridos en niveles educativos, y que a su vez se integra con la autopercepción de los estudiantes en relación a dichos saberes. Pretende revalorizar la evaluación inicial (diagnóstica), especialmente en el ámbito de educación superior y, particularmente, en el campo del proceso psicodiagnóstico del aprendizaje en alumnos.

Esta investigación, pretende revalorizar la calidad de una evaluación inicial (diagnóstica) en el proceso formativo, en el ámbito de educación superior, y particularmente, en el campo del proceso psicodiagnóstico en la unidad de aprendizaje (UA) Electroquímica de la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN), se consideró una de sus carreras, la de Ingeniería Química Industrial con un plan de estudio de modalidad escolarizada que, a través de un sistema estructurado por créditos que está conformada por niveles y unidades de aprendizaje. En este plan, la UA se imparte en el tercer nivel y tiene un perfil integrador.

En conjunto se observa como la intervención psicopedagógica que se brindó a 40 alumnos en Ingeniería Química Industrial ESIQIE con el plan de estudios del año 2010 con modalidad modular actualmente cursando el 2do. Bimestre gestionando la Unidad de Aprendizaje de Electroquímica de séptimo Semestre, basada por medio de la aplicación de pruebas psicométricas, cómo la Escala de Weschler de Inteligencia para adultos III, conocida también como WAIS-III, permite examinar las capacidades verbales y no verbales.

La Escala de Weschler fue utilizada con la intención de medir la conceptuación, el conocimiento y la expresión verbal con todos los sub-tests que evalúa esta misma prueba, de tal manera que el Cociente Intelectual Verbal representa la inteligencia verbal y no verbal del examinado; en este caso fue aplicado a los estudiantes de Ingeniería Química Industrial en la materia de Electroquímica.

La prueba psicométrica WAIS-lll evalúa Vocabulario, Dígitos y símbolos - Claves, Semejanzas, Aritmética, Retención de dígitos, Información, Comprensión, Sucesión de letras y números entre otras. Dicha evaluación dio a conocer resultados que indican cuales son las habilidades cognitivas que son utilizadas durante todo el curso de la unidad de aprendizaje de la materia en Electroquímica, por los 40 alumnos de Ingeniería Química Industrial para la adquisición de nuevos conceptos referentes a la materia, como también en la solución de problemas basados a través de razonamiento, comprensión, vocabulario, aritmética, entre otras.

METODOLOGÍA

Se realizó un proceso de investigación aplicada del tipo exploratorio descriptivo, transversal no ponderada, cuantitativa. La evaluación piscodiagnóstica se aplicó a 40 alumnos de la ESIQIE de la carrera de IQI, en el semestre equivalente 2015 (enero-marzo 2015) de una población de 360 del III Nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial. Participaron 19 mujeres del turno matutino y 21 hombres con turno mixto cuyas edades fluctuaron entre 20 y 22 años.

Estas evaluaciones Diagnóstica Inicial (Epistémica) global de la UA de Electroquímica de conceptos, que sirvió de base (Zamora, 2015), para definir las pruebas psicológicas y la psicométrica de medición WAIS lll se aplicaron al grupo experimental en el bloque de primera evaluación al comienzo del séptimo bimestre del año 2014.

En conjunto se observa como la intervención psicopedagógica que se brindó a los estudiantes basada en la aplicación de pruebas psicométricas cómo la Escala de Weschler de Inteligencia para adultos Nivel III conocida también como WAIS-III, examina las capacidades verbales y no verbales. Esto con

la intención de medir la conceptuación, el conocimiento y la expresión verbal con todos los sub-test verbales, de tal modo que el Coeficiente Intelectual Verbal representara la inteligencia verbal del examinado; en este caso los estudiantes de Ingeniería Química Industrial aplicado en la UA de Electroquímica.

Para esta prueba conocida como Escala Weschler se dieron a conocer variables dependientes como: Rendimiento académico, expresado en las evaluaciones aplicadas por docente y psicólogo, también la percepción de los estudiantes sobre la evaluación diagnóstica inicial.

La variable independiente o tratamiento y la intervención en el grupo experimental fue: Evaluación diagnóstica inicial (pre-test) y nivelación consiguiente sobre conceptos y competencias previas requeridas para el curso del experimento.

El pre-test contiene estas competencias, más aquellas que se aportan durante el Semestre como; la evaluación diagnóstica consiste en la comprobación de conocimientos y habilidades que el estudiante debe poseer al inicio de un curso para lograr con éxito los objetivos. Si se detectan carencias, el docente y psicólogo deben nivelar el grupo frente a los conceptos previos, para asegurar su buen desempeño.

Usualmente, en esta evaluación se incluyen también conceptos y competencias que se van dando en el semestre. En caso de que el grupo las posea, el docente y psicólogo replantean el contenido y estrategias de la asignatura, para ganar en eficacia.

Debido a que la investigación tiene como principales objetivos comparar los resultados de la evaluación diagnóstica, a fin de comprender cuáles son los principales factores cognitivos asociados al rendimiento de los estudiantes, consolidar los procesos formativos mediante la investigación evaluativa y generar programas de intervención desde el diagnóstico psicológico y educativo para el mejoramiento de la enseñanza en el área de Electroquímica y proponer alternativas de solución a las dificultades encontradas.

Los principales objetivos fueron empleados al plantearse las preguntas ¿Cuáles son los efectos en el proceso de aprendizaje en alumnos de Ingeniería Química Industrial en la Unidad de Aprendizaje de Electroquímica de séptimo Semestre, cuando se aplica una previa evaluación diagnóstica?. Y ¿Cuáles son las habilidades cognitivas en los alumnos para la adquisición de nuevos conceptos antes y después de realizar una evaluación diagnóstica?, ya que dichas preguntas serian de ayuda para dar paso al estudio de la problemática del bajo rendimiento en aprendizaje de conceptos de la materia en Electroquímica para así plantear la importancia de la Evaluación Diagnóstica (Epistémica) y el uso de pruebas psicodiagnósticas como WAIS-III utilizadas por el psicólogo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1, se muestra la relación de bloques de UA que integran la evaluación Diagnóstica Inicial (Epistémica) de la UA Electroquímica de la Carrera de IQI de la ESIQIE-IPN y las sub pruebas que evalúan las habilidades cognitivas del CI del test psicométrico WAIS III, las cuales dichas habilidades se integran con la primera evaluación inicial.

***Tabla 1**. Relación entre la Evaluación Diagnóstica Inicial (Epistémica) de la UA Electroquímica de la Carrera de IQI de la ESIQIE-IPN y WAIS III.*

Evaluación Diagnóstica Inicial (EPISTÈMICA) Electroquímica.	**Escala de Inteligencia WAIS-III**
Unidades de Aprendizaje	Sub-pruebas
Química	Información, Comprensión y Vocabulario
Química Analítica	Información, Retención de Dígitos, Símbolos y Números.
Electricidad	Información, Comprensión y Vocabulario
Termodinámica	Semejanza, Información, Comprensión

En la figura 1, se muestran los resultados dados en número de aciertos que fueron obtenidos de la población de 38 alumnos que consideran que les fue útil la aplicación de la Evaluación Diagnóstica Epistémica Inicial, en la cual un 35% indica que si les fue útil para repasar y un 3% no lo considera así; 34% está de acuerdo con que la prueba les fue útil para reafirmar su aprendizaje y un 4% no lo está, 36% considera que tomó conciencia a lo aprendido y un no con 2%; de la misma manera el 24% evaluaron conceptos nuevos y un 14% no evaluaron conceptos nuevos y por último el 22% indicó que la evaluación ayudó a reafirmar su redacción de conceptos y el 16% indicó que la evaluación no fue útil en su redacción.

En la tabla 2 y figura 2, se muestran los resultados dados en número de aciertos que fueron obtenidos de la población de 38 alumnos que consideran cómo les fue útil la aplicación del Test Psicodiagnóstico WAIS III (Habilidades Cognitivas).

En la tabla 2, se observa que a un 32% si les fue útil en la relación de conceptos y un 6% no lo considera así; 26% está de acuerdo con que la prueba les fue útil para probar su habilidad de memoria y un 12% no lo está, 30% considera que fue útil en comprensión y un no con 8%; de la misma manera el 25% evaluaron su habilidad de retención de dígitos y números y un 13% no y por último el 24% indicó que la evaluación ayudó relación de conceptos con conceptos distintos y el 9% indicó que la aplicación no fue útil en su habilidad de relación de conceptos.

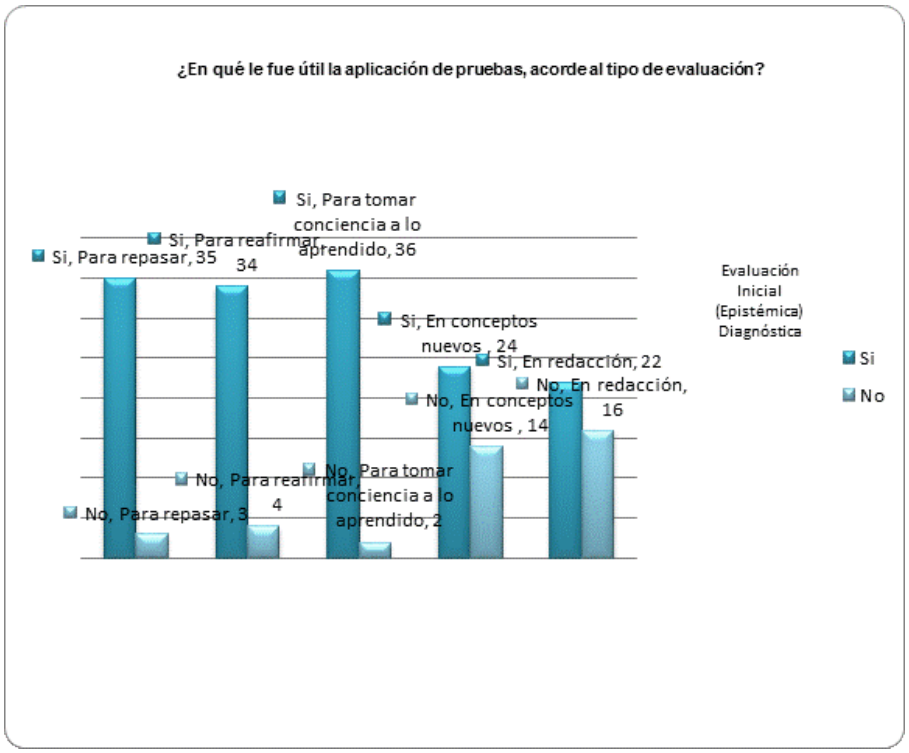


***Figura 1**. Resultados de la percepción de la utilidad.*

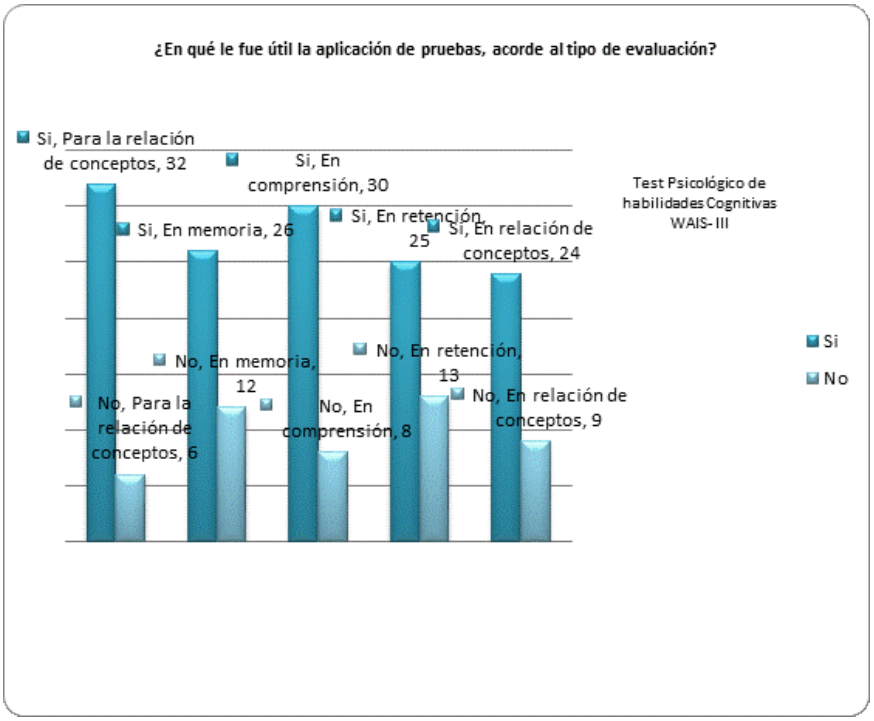


***Figura 2**. Relación entre la Evaluación Diagnóstica Inicial (Epistémica) de la UA Electroquímica de la Carrera de IQI de la ESIQIE-IPN y WAIS III.*

***Tabla 2**. Resultados de la percepción de la utilidad*

Test Psicológico de Habilidades Cognitivas WAIS III	Si	No
Para la relación de conceptos	32%	65%
En memoria	26%	12%
En comprensión	30%	8%
En retención	25%	13%
En relación de conceptos	24%	9%

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permiten afirmar que los 40 alumnos en Ingeniería Química Industrial que actualmente se encuentran cursando el 2do. Bimestre, gestionando la Unidad de Aprendizaje de Electroquímica de séptimo Semestre, a quienes les fue aplicado el instrumento para la toma de datos en la Escala de Weschler que participaron en la evaluación psicodiagnóstica sobreestimaron sus conocimientos de Química con respecto al manejo de conceptos aprendidos en las áreas de Química, Química Analítica, Electricidad y Termodinámica, así como también en las materias que ya son cursadas y acreditadas, también se observa una mayor distancia entre autopercepción y saberes reales en la herramienta cognitiva.

En este sentido, los resultados nos indican que más de la mitad de los alumnos está de acuerdo con la aplicación de una Evaluación Inicial (Epistémica) Diagnóstica; porque consideran que obtienen beneficios propios en los cuales cada alumno mide su nivel de aprendizaje y retención de conceptos de la materia Electroquímica que fue tomada en cuenta para la Evaluación Inicial (Epistémica) Diagnóstica Global en la Unidad de Aprendizaje y que las habilidades cognitivas ayudan para el rendimiento académico y la relación de conceptos, memoria, retención de dígitos, y comprensión coinciden con los sub-test de la Escala Weschler (WAIS-III), que evalúa las habilidades cognitivas que mide el coeficiente intelectual.

Al equipo de investigación le resultó inesperado el bajo rendimiento obtenido antes de aplicar la prueba Diagnóstica Global Inicial (Epistémica) de la Unidad de Aprendizaje en la materia de Electroquímica, a excepción del área de química, dado el elevado porcentaje de alumnos que tuvo capacitación en Ingeniería en el nivel educativo medio y superior que cuentan con materias anteriormente ya cursadas en relación a estos conceptos, según los datos provistos por el cuestionario semiestructurado. Si bien reconocemos que el aprendizaje es un fenómeno complejo y multicausal, este bajo rendimiento podría asociarse a los rendimientos obtenidos en las Unidades del Aprendizaje tomando en cuenta como antecedentes los resultados de la primera evaluación Diagnóstica Global (Epistémica) de la unidad de Aprendizaje, comparando los resultados con la segunda Evaluación psicodiagnóstica Inicial y la evaluación de la Escala Weschler (WAIS-III) y probablemente a la falta de evaluación inicial de los establecimientos educativos del mismo nivel.

En cuanto a la incidencia de la evaluación inicial en el rendimiento final de los estudiantes, se logró observar que, para los alumnos en los tres turnos matutino, vespertino y mixto, la evaluación ex-ante se mantiene en términos generales dentro de las categorías “correcto (Sí)”, “incorrecto (No)”, en tanto que para la evaluación ex-post del test aplicado WAIS-III los porcentajes aumentan considerablemente

hacia las sub pruebas en escala verbal y manual, por lo que se muestra una tendencia similar en el caso de la evaluación final.

De esta manera, los resultados obtenidos de la investigación apoyan para un mejor proceso en la selección de contenidos, estrategias y el uso en materiales didácticos en la materia de Electroquímica para estudiantes y docentes, para una mejor elección en ejercicios y uso de bibliografía a enseñar, así como la revisión y el sistema de evaluación continua y la suma final de evaluación durante todo el curso de la materia.

Debido a que el diagnóstico se realizó a partir del doble proceso de autoevaluación diagnóstica en psicología permitió un mejor acercamiento a los contenidos y competencias propias de los alumnos y propició procesos de enseñanza más ajustados a las necesidades de los estudiantes.

La investigación sugiere mostrar los resultados obtenidos para estudios futuros en la problemática del rendimiento académico y aprendizaje a nivel superior y en la importancia de la Evaluación Diagnóstica Inicial y psicodignóstica en Facultades de Ingeniería y analizar los resultados. Posteriormente, se podría conducir este tipo de estudios en carreras no únicamente de áreas de ingeniería distintas a química y referentes a la materia de Electroquímica y establecer comparaciones de los resultados.

La instancia de evaluación inicial, rara vez utilizada en el ámbito universitario, es sin embargo valorada por el alumnado y operó como punto de inflexión para la toma de conciencia de los saberes reales y de la necesidad de recorrer un camino de aprendizaje asociado a las necesidades de los alumnos. Así mismo, los resultados del estudio permitieron orientar los aprendizajes en el contexto de la asignatura de Electroquímica al integrar los comentarios meta cognitivos de los estudiantes.

REFERENCIAS

Anastasi A. (1965). Tests Psicológicos. Edit. Aguilar .Madrid.

Araujo J. B., Chadwick C. B. (1988). Tecnología educacional. Teorías de la instrucción. Paidós. Barcelona.

Ausubel Novak- Hanesian. (1983). Psicología Educativa: Un punto de vista cognoscitivo. Trillas. México.

Binet A. En: Freedheim, D. K, Weiner I. (2013) Handbook of Psychology. History of Psychology. 2a. ed. VI. John Wiley & Sons. New Jersey.

Bombelli E. C. (2013). Impacto de la evaluación diagnóstica en estudiantes universitarios, procesos de enseñanza y resultados de aprendizaje. Facultad Regional Buenos Aires Universidad Tecnológica Nacional: U.T.N. Argentina.

Bruner J. (1985). Vygotsky: An historical and conceptual perspective. Culture, communication, and cognition: Vygotskian perspectives, Cambridge University Press. London.

Cruz E. J. E., del Pino R. B. y del Pino R. D. F. (Abril del 2009). Guía de Evaluación. En Guía Metodológica de Evaluación de los Aprendizajes en Educación Superior Tecnológica (7-79). Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú: Impresos y Sistemas.

De la Garza V., Eduardo L. (2004). La Evaluación Educativa. Revista Mexica de Investigación Educativa COMIE, núm. IX. México. pp. 807-816.

Díaz M., Peio A., Arias J., Escudero T., Rodríguez S., Vidal G. J. (2002). Evaluación del Rendimiento Académico en la Enseñanza Superior. Comparación de resultados entre alumnos procedentes de la LOGSE y del COU. En: Revista de Investigación Educativa, 2(20), pp.357-383.

Hernández R. G. (1997). Módulo Fundamentos del Desarrollo de la Tecnología Educativa (Bases Psicopedagógicas). México: Editado por ILCE- OEA

Restrepo Gómez Bernardo. (2011). Revista Virtual Universidad Católica del Norte. No. 34, (septiembre-diciembre de 2011, Colombia). Recuperado el 24 de noviembre del 2014, en: [http://revistavirtual.ucn.edu.co/].

Zamora Celis B., Mendoza Lozada B. Y. (2015) Evaluación Diagnóstica Inicial Epistémica de la UA Electroquímica de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE-IPN. Por publicarse.

Diseño de un nefelómetro para prácticas de laboratorio de ciencias en educación secundaria

Chávez Fonseca Dalia Paloma, González Piñon Linda Alejandra,
Vázquez Villalobos José Carlos, Castañeda Mercado Israel Emmanuel,
Márquez Ahumada José Dolores, Ibaven López Mario

Escuela Normal Superior "Prof. José E. Medrano R." Calle Sudáfrica N°1100
Esq. con Calle Namibia, Fracc. Residencial El León Reserva de Robinson.
Chihuahua, Chihuahua. México, CP 31000.

m.ibaven@ensech.edu.mx

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Como en todos los niveles de educación, la educación superior debe ser ejemplo en las estrategias de aprendizaje; de tal forma que el aprendizaje basado en proyectos es una de las modalidades en las cuales se pone de manifiesto que el aprendizaje en ciencias es de excelencia. El proyecto desarrollado por el grupo de la licenciatura en Educación Secundaria con especialidad en física ha desarrollado un sistema de análisis óptico sencillo pero de gran utilidad didáctica; tanto propio como para llevar a el laboratorio de educación secundaria y motivar el aprendizaje en ciencia. El equipo diseñado ha demostrado que es útil como Nefelómetro, y útil para motivar el aprendizaje de alumnos así como de los futuros docentes de educación secundaria.

Palabras clave: aprendizaje basado en proyectos, análisis óptico, turbidímetro, nefelómetro.

ABSTRACT

As in all levels of education, higher education is to be in learning strategies; so that project-based learning is one of the ways in which it is revealed that learning science is excellent. The project developed by the group's degree in secondary education with a major in physics has developed an optical analysis system simple but highly educational value; both their own and to carry lab secondary education and motivate learning in science. Equipment designed has proven useful as Nephelometer, and useful to motivate learning of pupils and teachers of secondary education.

Key words: project-based learning optical analysis, nephelometer.

INTRODUCCIÓN

Los cursos que lleva el estudiante de Licenciatura en Educación Secundaria tanto en la especialidad de química como de la especialidad de Física, incluye temas como es el de óptica, análisis químico, luz y color, temas que son base para comprender como funciona un equipo de análisis óptico, ya sea para el análisis nefelométrico, un análisis turbidimétrico o por qué no decirlo un análisis espectrofotométrico.
La intención del desarrollo de este proyecto es que en el momento en que se arme el equipo óptico es que se comprenda el proceso de análisis óptico, tanto como el aprendizaje de la nefelometría y Turbidimetría, fundamentos que consisten en lo siguiente.
Nefelometría deriva del griego “Nephele”, significa nube o neblina. Se define como la detección de la energía lumínica dispersa o reflejada hacia un detector que no se encuentra en el camino directo del haz luminoso (Valencia, 2015; Bender, 1990). Las mediciones se realizan en un determinado ángulo en relación con dicho haz. La intensidad de luz dispersa en un determinado ángulo está en función de la longitud de onda del rayo incidente, del tamaño y forma de las partículas, y de la diferencia entre los índices de refracción de las partículas y del medio. A mayor tamaño de las partículas, más cantidad de luz incidente sufrirá dispersión a partir de su dirección inicial. Existe una dependencia angular de la intensidad de luz dispersa, y la distribución angular resultante que sufre dicha luz, indica el tamaño y la forma de las partículas dispersas. La formación de inmunocomplejos se ha relacionado con la cuantía de dicha dispersión y se ha empleado como fundamento para cuantificar antígenos (Pérez, 2015).
Entre 1967-1969 aparecieron los primeros nefelómetros por R. F. Ritchie, disponibles en el laboratorio clínico y en 1974 se desarrolló el primer nefelómetro con un sistema óptico de rayo láser. En los últimos 15 años el laboratorio clínico ha reemplazado el método de inmunodifusión radial por los métodos nefelométricos (Valencia, 2015).

Nefelometría se define como la detección de la energía lumínica dispersa o reflejada hacia un detector que no se encuentra en el camino directo del haz luminoso. Las mediciones se realizan a menudo en un determinado ángulo en relación con dicho haz. Las mediciones nefelométricas son más adecuadas para medir muestras cuya concentración de partículas es baja, lo que da a lugar a una débil dispersión de la luz.

METODOLOGÍA

Para la fabricación del equipo se emplea una caja de madera en la cual arma, con tubería de plástico se estructura un sistema de flujo de radiación luminosa, a 90 y 180 grados, 90 para la nefelometría y 180 para Turbidimetría, se aplica una linterna de 3.5 volts como fuente de luz, con una perforación en la parte superior, se coloca un tubo de ensayo con el blanco y con estándares diversos para establecer una curva estándar del analito como se muestra en la figura 2. El registro final se hace a partir de un circuito fotomultiplicador simple, el cual solo logra determinar porcentajes en una escala de sectores de 10%. Por lo que la gráfica estándar solo lleva a cabo en secciones de 10%.

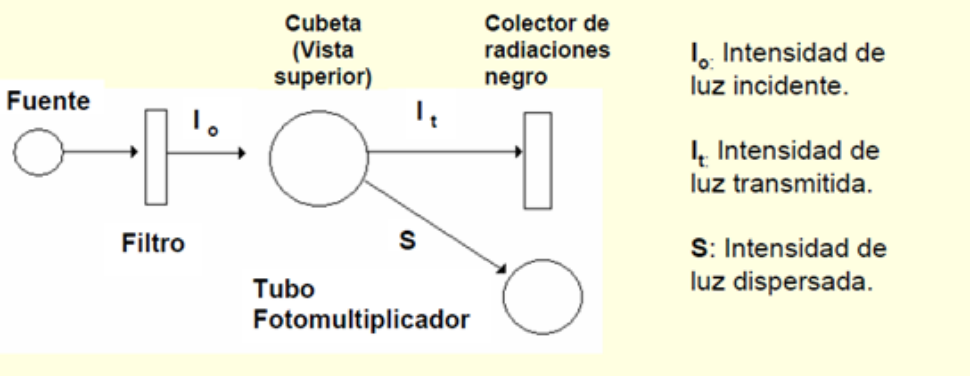


Figura 1. *Esquema General de un Nefelómetro*

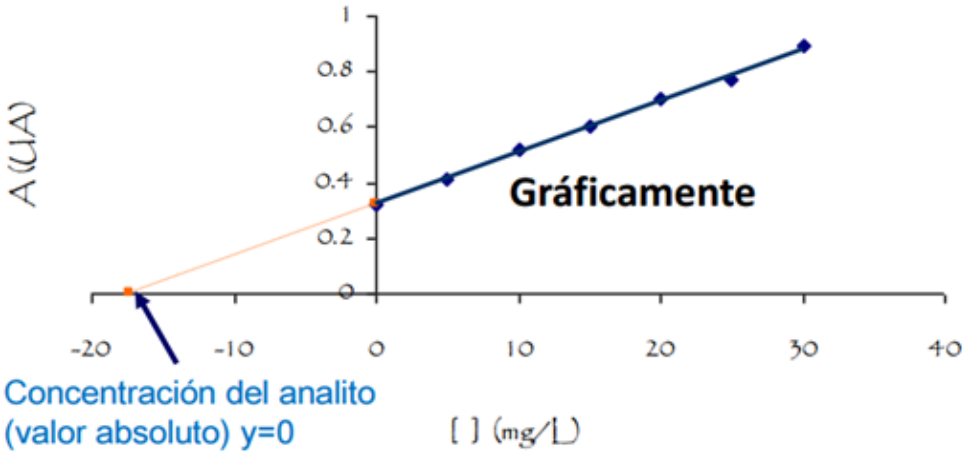


Figura 2. *Curva de Calibración Estándar.*

Finalmente, se realizan los cálculos, para determinar la concentración del compuesto analito. En muchos de los casos puede ser proteína o cualquier otro compuesto orgánico y en algunos casos inorgánicos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Entre los resultados obtenidos es que el equipo funciona como equipo didáctico para estudiantes tanto de formación inicial docente como de educación secundaria, por otro lado no es un equipo riesgoso para los adolescentes de secundaria. Un segundo resultado es que las mediciones que se llevaron a cabo con Proteína de huevo, leche y con cloruro de calcio. Estas mediciones se llevaron a cabo preparando una curva de calibración con diluciones de albumina de huevo, con leche fluida y diluciones de cloruro de calcio que van del 10% hasta el 1% de concentración vol/vol para leche y albumina de huevo y peso/vol para cloruro de calcio. Con los cuales se establecieron buenas curvas de calibración, después se usaron algunas muestras de proteína de las mismas fuentes y si lograron calcularse varias concentraciones preparadas a partir de las mismas fuentes, cabe hacer énfasis que este equipo se diseña con fines didácticos más no con fines de análisis de precisión.

CONCLUSIONES

Este trabajo realizado en su totalidad en la Escuela Normal Superior “Prof. José E. Medrano R.”, concluyendo que el aprendizaje basado en proyectos es una de las mejores estrategias para el aprendizaje en ciencias. Como conclusión final es importante señalar que el desarrollo del proyecto de fabricar un nefelómetro fue satisfactorio, ya que es posible mostrar a los alumnos una perspectiva muy diferente de cómo es posible emplear la luz para desarrollar un análisis, además poder observar cómo se da la integración de las áreas de ciencia, matemáticas en la conformación de las gráficas, física de la luz y en la elaboración del circuito fotomultiplicador, y finalmente química ya que el dispositivo es para el análisis óptico de la concentración de substancias analito en un disolvente.

REFERENCIAS

Bender G. (1990). Métodos Instrumentales de Análisis en Química, Clínica. Editorial Acriba, S. A. Zaragoza, España.

Vélez A (1998).Aprendizaje Basado en Proyectos Colaborativos en Educación Superior. Brasilia.

Pérez P. Neftalí. (2015) Turbidimetría y nefelometría. 14 de marzo de 2015, de Slideshare Sitio web: http://es.slideshare.net/neftaliperezperez/turbidimetra-y-nefelometra

Valencia Pérez; Martha Patricia (2015) Nefelometría y Turbidimetría, Características y Equipos Utilizados, Instituto Tecnológico De Tuxtepec, México https://www.academia.edu/12234770/NEFELOMETRIA_Y_TURBIDIMETRIA

Diseño de una práctica de química como proyecto de ciencias, procesos de extracción de proteínas

Urrutia Trejo Griselda Anahí, López Nájera Pamela Guadalupe,
Guereque Carballo Jesús Adriana, Tolentino Juan Eduardo, Ibaven López Mario

Escuela Normal Superior "Prof. José E. Medrano R." Calle Sudáfrica N°1100 Esq. con Calle Namibia Fracc. Residencial el León Reserva de Robinson Chihuahua, Chih., México, CP 31000.

m.ibaven@ensech.edu.mx

Fecha de aceptación: 11 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El desarrollo del Aprendizaje de ciencia, en los estudiantes de la Licenciatura de Educación Secundaria con la especialidad en Química, se lleva a cabo empleando como una buena técnica la de aprendizaje basado en proyectos, el proyecto presentado como una propuesta es la extracción de compuestos orgánicos, para esto se diseñó una práctica de extracción de proteínas por dos métodos, uno convencional que es la precipitación isoeléctrica y otro casi desconocido como método de extracción de proteínas, que es el de miscelización. La experimentación práctica que se diseñó para tratar de establecer como obligada para el final de curso de ciencias de educación secundaria, ya que integra varios componentes que permiten aprender tanto química como procesos fisicoquímicos de extracción, además de que la medición de pH hace que se comprenda mejor al hacer curvas base de los procesos de extracción, esto es debido a que se emplean dos métodos que permiten establecer diferencias de extracción de proteína de fuentes como las leguminosas y de pastas residuales de oleaginosas. Se encontró relevante que ambos procesos de extracción son factibles para obtener proteína en alta concentración, y con ambos procesos parece ser factible obtener no solo concentrados, sino aislados proteicos.

Palabras clave: aprendizaje basado en proyectos, precipitación isoeléctrica, miscelización.

ABSTRACT

The development of learning science, students of the Bachelor of Secondary Education with a specialization in Chemistry, is performed using a good technique of project-based learning, the project presented as a proposal is the removal of organic compounds to practice this protein extraction by two methods was designed, which is a conventional isoelectric precipitation and other almost unknown as protein extraction method, which is to miscelización. Practical experimentation which was designed to try to establish as a must for the end of year high school science education, because it integrates several components that allow you to learn both chemical and physicochemical extraction processes, in addition to the measurement of pH makes you understand better to make curves based extraction processes, this is due to two methods for extraction differentiate sources of protein such as legumes and oil waste pastes are used. It was found that both processes relevant extraction are feasible for protein in high concentration, and both processes appear to be feasible to obtain not only concentrated, but protein isolates.

Key words: project based learning, isoelectric precipitation, miscelization.

INTRODUCCIÓN

Entre cursos que lleva el estudiante de Licenciatura en Educación Secundaria en la especialidad de química, incluye temas como óptica, análisis químico, luz y color, pH, procesos fisicoquímicos de separación, química orgánica entre otras que son útiles para el desarrollo de un proyecto integrador de conocimientos, adicionalmente dentro de las técnicas de instrucción en las cuales se basan los cursos de ciencia esta, Aprendizaje Basado en Proyectos (Salinas, 2000; Velez,1998), por lo tanto es la oportunidad de desarrollar un proyecto que posteriormente se lleve a las aulas y laboratorios de la población que estudia educación secundaria, principalmente tercer grado en el cual la materia de ciencias III, presenta un énfasis en Química.

El proyecto se integró en base a la inquietud científica de un estudiante de educación secundaria acerca de; ¿cómo le hacen diversas compañías comerciales para obtener los concentrados de proteína que toman los fisicoculturistas? Partiendo de esta pregunta se consultó bibliografía para establecer los procesos de extracción de proteínas que se emplean en la obtención de estos productos. Los procesos que permiten obtener proteína con una gran pureza y concentración, encontrando que los más comunes son la precipitación isoeléctrica y la miscelización.

La tecnología actual presenta diversas alternativas para el aislamiento de proteína dentro de los cuales se encuentran métodos convencionales como lo es la precipitación isoeléctrica, la cual consiste en mantener en suspensión materiales tomados de fuentes de proteína, como lo son las leguminosas como el frijol o la soya y oleaginosas como el girasol o el algodón. En la búsqueda de métodos alternativos para la obtención de aislados proteicos se encuentran algunos sistemas de extracción acuosa para oleaginosas (Cater *et. al.,* 1974), entre los cuales destaca la técnica de miscelización, que consiste en emplear soluciones de sales neutras para la extracción de proteína (Artfield *et. al.,* 1985) También se ha descrito un sistema de geles sensibles a la temperatura que pueden emplearse en el aislamiento de proteína (Trank *et. al.,* 1989).

METODOLOGÍA

Después de obtener harinas de leguminosas al molerlas en una licuadora, principalmente frijol y lenteja se solubilizaron en solución alcalina de NaOH en una relación de 1:10 peso/volumen harina de leguminosa /solución alcalina o acida. Se agita alrededor de 30 minutos, se filtra en manta para eliminar los restos de la harina sobre todo fibra y carbohidratos no solubles, del extracto se realiza una precipitación con solución de ácido clorhídrico al 0.1 N, hasta alcanzar el punto isoeléctrico de la proteína en cuestión. O en su defecto con solución alcalina 0.1 N. Después de tener un precipitado proteína en bruto se lava con agua y se neutraliza, finalmente la proteína lavada se seca ya sea con calor a un máximo de 30 grados en estufa o por liofilización si es posible.

Para el proceso de miscelización, que es un proceso innovador y poco conocido para obtener concentrados de proteína el cual fue diseñado para obtener proteína a partir de haba. Este proceso consiste en solubilizar la harina de la fuente de proteína en una solución de sales neutras, en este caso cloruro de sodio, aprovechando la solubilidad de la proteína en soluciones con la fuerza iónica adecuada a la fuente de proteína. La proporción de harina a solución salina fue de 10 gramos de harina por cada 100ml de solución salina. Al solubilizar la harina en la solución salina, se obtiene un sobrenadante, el cual se diluye en agua fría desionizada, después de 30 minutos se desecha el sobrenadante. Y se obtiene un precipitado de proteína de alta concentración.

La medición de proteína se llevó a cabo con un método colorimétrico propuesto por Lowry (Lowry *et. al.,* 1951), y que está basado en el reactivo Folin-Ciocalteu, y se realizó por este método ya que se consideró como adecuado y apropiado para la medición de proteína soluble. Con la salvedad de que

el método emplea un espectrofotómetro Klett-Sommerson, de los cuales quedan pocos, por lo que se empleó un espectrofotómetro Perkin-Elmer, ajustando la medición a 540 nm en la región visible.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las curvas de solubilidad de las diferentes fuentes de proteína (Figura 1) se pueden observar que la máxima solubilidad se encuentra en un pH de 12 para haba, 9 para el frijol y 11 para la lenteja. De igual forma esta grafica de las curvas de solubilidad nos indica los pH a los cuales precipitan la mayor parte de las proteínas de cada fuente el cual se conoce como punto isoeléctrico, los cuales se encuentran para las tres fuentes proteicas oscilando entre 4 y 5 de pH.

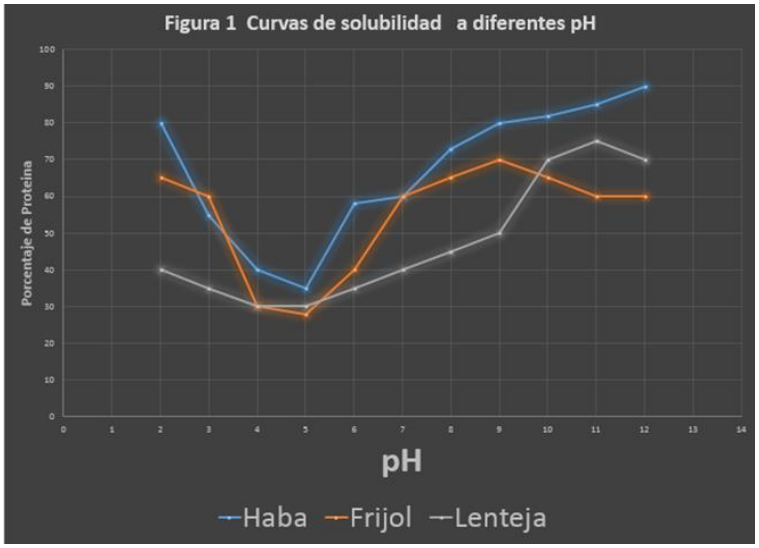


Figura 1. *Curvas de solubilidad a diferentes pH para haba, frijol y lenteja.*

Para la extracción de proteína por miscelización se estableció una curva patrón la cual o indica la fuerza iónica de la solución de NaCl que nos permite el mayor porcentaje de extracción como muestra la figura 2.

De acuerdo con las gráficas obtenidas tanto para la precipitación isoeléctrica como para la miscelización tenemos que para frijol el pH de extracción es de aproximadamente 9.0 y para la precipitación, el punto isoeléctrico es 5.0, que son los valores a los cuales se desarrolló la precipitación por el método convencional; para la miscelización se empleó la fuerza iónica de 0.7 molar de NaCl que fue la que experimentalmente se determinó.

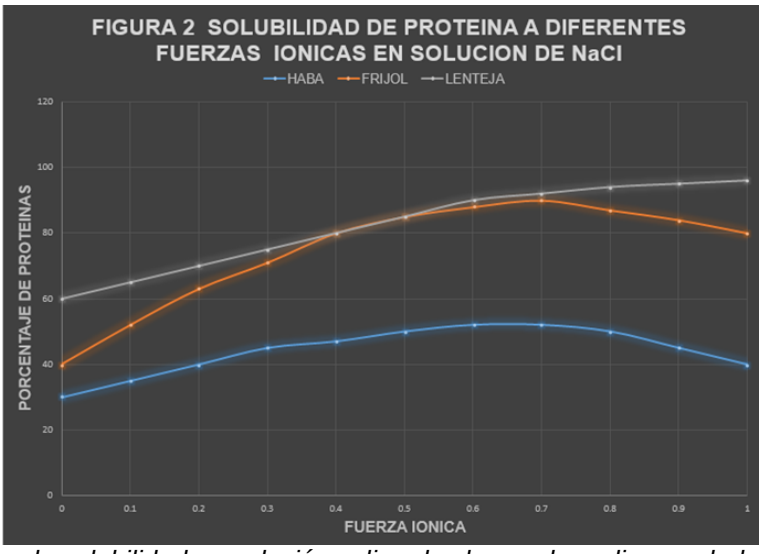


Figura 2. *Curvas de solubilidad en solución salina de cloruro de sodio para haba, frijol y lenteja.*

Después de realizado el proceso de extracción se obtuvieron productos ricos en proteínas con 70% el proveniente de la precipitación isoeléctrica y de 85% de proteína el del método de miscelización. Estos resultados son aceptables ya que el control no fue muy preciso, además que la acción didáctica de aprendizaje se cumple, y la práctica es replicable, lo cual también nos da una opción de aprendizaje, sobre todo en los procesos de extracción de proteína, además la medición de proteína por método colorimétrico también permite en los alumnos desarrollar una competencia de aprendizaje de la ciencia a través del desarrollo de este proyecto.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos fueron concentrados de proteínas ya que su concentración no llega al 90% de tal forma que el proceso de extracción en ambos métodos fue satisfactorio, no se pretende obtener un producto comercializable, sino hacer uso de la experimentación para que los estudiantes observen como se lleva a cabo un trabajo de investigación científica y que integren conocimiento de diversas áreas de estudio, con esto ya se cumple en objetivo del proyecto y se muestra como con conocimiento del nivel de secundaria y del nivel profesional es factible y viable desarrollar proyectos con una buena carga de bases científicas de la química y física.

Como conclusiones cabe mencionar que el desarrollo del proyecto hace que los estudiantes, tanto en los de formación inicial a la docencia como los de educación secundaria, aprendan y se concentren en la obtención de un producto de proteína a partir de una fuente convencional como lo es el frijol, además les permite también experimentar con otras fuentes como garbanzo, alubias, o con variedades de frijol. De igual forma experimentar con diversos ácidos y bases, para el proceso de precipitación isoeléctrica convencional, para la miscelización probar diversas sales neutras, lo cual les va a proveer habilidades para la investigación científica y sobre todo el aprendizaje en ciencias, todo esto se puede hacer siempre y cuando se aplique adecuadamente la metodología de aprendizaje basado en proyectos, sobre todo de carácter científico, además se presenta en esta práctica por las razones antes mencionadas una gran flexibilidad para trabajar año con año, ya que existen variables con las cuales jugar y obtener resultados relevantes para el aprendizaje.

Una conclusión final; el diseño de esta práctica fue muy enriquecedora para los futuros docentes de tal forma que a la fecha continúan documentándose y poniendo en tela de juicio los resultados, todo

aquello que les pudiera servir para ser además de maestros, ser investigadores de carácter científico y a partir de su experiencia poder motivar a sus alumnos al estudio de la ciencia.

REFERENCIAS

Arntfield S. D., Ismond M. A. H., Murray E. D. (1985). The Fate of Antinutritional Factors during the Preparation of Faba Bean Protein Isolate using a Micellization Technique. *J. Inst. Can. Sci. Technol. Food.* 18: 137.

Bender G. (1990). Métodos Instrumentales de Análisis en Química Clínica. Editorial Acriba, S. A. Zaragoza, España.

Cater C. M., Rhee K. C., Hagenmier R. D., Mattil K. F. (1974). Aqueous extraction-An alternative oilseed milling Process. *J. Am. Oil Chemist Soc*., 51: 137.

Salinas J. (2000). El aprendizaje colaborativo con los nuevos canales de comunicación. 199-227, en Cabero, J.

Trank S.J., Johnson D. W., Cussler E. L. (1989). Isolated soy protein production using temperature-sensitive gels. *Food Technol*. 6: 78.

Vélez A (1998). Aprendizaje Basado en Proyectos Colaborativos en Educación Superior. Brasilia.

Implementación de la plataforma moodle en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la U.A. Química ambiental en la maestría de calidad ambiental

García-Fabila María Magdalena, Gutiérrez Segura Edith Erielia
Pacheco-Salazar Víctor Francisco, Contreras María Esther

Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química.
Paseo Colón y Tollocan s/n Toluca, Estado de México, México, CP 50180.

mmgarciaf@uaemex.mx

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El empleo de las plataformas en línea ha mejorado el proceso de enseñanza-aprendizaje, en particular de la asignatura de Química ambiental de la Maestría de Calidad ambiental de la UAEMéx. La plataforma Moodle fue empleada en 9 actividades integradoras con resultados satisfactorios, tanto en presentaciones, ensayos o investigaciones, la plataforma es muy versátil y permite la retroalimentación de cada actividad. Los estudiantes lograron los objetivos y metas planeados en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la asignatura de Química ambiental como respuesta a la implementación de la plataforma Moodle; asimismo demostraron la asimilación de los conocimientos obtenidos en la asignatura durante la presentación del Seminario de avances de proyectos de investigación.

Palabras clave: TICs, plataformas virtuales, Moodle, enseñanza-aprendizaje.

ABSTRACT

The use of online platforms has improved the teaching–learning process, in particular the subject of Environmental Chemistry of Master of Environmental Quality, UAEMEX. Moodle, platform was used in 9 integrative activities with satisfactory results, both in presentations, assays or research, the platform is very versatile and allows feedback from each activity. Students achieved the planned objectives and goals in the teaching-learning process of Environmental Chemistry as response to the implementation of the Moodle platform; also demonstrated the assimilation of knowledge gained in the signature during the presentation of Seminar progress of research project.

Key words: ICTs, virtual platforms, Moodle, teaching-learning process.

INTRODUCCIÓN

Las nuevas tecnologías, en particular el Internet proporcionan a los docentes muchas herramientas interesantes que se pueden utilizar para mejorar el proceso de enseñanza-aprendizaje, como la evaluación, la carga de contenido técnico-científico, retroalimentación de trabajos de los estudiantes, la administración de grupos de estudiantes, cuestionarios, el seguimiento de las herramientas, links, blogs, chats, foros, plataformas virtuales, entre otros, a través de Internet, lo cual es de gran utilidad en grupos numerosos (Martín-Blas y Serrano-Fernández, 2009).

Algunos autores plantean los siguientes elementos, respecto al impacto del uso de las TICs en la educación: surgimiento de nuevas competencias tecnológicas, la posibilidad de encontrar vías de aprendizaje fuera de las instituciones formales, necesidad de formación continua y nuevos entornos de aprendizaje y modelos pedagógicos (Escobar-Rodríguez y Monge-Lozano, 2012).

Las plataformas virtuales permiten la carga de contenido diverso dependiendo de la Unidad de Aprendizaje (UA) que se esté desarrollando, en el caso particular de las ciencias, permite la implementación de diversos materiales didácticos, tales como: videos, documentos de texto, imágenes escaneadas, enlaces a otros sitios web o animaciones que se pueden utilizar para mostrar dinámicamente muchas situaciones químicas y conceptos que son a menudo difíciles de aprender por los estudiantes.

Moodle es una plataforma virtual de aprendizaje en línea desarrollada por Martin Dougiamas (Martín-Blas y Serrano-Fernández, 2009), que permite a los docentes crear y gestionar cursos en línea para estudiantes universitarios; por lo tanto, los participantes pueden acceder a los módulos de los cursos como un aula virtual (Arteaga Sánchez y Duarte Hueros, 2010). Se trata de un proyecto de desarrollo global diseñado para apoyar a los estudiantes mediante el manejo de herramientas tecnológicas aplicadas en un modelo social-constructivista.

Particularmente, la plataforma Moodle se ha implementado en el desarrollo de cursos en línea que se ofrecen a través de la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMéx), integra diversos módulos de actividades, incluye una lista de los participantes, una lista de tareas y glosarios de términos. Además permite la creación de actividades por parte del profesor, carga de tareas por parte de los alumnos, de organización, de entrega, de comunicación (foros de discusión), de colaboración y de evaluación. Todas estas herramientas pueden ser utilizadas para apoyar los ambientes de aprendizaje de cualquier UA y en un futuro cercano se podrían implementar en la Universidad para enseñar clases completamente en línea. En este trabajo se presentan algunas evidencias del trabajo desarrollado en la unidad de aprendizaje del curso de Química ambiental.

El estudio de la Química ambiental en el Programa de la Maestría de Calidad Ambiental observa un amplio panorama en el contexto de un posgrado profesionalizante; la unidad de aprendizaje se ubica en el primer semestre y el objetivo es formativo e informativo. El plan de estudios de Química ambiental comprende una amplia visión de las cinco esferas ambientales, hidrosfera, atmósfera, geosfera, biosfera y antropósfera y sus interrelaciones (Manahan, 2007), energía (Spiro-Stagliani, 2003), química verde e impacto ambiental; lo cual en un curso de dos horas semanales sin el apoyo de herramientas didácticas sería imposible de lograr.

La plataforma Moodle de esta asignatura fue empleada como una herramienta de gran utilidad fuera del aula para favorecer el proceso de enseñanza-aprendizaje, ya que guío al alumno en la elaboración de sus tareas de acuerdo a tiempos pre-establecidos con el profesor. Se permitió hacer correcciones al documento subido por el alumno, con la ayuda del revisor de *Word, Adobe o Power Poin*t, se colocaron notas y comentarios muy puntuales sobre las carencias o deficiencias y en todos los casos se buscó que la información, extensión, análisis de la información, aporte y conclusiones fueran al menos suficientes. La implementación de esta estrategia permitió alcanzar los objetivos y metas

planteadas en dicha asignatura, aun en casos de alumnos que llegaron tarde a la sesión de clase, ya que la plataforma permitió una comunicación virtual entre los compañeros del grupo y comunicación con el profesor dentro y fuera del aula, para dilucidar dudas de las actividades a desarrollar.

METODOLOGÍA

La estructura básica de la plataforma Moodle del curso de Química ambiental tiene un diseño de tres columnas, organizada visualmente con los bloques en los lados izquierdo y derecho y con una columna central que contiene el contenido del curso desglosado en temas de trabajo y semanas, como ejemplo se presenta la página principal en la figura 1.

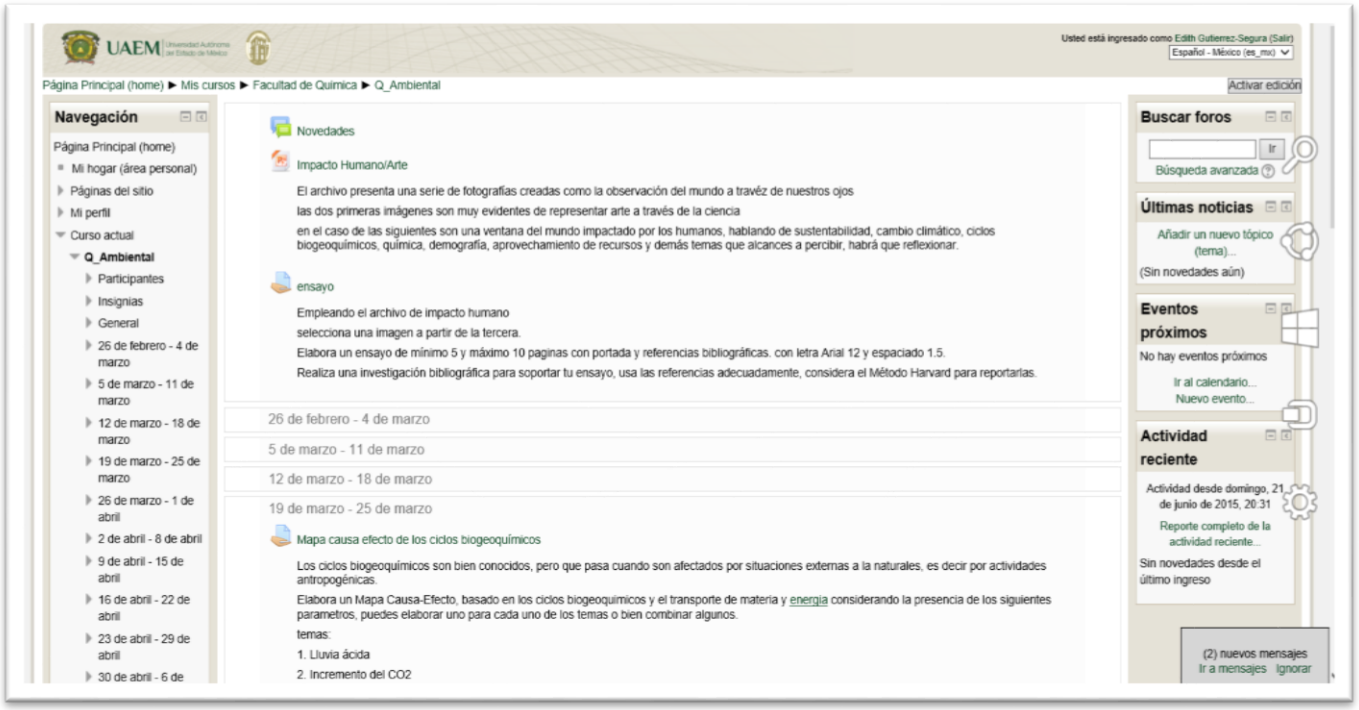


***Figura 1**. Vista general de la plataforma Moodle*

Es importante mencionar que a través del uso de plataformas en línea, los profesores encuentran las siguientes ventajas: la flexibilidad de definir sus propias escalas de calificación, la posibilidad de elegir los formatos de curso (por semana, o por tema) y la facilidad de la creación y edición de entradas en páginas web. Así, el curso puede ser altamente personalizado por los profesores.

Se eligió el curso de Posgrado de Química Ambiental del periodo 2015A, el cual contó con 9 alumnos de origen multidisciplinario (4 Ingenieros Químicos, 2 Químicos, 1 Químico Farmacéutico Biólogo, 1 Diseñadora Industrial, 1 Lic. En Planeación), todos ellos trabajando en instituciones y empresas a tiempo completo (Industria Farmoquímica, Industria de elaboración de Productos de limpieza y Gobierno del Estado de México). El curso se desarrolló con 2 horas semanales presenciales con actividades integrales a ser desarrolladas de forma presencial y no presencial.

El curso contiene seis bloques de estudio, que comprenden: Introducción, Química del agua, Química de la atmósfera, Química del suelo, Biósfera y contaminación ambiental, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. *Temario del Curso de Química Ambiental*.

Introducción	3. Química del Atmósfera
Definiciones	Descripción de la atmósfera, clima.
Las cinco esferas ambientales	Composición
Energía (capítulo 1 Spiro y Stigliani, Ed. Pearson)	Características FQ (movimiento, presión, densidad, estratificación)
Flujos naturales de energía	Transferencia de energía
Combustibles fósiles	Inversión térmica
Energía nuclear	Reacciones químicas y fotoquímicas en atmosfera
Energía renovable	Ozono
Utilización de la energía	Partículas y nubes
Ciclos biogeoquímicos (investigación)	4. Química del suelo
Agua	Estratificación y composición del suelo
Carbón	Textura y estructura del suelo
Nitrógeno	Propiedades FQ del suelo
Oxigeno	Intercambio iónico
Fosforo	Acidez del suelo
Azufre	Potencia de óxido-reducción
Transporte y destino químico	Macro nutrientes y micronutrientes del suelo
Química del agua	Organismos del suelo
Propiedades FQ del agua (densidad, calor especifico, disolución, tensión superficial, viscosidad, solubilidad, fusión y ebullición, transparencia)	Fertilizantes y plaguicidas
	5. Biósfera
Clasificación del agua	Interfaces
Acidez y pH	hidrosfera/biosfera
Reacciones en solución	Hidrosfera /litosfera
Tratamiento de aguas continentales	Contaminación Ambiental
Potabilización del agua	Contaminación del agua
Tratamiento de aguas residuales	Casos de estudio
Tratamiento de aguas domésticas	2. Contaminación del atmósfera
Características de aguas industriales o residuos líquidos industriales.	Casos de estudio
	3. Contaminación del suelo
	Casos de estudio

De manera general las actividades presenciales en el curso de Química ambiental son: lectura dirigida, videos, presentaciones y discusión sobre temas específicos y temas relacionados de forma grupal o en equipo. Un ejemplo de las actividades que se realizan son las siguientes:

En parejas, elabore un mapa o diagrama sobre uno de los siguientes temas:

1. Suelo y producción de alimentos.
2. Naturaleza y composición del suelo
3. Macronutrientes
4. Reacciones ácido – base
5. Contaminantes
6. Agricultura sustentable

Las actividades no presenciales del curso incluyen gran cantidad de información presentada en clase y tienen el objetivo de asegurarse que el alumno es capaz de aplicar los temas a un caso específico, la tabla 2 presenta un listado de las actividades no presenciales. Para estas actividades se han probado varias estrategias didácticas implementadas en períodos anteriores del curso.

1. Entrega de trabajos impresos
2. Entrega de trabajos en modo de presentación
3. Envío de trabajo por correo electrónico
4. Carga de trabajos en la plataforma en línea Moodle

Cada caso presenta diferentes problemáticas, las cuales han sido analizadas en particular.

A lo largo de cursos anteriores se observaron las siguientes problemáticas para la realización de tareas:

1. Entrega incompleta o tardía de los trabajos no presenciales
2. Inasistencia a las clases por lo que el alumno no participó en las actividades presenciales.
3. Falta de tiempo para revisar y evaluar las presentaciones de las tareas.
4. Poca retroalimentación al alumno sobre problemáticas específicas de los trabajos de cada alumno.
5. Fallas en la comunicación por correo electrónico.
6. Confusión en la comprensión de las instrucciones de las tareas no presenciales
7. Apatía ante el uso de nuevas tecnologías.
8. Problemas con el tamaño y numero de los archivos y el manejo de los mismos
9. Tiempos de evaluación
10. Capacitación en el uso de la plataforma

Debido a lo anterior se optó por implementar una plataforma virtual que junto con el uso del correo electrónico, permitiera una comunicación más efectiva entre profesores y alumnos.

En la tabla 2 se presentan las actividades realizadas y las observaciones de cada actividad ejecutada, que se manejan en la plataforma.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del curso apoyándose en la plataforma, fueron satisfactorios, ya que los alumnos del curso de Química Ambiental de la Maestría entregaron trabajos satisfactorios, amplios, con investigación a profundidad.

La retroalimentación en cada uno de los temas fue muy rico y objetivo, pues al analizar cada trabajo se empleó el mismo documento subido por el alumno, con la ayuda del revisor de *Word, Adobe o Power Poin*t, donde se colocaron notas y comentarios muy puntuales sobre las carencias o deficiencias, en todos los casos se buscó que la información, extensión, análisis de la información, aporte y conclusiones fueran al menos suficientes.

Tabla 2. *Módulos y actividades de la plataforma en línea.*

Tema	Descripción de actividades no presenciales	Antecedentes (actividades presenciales)	Resultados
Introducción	Elaboración de un glosario de términos de Química ambiental.	Manejo de conceptos y definiciones a través de una dinámica grupal	Acuerdo del manejo de conceptos y estilo del vocabulario para ser manejado durante el curso
Ciclos biogeoquímicos	Los ciclos biogeoquímicos son bien conocidos, pero que pasa cuando son afectados por situaciones externas a las naturales, es decir por actividades antropogénicas. Elabora un Mapa Causa-Efecto, basado en los ciclos biogeoquímicos y el transporte de materia y energía	Lectura, presentación y discusión sobre los ciclos biogeoquímicos y temas relacionados	Entrega al 100% Mapas muy bien elaborados y uso de diversos software para su elaboración.

	considerando la presencia de los siguientes parámetros, puedes elaborar uno para cada uno de los temas o bien combinar algunos. temas: 1. Lluvia ácida 2. Incremento del CO_2 3. Derrame de petróleo 4. Deposición de basura		
Energía	Investigue y soporte sus respuestas a las siguientes preguntas: 1. ¿Es perjudicial el uso de Combustibles fósiles? 2. ¿Qué haremos cuando ya no exista petróleo crudo disponible a un precio razonable? 3. ¿Qué alternativas hay al uso de energía fósil?	Lectura, presentación y discusión sobre estadísticas de uso y consumo de diferentes tipos de energía y temas relacionados	Entrega al 100% Cuestionario contestado con información obtenida de libros o artículos actuales relacionados con el tema. Se retroalimentó a los alumnos en una ocasión en promedio.
Química del Agua	El agua es dos partes de hidrógeno y una parte de oxígeno, sin embargo una de sus mejores virtudes: la capacidad de solubilizar prácticamente todo, es uno de sus puntos débiles, pues incluye un gran número de compuestos y elementos ajenos al ambiente. Considerando el estudio de la hidrosfera, menciona como influyen: La temperatura, Humedad, Presión, Salinidad y energía en: 1) Las reacciones químicas que se llevan a cabo en la hidrosfera. 2) Los procesos bióticos que se desarrollas en el agua.	Lectura, presentación y discusión sobre estadísticas de uso y propiedades FQ, características generales, ciclo del agua y temas relacionados	Entrega al 100% Cuestionario contestado con información obtenida de libros o artículos actuales relacionados con el tema. Se retroalimentó a los alumnos en una ocasión en promedio.
Química de la Atmosfera	La atmosfera terrestre está compuesta principalmente de nitrógeno, y oxígeno, sin embargo, los humanos hemos contribuido a la modificación de la atmosfera por lo cual es necesario conocer algunos términos y describirlos. Describe ampliamente los siguientes términos, menciona la toxicidad de los mismos: 1) Contaminantes primarios 2) PST, PM10, PM 2.5 y PM1 3) Gases inorgánicos 4) Smog Por otra parte menciona como se evalúa en México la calidad del aire. Soporta tus respuestas empleando referencias adecuadas.	Lectura, presentación y discusión sobre características, composición de la atmosfera y propiedades FQ de compuesto presentes en la atmosfera y temas relacionados	Entrega al 100% Cuestionario contestado con información obtenida de libros o artículos actuales relacionados con el tema. Se retroalimentó a los alumnos en una ocasión en promedio.
Química de la Geósfera	La superficie terrestre está compuesta por solo un tercio de suelo, sin embargo sobre ella, concentramos casi todas nuestras actividades, es por eso que resulta interesante considerar como es que interactuamos con ella Realiza una investigación bibliográfica y elabora un resumen bien referenciado explicando: 1. Cómo interactúan la hidrosfera y le geósfera. 2. Cómo Interactúan la geósfera y la atmosfera 3. Cuál es el efecto de las actividades humanas sobre la litosfera y en general sobre la geósfera.	Lectura, presentación y discusión sobre características, composición de la geósfera y propiedades FQ de compuestos presentes en ella y temas relacionados. A petición de los alumnos se realizó una sesión de manejo de bases de datos y obtención de claves institucionales para tener acceso a la biblioteca digital y del Conacyt (Conricyt)	Entrega al 100% Resumen con información obtenida de libros o artículos actuales relacionados con el tema. Se retroalimentó a los alumnos en una ocasión en promedio.

Antropósfera	Empleando el archivo de impacto humano Selecciona una imagen a partir de la tercera. Elabora un ensayo de mínimo 5 y máximo 10 páginas con portada y referencias bibliográficas. Con letra Arial 12 y espaciado 1.5 Realiza una investigación bibliográfica para soportar tu ensayo, usa las referencias adecuadamente, considera el Método Harvard para reportarlas.	Se presentó y discutió una colección de fotografías artísticas obtenidas de la web sobre temas ambientales y se explicó el impacto ambiental.	Entrega al 100% de ensayos elaborados con una búsqueda bibliográfica adecuada y redacción apropiada, los trabajos se revisaron y retroalimentaron en 2 ocasiones por alumno en promedio, en un periodo de 2 semanas.
Química Verde	Desde tu trinchera ¿cómo puedes contribuir a la aplicación de los principios de la Química Verde o Ingeniería Verde en tu empresa o en tu vida cotidiana?	Presentación de los principios de química verde y desarrollo de los mismos.	Incorporación de los Principios de la Química Verde o Ingeniería Verde en los trabajos de grado.
Interacciones Empresa-Ambiente	Ya hemos observado y platicado, como interactúa mi empresa con la hidrosfera, atmosfera y geósfera Complementa esta información con las interacciones con la antropósfera y elabora un mapa, gráfico, tabla, etc. Que te permita explicar cómo se realizan estas interacciones, considera la intensidad y la frecuencia de las emisiones, así como la toxicidad de las mismas. Puedes usar palabras clave o siglas para no comprometer a la empresa, sin embargo debe quedar muy claro para ti.	Actividad Integradora	Presentación de casos sobre las interacciones e incorporación de la información en el diagnóstico de las interacciones empresa-ambiente.

Del contenido temático se observó que el tema “Los ciclos biogeoquímicos” fue el más difícil de desarrollar por parte de los alumnos que no provienen de carreras de química; mediante la implementación de la actividad integradora planteada en la plataforma Moodle, fue posible que el 100% de los alumnos lograran obtener las competencias planteadas en este tema.

Las calificaciones promedio de la asignatura obtenidas por los estudiantes fueron de 9.8 oscilando entre 9.4 y 10.

Una de las actividades de integración de la Maestría en Calidad Ambiental es la presentación de los avances de los trabajos de grado en un Seminario, donde profesores y alumnos escuchan y cuestionan los temas de cada uno de los maestrantes. En el seminario correspondiente al período 2015A se observó la integración de conocimientos aportados por la asignatura de Química ambiental en todos los proyectos presentados por lo que se asume que el aprendizaje fue significativo.

CONCLUSIONES

El uso de las plataformas en línea resultó ser una herramienta educativa de gran ayuda tanto para las docentes como para los estudiantes de la asignatura de Química ambiental dentro de la Maestría de Calidad ambiental de la UAEMéx. La plataforma Moodle fue empleada en 9 actividades integrales correspondientes al trabajo extra clase de cada tema, permitiendo una evaluación continua de la asignatura. Las actividades fueron solicitadas en tiempo y forma, permitiendo una retroalimentación en cada una de estas actividades ejecutadas, lo que generó un mejor desempeño de los estudiantes. Esta estrategia educativa permitió que los alumnos se integraran a un mundo virtual de las TIC´s, se apropiaran del conocimiento de Química ambiental y lo reflejaran en la presentación del Seminario de

avances de proyectos de investigación. La evaluación del curso se llevó a cabo mediante un proceso de evaluación en línea, obteniéndose un promedio general de 9.8.

REFERENCIAS

Arteaga Sánchez R., Duarte Hueros A. (2010). *Motivational factors that influence the acceptance of Moodle using TAM.* Computers in Human Behavior, 26: 1632–1640.

Correa Diaz A. M. (2012). Teaching foreign trade in English through the modalities based on competences and using Moodle. Profile, 14: 163-180.

Escobar-Rodríguez T., Monge-Lozano P. (2012). *The acceptance of Moodle technology by business administration students.* Computers and Education, 58: 1085–1093.

Manahan, S. (2007). Introducción a la Química Ambiental. 1ª Ed. Reverté ediciones, p.1–655.

Martín-Blas T., Serrano-Fernández A. (2009). *The role of new technologies in the learning process: Moodle as a teaching tool in Physics.* Computers and Education, 52: 35–44.

Spiro Thomas, Stigliani William M. (2003). Química medioambiental. Pearson Educación, 504 p.

Generación de diversidad molecular vía estrategias de diseño multicomponente

González Villanueva Gilberto[1], Nolasco Fidencio Juan Jesús[2], Penieres Carrillo José Guillermo[1], Delgado Reyes Francisco[3], Ríos Guerra Hulme[1]

[1]UNAM. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán Campo 1, Av. 1° de mayo, Col. Sta. María las Torres Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740.

[2]IPN-Escuela Superior de Medicina. Sección de Estudios de Posgrado. Plan de San Luis y Díaz Mirón s/n, Col. Casco de Santo Tomas, Delegación Miguel Hidalgo, México, D.F., CP 11340.

[3] -Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Química Orgánica. Unidad Profesional Lázaro Cárdenas, Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomas, Delegación Miguel Hidalgo México, D.F., CP 11340.

hulmerg@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se describen diversos experimentos basados en el diseño racional de *reacciones multicomponentes* con el objetivo de preparar *nuevas estructuras moleculares* vía modificación a la reacción de Biginelli. Al utilizar estrategias como: *sustitución de un solo reactante* SSR* y *divergencia basada en condiciones* CBD* (*por sus siglas en inglés*) se logró la obtención de diversos *ligandos* de interés biológico, por ejemplo; la sustitución de la urea en la reacción de Biginelli por dos equivalentes de cianamida, generó los esqueletos de 2-cianoimino-3,4-dihidro-1*H*-pirimidina, 3,4-dihidropirimidin-2(1*H*)-ona y 5,6-dihidro-1,3,5-oxadiazina. Mientras que la doble reacción SSR consecutiva lograda por la inclusión del ácido de Meldrum condujo a la formación de dihidropirimidin-2,4(1*H*,3*H*)-diona. Las diversas estrategias propuestas fueron realizadas por un grupo de estudiantes de segundo año del laboratorio de química heterocíclica de la Licenciatura en Farmacia en la FESC-UNAM y fueron diseñadas para enseñar nuevas metodologías sintéticas y desarrollar habilidades para el diseño de experimentos *multicomponentes.*

Palabras clave: diversidad molecular, diseño racional de reacciones multicomponentes, reacción de Biginelli, dihidropirimidina, dihidropirimidona.

ABSTRACT

This study describes some experiments based on the rational design of *multicomponent reactions* in order to prepare new *molecular structures via* Biginelli´s reaction modification. Herein, we examined single reactant replacement (SSR) and conditions-based divergence (CBD) strategies along with the reactivity of cyanamide and Meldrum´s acid as building block surrogate of urea and β-ketoester to generate molecular frameworks with different appendage. The initial replacing of urea in the Biginelli reaction with two equivalents of cyanamide resulted in the formation of 2-cyanoimino-3,4-dihydro-1*H*-pyrimidine, 3,4-dihydropyrimidin-2(1*H*)-one and 5,6-dihydro-1,3,5-oxadiazine frameworks. Whereas consecutive SRR achieved by changing the β-ketoester with Meldrum´s acid afford dihydropyrimidine-2,4(1*H*,3*H*)-dione skeleton. The experiment, which is suitable for second-year undergraduate laboratory, is designed to teach not only novel synthetic methods but also to develop skills in designing experiments.

Key words: molecular diversity, rational design of multicomponent reactions, Biginelli reaction, dihydropyrimidine, dihydropyrimidone.

INTRODUCCIÓN

Los métodos sintéticos modernos como la *química combinatoria* (Tergos *et. al*., 2005) y las *reacciones multicomponentes* (Senderaos y Martin, 2009), figuran entre las estrategias más poderosas para generar grandes *bibliotecas moleculares*. Estos métodos modernos pueden generar en tiempos cortos, grupos de compuestos heterocíclicos estructuralmente complejos y molecularmente diversos (Biggs-Houck *et. al*., 2010; Dandapani y Marcaurelle, 2010). Por esta razón, los químicos medicinales y las compañías farmacéuticas aplican estas herramientas en áreas de investigación avanzada orientadas al desarrollo de nuevos *ligandos* moleculares para diversos *receptores farmacológicos* de interés terapéutico.

Debido a la importancia de la dihidropirimidina (DHPM) como *esqueleto heterocíclico privilegiado* (Costantino y Barlocco, 2006; Singh *et al*., 2011; Welsch *et al*., 2010), es que la reacción de tres componentes de Biginelli (B-3CR) ha merecido especial atención en la investigación de nuevos compuestos biológicamente activos (Fatima *et al*., 2012). Esta reacción de ciclo-condensación de tres componentes se basa en una mezcla de un β-cetoester, un arenocarbaldehído y una urea en un medio ácido (Figura 1a) y se ha constituido como uno de los métodos de elección para la construcción de esqueletos de DHPM **1**. Sin embargo, su falta de versatilidad para introducir diversos grupos en la posición C2 del esqueleto de la DHPM (Dallinger y Kappe, 2005), da como resultado del uso de urea de forma casi exclusiva como bloque constructor en esta posición, y por lo tanto constituye uno de sus principales inconvenientes en términos de generación de diversidad molecular.

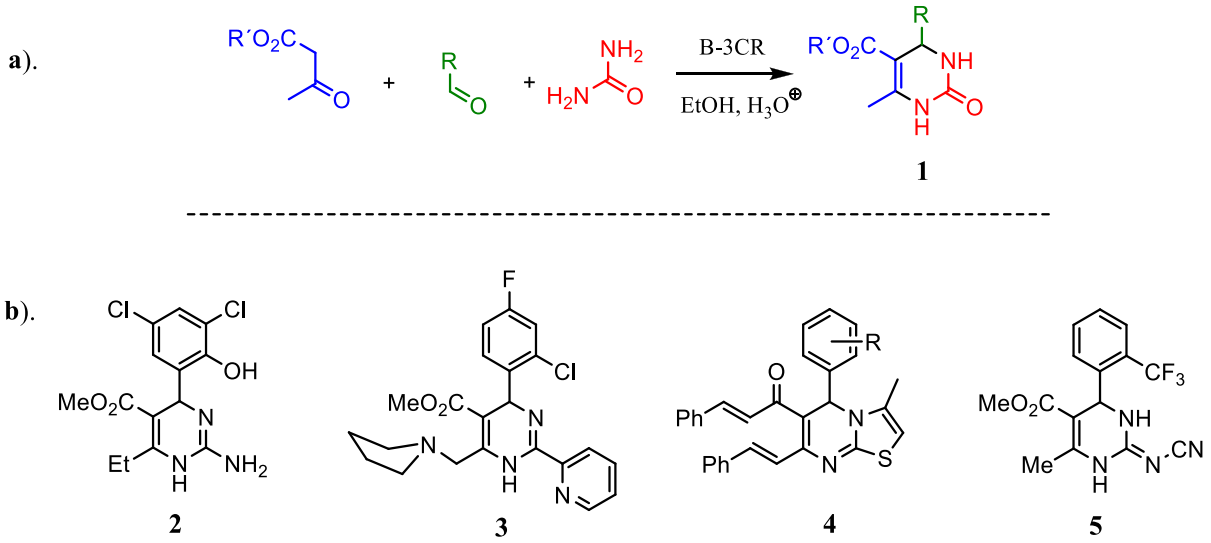


Figura 1. (a) *Bloques constructores clásicos usados en la B-3CR.* ***(b)*** *DHPMs de interés biológico preparadas mediante estrategias sintéticas alternas a la reacción de Biginelli*

En respuesta, se han desarrollado estrategias sintéticas alternas con capacidad de introducir diversidad de ligandos en esta posición, y así proveer nuevas moléculas con potencial actividad terapéutica. Las investigaciones recientes muestran que los compuestos que contienen el fragmento de DHPM, presentan importante actividad biológica como inhibidores selectivos de vías metabólicas bacterianas, por lo cual, se presentan como una alternativa interesante en el combate a la *resistencia bacteriana* observada en la mayoría de los antibióticos actuales. Por ejemplo, la molécula **2**, de la figura 1b, inhibe la enzima DHFR (Thomas *et al*. 2008). Los compuestos **3** y **4** de la misma figura, se postulan como agentes inhibidores del virión responsable de la hepatitis B (Bourne *et al*., 2008) y del HIV-RT (Fatima *et al*., 2012), respectivamente; mientras que la DHPM **5** (Figura 1b) bloquea los canales de potasio tipo K_v.

Las características superiores de los procesos multicomponentes garantizan la construcción de esqueletos moleculares estructuralmente diversos. Fundamentado en este concepto, hemos explorado la reacción de Biginelli empleando estrategias de diseño racional basados en reacciones multicomponentes tipo SSR y CBD (Orru *et al*. 2011); con el fin de establecer una reacción de cuatro componentes partir de una mezcla de arenocarbaldehído, β-cetoester y 2 equivalentes de cianamida para construir estructuras moleculares de 2-cianoimino-3,4-dihidro-1*H*-pirimidina **6**, 3,4-dihidropirimidin-2(1*H*)-ona **7**, 5,6-dihidro-1,3,5-oxadiazina **8** y dihidropirimidina-2,4(*1H*,3*H*)-diona **9** (Esquema 1) en ausencia de disolvente y exceso de ácido de Brønsted-Lowry o empleando un buffer de acetato.

Estas reacciones de cuatro componentes, fueron diseñadas para estudiantes que cursan el laboratorio de química orgánica heterocíclica en la licenciatura en farmacia en la FES-UNAM, contribuyen a la expansión y aplicación de la reacción de Biginelli en la obtención de nuevos esqueletos moleculares de DHPM. De igual modo, representan experimentos pedagógicos interesantes para introducir los conceptos de diversidad estructural basada en la generación de ligandos farmacológicos y estructuras moleculares privilegiadas, vinculadas al descubrimiento de nuevos fármacos.

METODOLOGÍA

Esta actividad se trabajó en una sesión especial del laboratorio de Química Heterocíclica, que tradicionalmente se enseña bajo el esquema de síntesis orientada a objetivos. Los estudiantes conformaron cinco equipos integrados por 3 miembros. Las reacciones muticomponentes exploradas se promovieron inicialmente usando 5 mmol de reactivo (arenocarbaldehído, β-cetoester y 2 equivalente de cianamida). Es conveniente comentar que para el semestre 2016-I se buscará trabajar con la relación 1-2 mmol de sustrato. Los compuestos **6** y **8** se prepararon mediante la adecuación correspondiente de la reacción reportada por Ríos *et al.* (2008). A su vez, los compuestos **7** y **9**, se obtuvieron siguiendo el mismo método anterior, teniendo como variante la incorporación del ácido fórmico (Brønsted-Lowry) como activante y medio de reacción.

Para la identificación y determinación estructural de los compuestos obtenidos, se obtuvieron los espectros de IR y RMN de ^{1}H y ^{13}C de los productos antes de concluir el periodo semestral. Estos fueron presentados, discutidos y analizados junto con el profesor para identificar el tipo de compuesto sintetizado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dentro del contexto de las estrategias multicomponentes tipo SSR y CBD se abordó la preparación de cuatro productos "tipo Biginelli" **6-9,** tomando en cuenta las posibles rutas que se muestran en el Esquema 1. Con el propósito de delimitar el espacio químico molecular de interés, los estudiantes tuvieron información del número y naturaleza química de los probables reactantes y ácidos de Brønsted-Lowry (HCl y HCO_2H) involucrados en todos los casos. Sin embargo, no tuvieron conocimiento de la secuencia de sustitución de los reactivos, así como las condiciones particulares de reacción que conducen a la formación de cada uno de los esqueletos moleculares deseados. Al margen de estos planteamientos, a cada equipo se le permitió escoger uno de los cuatro compuestos para que procedieran a su síntesis. Una vez seleccionado el compuesto objetivo para cada uno de los equipos, los integrantes analizaron, discutieron, planearon y propusieron (con la orientación del profesor) posibles estrategias de síntesis, incluyendo la propuesta mecanística, teóricamente plausible bajo las condiciones de reacción postuladas. Finalmente, las propuestas viables fueron aceptadas, presentadas y discutidas en grupo.

En un principio, todas las propuestas sintéticas planteadas en la figura 2 parecían demasiadas demandantes y desconcertantes para la generalidad de los equipos. La razón era simple: los conocimientos básicos de reactividad química basadas en estructura, la comprensión de concepto de inter-conversión de grupos funcionales, así como la apropiada identificación de las especies, átomos o centros nucleofílicos o electrofílicos, además de su comportamiento químico frente a especies ácidas no eran completamente entendibles. También, fue evidente la falta de mayores conocimientos teóricos que facilitaran al alumno el entendimiento y la apropiada predicción de las reacciones de ciclación. Por lo tanto, con el fin de subsanar estos inconvenientes fue necesario que los alumnos retroalimentaran sus conocimientos sobre los conceptos básicos de reactividad, las reglas de ciclación de Baldwin, además de los métodos y mecanismos de reacción.

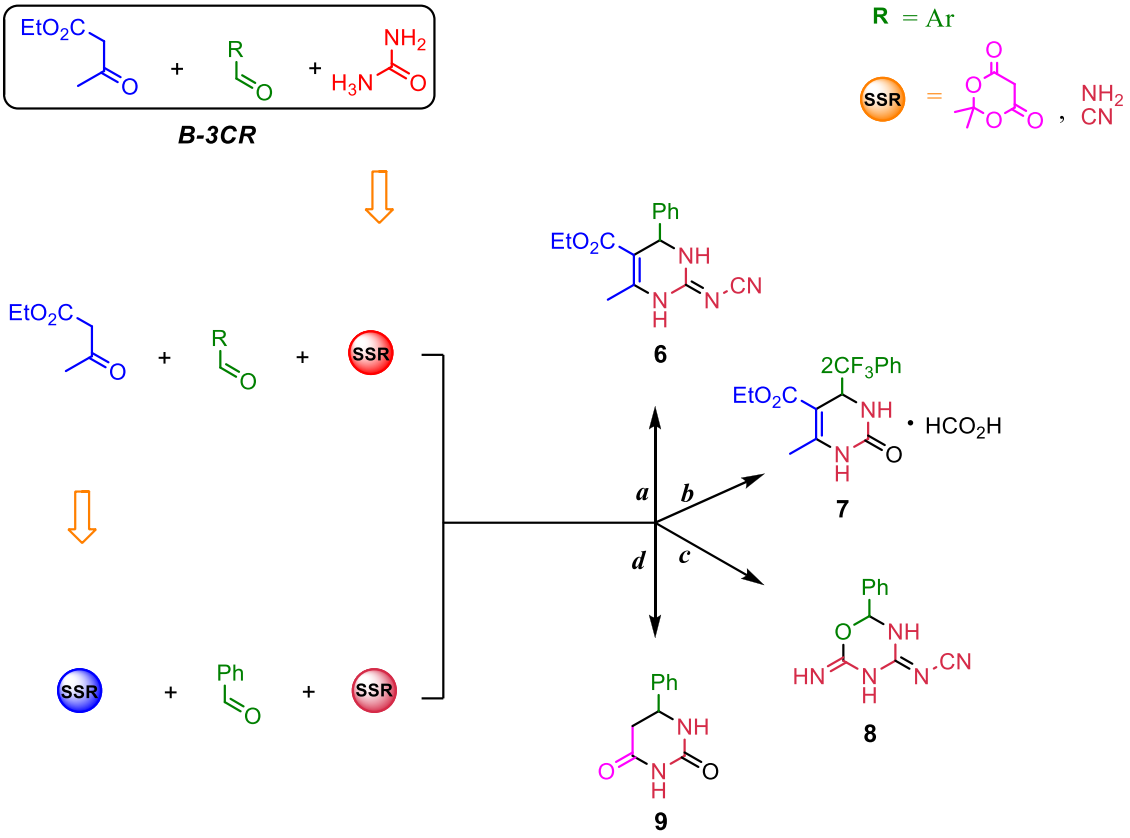
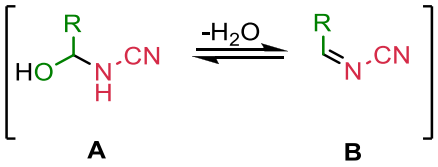


Figura 2. *Preparación de las moléculas* ***6-9*** *empleando estrategias multicomponentes y de sustitución sucesiva de uno y dos reactantes.*

Fue sorprendente que después de las aclaraciones y precisiones correspondientes, cuatro de los cinco equipos postularon la formación *in situ* de los intermediarios **A** y **B**, como resultado de una reacción de adición nucleofílica de la cianamida (empleada como sustituto de la urea) al carbonilo del arenocarbaldehído en un medio ácido. La postulación de estas especies en equilibrio, de acuerdo a los argumentos presentados, obedece al mecanismo de reacción aceptado para la B-3CR. Este planteamiento, en principio fue clave para establecer las condiciones de reacción, naturaleza de sustratos de reemplazo y estequiometrias de los reactivos que finalmente permitieran sintetizar los productos objetivos **6-9**.



Como resultado de estos razonamientos químicos, dos de los equipos mostraron una capacidad pocas veces vista, al establecer que para la síntesis de los compuestos **6** y **8** era mejor evitar condiciones fuertemente ácidas, que favorecieran las reacciones de hidratación de la cianamida. Mientras que para la obtención de los esqueletos **7** y **9**, concluyeron que el medio fuertemente ácido era una condición necesaria. Como resultado de estos planteamientos y condicionantes químicos previstos los alumnos previeron dos condiciones de reacción importantes: *i*) un medio regulado (Buffer de acetato, condiciones ***a*** y ***c***); *ii*) un medio ácido (ácido orgánico de Brønsted-Lowry, condiciones ***b*** y ***d***). Siguiendo esta dinámica, los compuestos **6-9** fueron sintetizados con rendimientos moderados (30-50%) en una sola sesión de laboratorio, como resultado de que durante los procesos de aislamiento y purificación de los correspondientes productos no se requirieron métodos elaborados y complejos. Sin embargo, para el análisis y asignación de los espectros de IR y RMN fue necesario programar una siguiente sesión.

Finalmente, es importante comentar que como resultado de este esquema de trabajo orientado a la integración de conocimientos y habilidades adquiridas en el laboratorio, algunos estudiantes presentaron algunas propuestas modificadas de reacciones multicomponentes viables y simples para la construcción de estructuras complejas de interés biológico, que solo podrían ser accesibles con dificultad mediante otras estrategias sintéticas.

CONCLUSIONES

La preparación de distintas estructuras para producir diversos *ligandos de interés farmacológico* vía métodos de diseño racional de reacciones multicomponentes, resultó ser intelectualmente aún más demandante en comparación con los experimentos exploratorios experimentales tradicionales, debido a la necesidad del alumno de comprender y manejar variables de reacción múltiple, además de analizar una variedad de tendencias de reacción predecibles para la toma correcta de decisiones. Este esquema de trabajo permitió a los alumnos establecer el conjunto de variables de reacción apropiadas para explorar un espacio químico molecular reducido y sintetizar nuevas estructuras con distintos patrones de sustitución. Un aspecto pedagógico adicional fue la oportunidad y el reto de desarrollar habilidades interpretativas de espectros de IR y RMN para proponer la estructura de los compuesto sintetizados.

REFERENCIAS

Biggs-Houck J., Younai A., Shaw J. T. (2010). Recent advances in multicomponent reactions for diversity-oriented synthesis. *Curr Opin Chem Biol*., 14: 371-382.

Bourne C., Lee S., Venkataiah B., Lee A., Korba B. Finn M. G., Zlotnick A. (2008). Small-Molecule Effectors of Hepatitis B Virus Capsid Assembly Give Insight into Virus Life Cycle. *Journal of Virol*, 82: 10262–10270.

Costantino L., Barlocco D. (2006). Privileged structures as leads in medicinal chemistry. *Curr Med Chem.*, 13: 65-85.

Dallinger D., Kappe O. (2005). Creating chemical diversity space by scaffold decoration of dihydropyrimidines. *Pure Appl. Chem*., 77: 155–161.

Dandapani S., Marcaurelle L. A. Current strategies for diversity-oriented synthesis. *Curr. Opin Chem Biol.,* 14: 362-370.

Fatima S., Sharma A., Saxena R., Tripathi R., Shukla S. K., Pandey S. K., Tripathi R., Tripathi R. P. (2012). One pot efficient diversity oriented synthesis of polyfunctional styryl thiazolopyrimidines and their bio-evaluation as antimalarial and anti-HIV. *Eur J Med Chem*, 55: 195-204

Fergus S., Bender A., Spring D. R. (2005). Assessment of structural diversity in combinatorial synthesis. *Curr Opin Chem Biol*., 9: 304-309.

Orru R. V. A., Scheffelaar R., Ruijter E. (2011). Multicomponent reaction design in the quest for molecular complexity and diversity. *Angew. Chem. Int. Ed.,* 50: 6234-6246.

Ríos G. H., Zamora O. D. P., Mota E. J., Pastén M. A., Valencia-Hernández I., Correa-Basurto J., Delgado F. (2008). Cyanamide: A convenient building block to synthesize 4-aryl-2-cyanoimino-3,4-dihydro-1H-pyrimidine via a multicomponent reaction. *Tetrahedron*, 64: 3372-3380.

Singh S., Schober A., Gebinoga M., Groß G. A. (2011). Convenient method for synthesis of thiazolo[3,2-a]pyrimidine derivatives in a one-pot procedure. *Tetrahedron Lett*. 52: 3814-3817.

Sunderhaus J. D., Martin S. F. (2009). Applications of multicomponent reactions to the synthesis of diverse heterocyclic scaffolds. *Chem Eur J*., 15: 1300-1308.

Thomas G. L., Spandl R.J., Glansdorp F.G., Welch M., Bender A., Cockfield, Lindsay J. A , Bryant C , Brown D F J , Loiseleur O. (2008).Anti-MRSA agent discovery using diversity-oriented synthesis. Angew Chem Int Ed., 47: 2808-2812.

Welsch M. E., Snyder S. A., Stockwell B. R. (2010). Privileged scaffolds for library design and drug discovery. *Curr Opin Chem Biol*., 14: 347-361.

Entornos familiares para la evaluación en química

Ramírez Angulo Javier[1,2], Bandala Solano Yamir[2], Portilla Pineda Margarita[1], González Cortés María del Carmen[1], Catillo Reyna Josefina[2], Barragán Rodríguez Efraín[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas.
Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, México, D.F. CP 02200.

[2]ITESM-CEM, Departamento de Biotecnología e Ingeniería Química.
Carretera a Lago de Guadalupe Km 3.5, Atizapán de Zaragoza,
Estado de México, CP 52926.

Ramírezangulojavier@gmail.com

Fecha de aceptación: 11 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Tradicionalmente, la evaluación en las materias químicas dentro de las carreras profesionales es una extensión de los ejercicios realizados en clase, situación que hace que los alumnos desconozcan la aplicabilidad de los conocimientos adquiridos. En este sentido y con la finalidad de cambiar este panorama, se propusieron una serie de evaluaciones a partir de hechos o circunstancias que son familiares para el alumno las cuales le permitan aplicar los conocimientos adquiridos durante ciertos cursos de química. De esta forma, en este trabajo se presentan dos ejemplos de evaluaciones exitosas aplicadas en química analítica y en química de productos a partir de un hecho musical y de un hecho histórico. Tal propuesta de evaluación se está aplicando en otras materias químicas con resultados favorables.

Palabras clave: evaluación, química, música, historia, familiaridad.

ABSTRACT

Traditionally, evaluation in chemistry courses is an extension of the exercises in class, situation that difficult the understanding of the applicability of the acquired knowledge in the students. In this regard and in order to change this situation, we propose a series of evaluations from events that are familiar to the student which will allow applying their knowledge in chemistry. Thus, in this work we present two examples of successful evaluations applied in analytical chemistry and products chemistry using musical and historical facts. Such evaluation proposal is being implemented in other chemical courses with favorable results.

Key words: evaluation, chemistry, music, history, familiarity.

INTRODUCCIÓN

La mayoría de las definiciones coinciden en que la evaluación del aprendizaje se basa en el recoger información para la emisión de un juicio valorativo, sin embargo, se ha perdido la comprensión de la extensión de tal concepto ya que se ha hecho popular la idea de que el proceso de evaluar es otorgar una calificación a través de la aplicación de un examen (González, 2001).

La popularidad de los exámenes es consecuencia en parte porque éstos garantizan la equidad (todos los alumnos son medidos de la misma manera), estos son una buena forma de obtener información en un periodo corto de tiempo, además, es quizá uno de los métodos que el alumno toma realmente con seriedad. Sin embargo, la rapidez, la comodidad y la economía que proporcionan los exámenes han dejado de lado los aspectos fundamentales que debe tener toda evaluación:

- Debe tener un carácter científico: los datos obtenidos del instrumento de evaluación deben ser utilizados de forma adecuada para facilitar la emisión de juicios de valor y la toma de decisiones.
- Debe ser formativa: toda información que se obtenga de la evaluación debe ser orientada hacia la mejora.
- Debe ser sumativa: es decir, se debe sumar la información para mejorar y comprobar la información de acuerdo con los intereses y necesidades de los beneficiarios.
- Debe ser comprensiva: tomar en cuenta los datos procedentes de la evaluación y del proceso para seleccionar aquello que sea más útil
- Debe permitir valorar la evaluación para asegurar la calidad (Rotger, 1992)

De este modo, han surgido diversas técnicas de evaluación alternativas al examen convencional que permiten cumplir con citados aspectos; de entre ellas, destacan la técnica del *interrogatorio*, de *observación*, de *solicitud de productos* y de *resolución de problemas*. Particularmente, la técnica de resolución de problemas permite evaluar los conocimientos y habilidades que ha adquirido el alumno tanto en el orden conceptual como procedimental, por lo que es una alternativa interesante para realizar evaluaciones dentro del área química. Desafortunadamente, varios de los problemas que se plantean por la citada área involucran situaciones específicas de química, es decir, se sitúan escenarios dentro de un contexto delimitado por lo que la mayoría de los estudiantes no relacionan el conocimiento adquirido con el resto de las materias, con su entorno o bien con situaciones de la vida cotidiana.

Ante esta problemática, nuestro grupo ha desarrollado una estrategia basada en las bondades de la técnica de resolución de problemas pero que favorece que los alumnos tengan un panorama más amplio sobre la materia a través del razonamiento y la correlación: por ejemplo utilizar hechos familiares para los alumnos. En este trabajo se presenta a manera de ejemplo una situación musical para la materia de química analítica así como una situación histórica elaborada para el curso de química de productos, las mismas que se mencionan a continuación.

METODOLOGÍA

Se realizó una búsqueda en internet de aquellos escenarios que fuesen de interés para los jóvenes (música, deportes, tecnología, cultura, etc.) sin que estos se enmarcaran dentro de problemáticas específicas para áreas químicas. En una primera aproximación, se seleccionó como entorno la muerte de la cantante Amy Winehouse para evaluar la comprensión de los conceptos básicos de química analítica (Hui, 2011; Topping, 2013). Así, previo a la evaluación, se ambientó el aula con música de citada cantante y se realizaron varias preguntas generales para establecer el grado de conocimiento de la situación por parte de los alumnos. Posteriormente, se proyectó un pequeño reportaje en video acerca del fallecimiento de Amy Winehouse para adentrar al alumno en el problema y así plantear la evaluación centrada en un reportaje. Los resultados obtenidos de este procedimiento fueron comparados con aquellos recabados de un grupo de alumnos evaluados con un examen tradicional.

La materia en ambos casos fue impartida por el mismo Profesor abarcando los mismos temas, a alumnos del mismo nivel académico, de las mismas carreras profesionales y de la misma Institución.

Un procedimiento similar al anterior fue desarrollado para el curso de química de productos pero en este caso utilizando apoyos históricos relacionados con la guerra desencadenada entre Israel con Siria y Egipto (Eastman Chemical Company, 1995; Viana, 2013) pero en este caso la evaluación fue final, es decir, que incluyo todos los temas expuestos durante el mencionado curso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para hacer más sencillo el análisis comparativo, los resultados de la evaluación fueron divididos en 4 grupos: reprobatoria (calificación menor a 60), con calificación entre 60-79, con calificación entre 80-89 y aquellos con calificación entre 90-100.

La tabla 1 recoge los datos obtenidos del examen tradicional, mientras que la tabla 2 recopila aquellos resultados de la metodología descrita anteriormente.

Tabla 1. *Resultados obtenidos en el examen tradicional.*

Grupo	%
Reprobatorio	**20.0**
60-79	**22.5**
80-89	**45.0**
90-100	**12.5**

Tabla 2. *Resultados logrados en el escenario planteado.*

Grupo	%
Reprobatorio	**14.3**
60-79	**14.3**
80-89	**28.6**
90-100	**42.9**

En un primer análisis, se observa una reducción en el porcentaje de alumnos con calificación reprobatoria (de 20.0 a 14.3%), sin embargo, la tendencia a destacar es que con el uso de la actividad propuesta como técnica de evaluación, hubo un mayor porcentaje de alumnos que lograron mejores calificaciones. Así por ejemplo, mientras que con el examen tradicional la mayoría de los alumnos alcanzaban calificaciones entre 80 y 90 (45%, Tabla 1); con el escenario planteado, el grueso de los alumnos lograron calificaciones de entre 90 y 100 (42.9%, Tabla 2). Estos resultados hacen suponer que el aprendizaje, la retención y la aplicación de conocimientos por parte de los alumnos son mayores si se emplean evaluaciones que involucran situaciones que les son familiares. Con base en los resultados, se piensa que el incremento en calificaciones es debido a que la técnica favorece el razonamiento por correlación en lugar de fomentar la memorización –y por consecuencia un probable olvido– como ocurre en un examen convencional.

Para apoyar estas aseveraciones, se extendió el ejercicio hasta una evaluación final, solamente para la materia de química de productos. Para este caso, se utilizó un procedimiento similar al descrito con anterioridad solo que la situación giró alrededor del conflicto bélico entre Israel contra Siria y Egipto. Las tablas 3 y 4 recopilan los datos resultantes.

Tabla 3. *Resultados obtenidos por el examen convencional.*

Grupo	%
Reprobatorio	**28.6**
60-79	**21.4**
80-89	**39.3**
90-100	**10.7**

Tabla 4. *Resultados alcanzados en el escenario preparado.*

Grupo	%
Reprobatorio	**10.5**
60-79	**10.5**
80-89	**42.2**
90-100	**36.8**

En similitud con los resultados y tendencias recabadas en las tablas 1 y 2 para una evaluación parcial, las tablas 3 y 4 confirman que el empleo de contextos conocidos tiene efectos favorables en los resultados, al parecer sin importar el tipo o el número de tópicos abarcados. Como se puede inferir de la tabla 3, el 50% de los alumnos obtuvo una calificación menor a 80 y de este porcentaje, el 28.6% son estudiantes con calificación reprobatoria. Aplicando la metodología propuesta, el índice de reprobación se redujo a más de la mitad (28.6%, tabla 3 *vs* 10.5%, tabla 4) además de que se logró que se triplicara el porcentaje de alumnos con calificaciones dentro del rango de 90-100 de calificación.

A pesar de que los resultados son alentadores, se desconoce aún si los conocimientos adquiridos aplicando esta estrategia son retenidos por más tiempo respecto a aquellos alcanzados con un examen convencional, por lo que se propone realizar un seguimiento para tener una mayor certeza sobre un aprendizaje real como consecuencia del uso de la técnica aquí presentada.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados descritos con anterioridad, se presume que la técnica de evaluación utilizando situaciones conocidas por los alumnos favorece el aprendizaje de las materias del área química, en este caso, la química analítica y la química experimental. Estos resultados han motivado que se plantee el extender el uso de la técnica aquí utilizada a otras materias relacionadas al área química, mientras que en otra vertiente, se proyecta llevar a cabo el ejercicio en una misma materia pero involucrando distintos profesores y grupos, los cuales serán evaluados con la misma actividad. Los citados estudios se encuentran en proceso y/o en planeación.

REFERENCIAS

Eastman Chemical Company (1995). Chemicals from coal facility. American Chemical Society. Recuperado de http://www.acs.org/content/dam/acsorg/education/whatischemistry/landmarks/chemicalsfromcoal/acetyl-chemicals-from-coal-gasification-historical-resource.pdf

González P. M. (2001). La *evaluación del aprendizaje: tendencias y reflexión crítica.* Revista Cubana Educ. Med. Super. 15: 85–96.

Hui S. (2011). Amy Winehouse´s autopsy: Coroner says singer died from too much alcohol. Hunffington Post [en línea]. Recuperado de http://www.huffingtonpost.com/2011/10/26/amy-winehouse-dead-singer-alcohol_n_1032344.html

Rotger A. B. (1992). Evaluación Formativa. Editorial Cincel.

Topping A. (2013). Amy Winehouse died of alcohol poisoning, second inquest confirms. The guardian [en línea]. Recuperado de http://www.theguardian.com/music/2013/jan/08/amy-winehouse-alcohol-poisoning-inquest

Viana I. (2013). Yom Kippur, la última gran guerra entre Israel y sus vecinos árabes. ABC.es [en línea]. Recuperado de http://www.abc.es/archivo/20131006/abci-guerra-kippur-201310042005.html

Enseñanza de conceptos nanotecnológicos a partir de síntesis de aerogeles de carbono, una propuesta desde la alfabetización científica y tecnológica

Torres Romero Lady Johana, Ariza Traslaviña Leidy Bibiana, Blanco Martínez Diego Alexander

Universidad Pedagógica Nacional, Departamento de Química.
Calle 72 No. 11 - 86, Bogotá, Colombia.

Leidyto_4@hotmail.com

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se implementa la propuesta de alfabetización científica y tecnológica fundamentada en el enfoque Ciencia, Tecnología, Sociedad y Ambiente (CTSA), a partir de la cual se evalúa la progresión en las dimensiones de la Alfabetización Científica y Tecnológica (ACT) al abordar situaciones enmarcadas en la aplicación de conceptos nanotecnológicos y su incidencia en las problemáticas actuales, en un grupo de estudiantes de Ciclo V del Colegio Rural Douglas Brown. Las actividades de la propuesta se plantearon desde un enfoque CTSA, partiendo de las etapas involucradas en la síntesis de aerogeles de carbono, las cuales involucraron preguntas orientadoras generadas a partir de lecturas de diferentes temáticas, salidas de campo, laboratorio y juego de roles. Mediante la intervención educativa se logró que los estudiantes involucraran un lenguaje científico avanzado. Los resultados fueron satisfactorios evidenciando avances en los niveles iníciales de las dimensiones práctica, cívica y cultural de la ACT. Siendo lo más relevante el gran interés de los estudiantes por el aprendizaje de la química.

Palabras clave: nanotecnología, ACT (Alfabetización Científica y tecnológica), CTSA (Ciencia, tecnología, sociedad y ambiente), aerogeles de carbono.

ABSTRACT

The proposed scientific and technological literacy based on the approach Science, Technology, Society and Environment (STS-E), from which the progression is evaluated in the dimensions of Scientific Literacy and Technology (LST). Are evaluated taking into account the situations covered by the application of nanotechnology concepts and their impact on current problems in a group of students of cycle V of the Douglas Brown rural school. The activities of the proposal arose taking into account the STS-E bases on the stages involved in the synthesis of carbon aerogels which involved guiding questions, generated from different thematic readings, field trip, laboratories and role plays. Through this educational intervention, students achieved an advanced scientific language; the results were satisfactory thanks to the advances on the first levels of the practical, civic and cultural dimensions of the LST. The most relevant of this proposal was the interest of the students on learning chemistry.

Key words: nanotechnology, LST (scientific and technological literacy), STCE (Science, technology, society and environment), carbon aerogels.

INTRODUCCIÓN

¿Por qué enseñar Química desde la nanociencia y la nanotecnología? En Colombia existen diversidad de trabajos que giran en torno a la divulgación de la nanociencia y la nanotecnología y cada día estos términos son más frecuentes en programas de educación superior, cada vez aumenta el número de universidades, instituciones y grupos de investigación que se preocupan por ofrecer entre sus programas este tipo de temáticas, pero estas no son usuales en la enseñanza secundaria.

A la hora de implementar un programa en el cual se enseñe ciencias desde la nanociencia se deben tener en cuenta diferentes aspectos para su implementación como por ejemplo: *¿qué conceptos y que contenidos se deben enseñar? ¿Cómo vincular situaciones de la cotidianidad para integrar el conocimiento? ¿Qué desafíos éticos nos plantean la nanociencia y la nanotecnología? ¿Cuál será el medio más adecuado para trasladar esta temática al aula? ¿Cómo conseguir a partir de la nanociencia el involucramiento de los estudiantes en los necesarios debates sobre ciencia y tecnología? ¿Qué instrumentos se deben implementar? ¿Qué recursos se deben emplear para aproximar al estudiante al lenguaje científico implicado? ¿Cómo motivar al estudiante al aprendizaje a través de este campo de estudio?* Pensar en la nanociencia y la nanotecnología como medio para propiciar la enseñanza de las ciencias es una opción apropiada para el desarrollo del conocimiento científico y tecnológico pese a las diferentes posiciones desfavorables que se puedan generar al respecto, entre las ventajas que se pueden encontrar radica su naturaleza multidisciplinar, su juventud como campo de conocimiento, su presencia en la vida cotidiana a través de múltiples aplicaciones, generalmente sin conocimiento por parte de los estudiantes, su potencialidad para modificar la realidad económica, social y cultural, sus derivaciones éticas, entre otras.

Los avances en la investigación a nanoescala plantean un gran reto a las comunidades de educadores y comunicadores, en tanto deberán crear nuevos métodos y materiales educativos que transmitan el trabajo científico y tecnológico en este campo, esto incluye la adquisición de un vocabulario de términos relacionados con el nanomundo, y el acercamiento a un tema científico que se vuelve parte importante de nuestra vida diaria; de manera que la nanociencia y la nanotecnología deberían abordarse desde los programas escolares, hasta los sistemas de educación informal y los medios de comunicación. (Sánchez y Tagüeña, 2011).

La nanotecnología constituye una temática que admite ser estudiada con un enfoque como el CTS. No es posible dejar escapar del aula la gran enseñanza que representa poner en debate el propio objeto de aprendizaje, buscando el cuestionamiento en todos los aspectos mencionados con los cuales inherentemente está vinculado el conocimiento científico. (Amy y Latronica, 2012).

Teniendo en cuenta lo anterior el objetivo principal de este trabajo consistió en evaluar la incidencia de la implementación de una propuesta de alfabetización científica y tecnológica, relacionada con la síntesis y aplicación de aerogeles de carbono, en términos de los niveles alcanzados por los estudiantes de grado décimo del Colegio Douglas Brown en las dimensiones de la ACT.

METODOLOGÍA

La estructuración de la propuesta de Alfabetización Científica y Tecnológica (ACT) se realizó mediante el modelo de investigación-acción propuesto por Elliot (1993), citado en (Bisquerra, 2009) a partir del cual se definieron dos ciclos estructurados en cuatro fases: identificación, planificación, acción y reflexión.

Ciclo 1.

Identificación:

Corresponde a la definición del problema de investigación, revisión de antecedentes relacionados con investigaciones sobre alfabetización científica y tecnológica así como el enfoque Ciencia, Tecnología, Sociedad y Ambiente (CTSA) y la síntesis de aerogeles de carbono.

Planificación:

Se seleccionó la población para el trabajo investigativo, se diseñaron los instrumentos para la recolección de información institucional PEI, malla curricular y proyectos transversales, caracterización de los estudiantes mediante el (COCTS) tomado de Manassero y Vásquez (2001), los conocimientos generales de algunas temáticas en química y finalmente en esta etapa se realizó la construcción del protocolo para la preparación de aerogeles de carbono basados en el método propuesto por Pekalá (1989) citado en Fairen (2006).

Acción:

Se efectuó la aplicación de los instrumentos que permitieron la caracterización de la población y la síntesis de los aerogeles de carbono que se emplearon en la propuesta de alfabetización científica y tecnológica.

Reflexión:

Se realizó la análisis de los resultados obtenidos de la caracterización institucional, estudiantil y la síntesis de los aerogeles de carbono, mediante el uso de una matriz DOFA (Debilidades, Oportunidades, Fortalezas y Amenazas) a partir de los resultados se establecen los lineamientos de la propuesta de alfabetización científica y tecnológica, así mismo se establecen las temáticas previas en química que intervienen en la síntesis de los aerogeles y se analizan los resultados obtenidos del instrumento de ideas previas, para el cual se diseña una rúbrica de evaluación, dichos resultados se utilizaron para el diseño y construcción de esta propuesta.

Ciclo 2

Planificación:

Se definió la secuencia de actividades de la propuesta de alfabetización científica y tecnológica, las cuales se plasman en la cartilla “Aerogeles de carbono” y en la cual se tuvieron en cuenta las etapas de síntesis de un aerogel de carbono para realizar la correspondiente conceptualización teórica con los contenidos correspondientes divididos en temas y subtemas.

Acción:

Esta etapa comprende toda la intervención didáctica en la cual se desarrollan las actividades de la propuesta de alfabetización científica y tecnológica como se indica en la tabla 1, empleando como recurso la cartilla que se compone de lecturas, guías de trabajo, práctica de laboratorio y descripción de un juego de roles, estas actividades le permiten a los estudiantes aproximarse conceptualmente al proceso de la síntesis de aerogeles, sus propiedades y aplicación.

Además la contribución en la alfabetización de los estudiantes en cuanto a los aspectos prácticos, cívicos y culturales planteados por Shen (1978).

Durante la aplicación se tuvo en cuenta como instrumento para la recolección de información y reflexión sobre la práctica educativa el diario de campo.

Reflexión:

Esta etapa comprende la sistematización y análisis de la información recolectada durante la aplicación de la propuesta, se realiza mediante los criterios construidos a partir de los conceptos sobre alfabetización práctica, cívica y cultural.

De acuerdo con las dimensiones de la alfabetización científica y tecnológica, se establecen niveles alto, medio y bajo como se observa en la tabla 2, aspectos con los cuales se realiza el análisis considerando las actividades (A3, A8, A11y A12) por ser estas en las cuales se cuenta con intervenciones específicas de los estudiantes; de esta manera se generan las conclusiones y recomendaciones al respecto.

Tabla 1. *Desarrollo de las actividades del PACT.*

Nº	Actividades de Intervención	Tiempo (min)
A1	Caracterización de la zona y de estudiantes	90
A2	Prueba de actitud hacia las ciencias y prueba de ideas previas	90
A3	Introducción al mundo nano. Relaciones CTSA	180
A4	Exposiciones Glosario Nano científico	90
A5	La síntesis de un Aerogel (Gelación y curado)	90
A6	La síntesis de un Aerogel (Gelación y curado)	90
A7	La síntesis de un Aerogel (El secado y la Carbonización).Las aplicaciones y propiedades de un aerogel.	90
A8	Importancia del recurso hídrico y las relaciones CTSA desde la PTAR EL SALITRE	120
A9	La adsorción como una aplicación de los Aerogeles de carbono.	90
A10	Salida al Jardín Botánico	120
A11	Laboratorio (Materiales adsorbentes en la mitigación del impacto ambiental del colorante Índigo Carmín)	120
A12	Tomar decisiones desde mi rol alrededor de la problemática de los colorantes	90
Total intensidad en minutos.		1.260

Tabla 2. *Criterios establecidos para identificar los niveles en las dimensiones de la alfabetización científica y tecnológica.*

Nivel	Práctico	Cívico	Cultural
Bajo	Identifica las situaciones que afectan su vida cotidiana.	Reconoce situaciones que generan un impacto en la sociedad pero no involucran el conocimiento científico y tecnológico.	Describe situaciones pero no genera reflexiones frente a ellas.
Medio	Reconoce situaciones en las que intervienen conocimientos científicos y tecnológicos, así como la población involucrada.	Explica el impacto en la sociedad de determinadas situaciones que involucran procesos científicos y tecnológicos.	Formula explicaciones y reflexiones frente a diversas situaciones, pero no establece relaciones entre la ciencia y la tecnología.
Alto	Identifica las situaciones que involucran conocimientos científicos y tecnológicos y la población involucrada, así mismo comprende cómo afecta su vida cotidiana.	Analiza el impacto de situaciones determinadas sobre la sociedad, emplea el conocimiento científico para proponer soluciones y tomar de decisiones.	Construye reflexiones y toma decisiones desde una postura crítica frente a diversas situaciones, teniendo en cuenta que es la ciencia y la tecnología, como se relacionan y su incidencia en la sociedad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

COCTS: El instrumento utilizado para determinar las actitudes relacionadas con la ciencia, la tecnología y la sociedad (COCTS) tomado y analizado según Manassero y Vásquez (2001). Los ítems evaluados son los siguientes: que es la ciencia (10111), que es la tecnología (10211), influencia de la ciencia en la tecnología (10412) y la influencia de la tecnología en la ciencia (10413), para los cuales los autores asignan diferentes tipos de posibles respuestas clasificadas en adecuadas, plausibles e ingenuas de acuerdo con las respuestas de los estudiantes se halló el índice global de actitud, mediante el tratamiento estadístico como lo mencionan los autores. En la figura 1, se muestran los resultados obtenidos para cada cuestión evaluada en los estudiantes de grado décimo del colegio Douglas Brown.

El análisis se realiza como lo indica Manassero y Vásquez (2001) y quienes mencionan que el índice de actitud global se puede encontrar entre -1 y 1, en donde entre más cercano este el valor a -1, menos favorable será el índice de actitud y cuando el valor se acerque más a 1, el índice de actitud global será más favorable hacia las relaciones entre la ciencia, la tecnología y la sociedad. Como se muestran en el gráfico 6 los estudiantes de grado décimo del Colegio Douglas Brown, poseen dos de las 4 cuestiones con índices mayores de cero, lo que indica que su actitud es favorable hacia la definición de ciencia y la influencia de la tecnología en la ciencia, sin embargo con valores negativos se encuentra las cuestiones relacionadas con la definición de tecnología y la influencia de la ciencia en la tecnología lo que quiere decir que en sus respuestas los estudiantes definen la tecnología con las frases de la categoría ingenuas que se relacionan más con la concepción de técnica.

Caracterización de las ideas previas: Al iniciar la propuesta se evalúan conceptos fundamentales en química, necesarios para llevar a cabo esta propuesta mediante el instrumento planteado el cual abarco

temáticas tales como mezclas y soluciones, propiedades de la materia y nomenclatura de compuestos inorgánicos.

Se analiza teniendo en cuenta una rúbrica en la cual se describen niveles altos, medios y bajos con respecto a cada uno de los ítems.

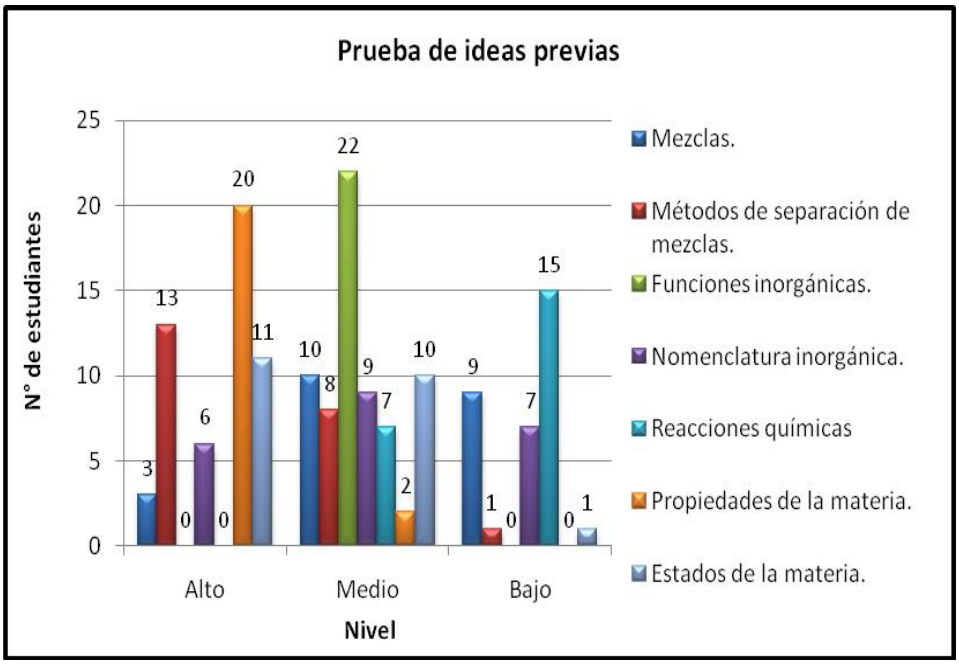


Figura 1. *Índice actitudinal global para el COCTS.*

De acuerdo con la rúbrica se realizó el análisis de la prueba, distribuyendo los resultados por niveles, como se muestra en la figura 2.

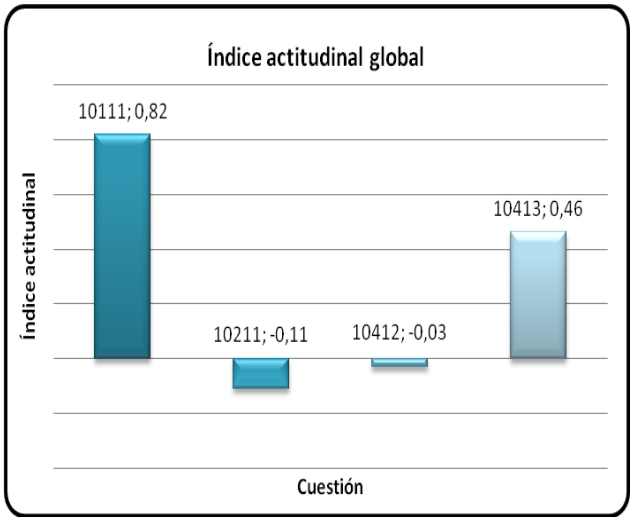


Figura 2. *Resultados por niveles para instrumento de conocimientos generales en química.*

Como se observa en la figura 2, el tema en el cual la mayoría de los estudiantes presentan nivel bajo es reacciones químicas con un (68%), las respuestas que colocaron en su mayoría no tenían en cuenta

leyes ponderales, ni las implicaciones de la energía en una reacción química, mencionaban únicamente que era la unión de compuestos, esto puede ser un obstáculo en el momento de la aplicación de la propuesta debido a que la síntesis del aerogel involucra necesariamente reacciones químicas lo cual puede no ser comprendido completamente por los estudiantes debido a que no tienen dominio de ese tema, en cuanto al tema de nomenclatura inorgánica el 40% de los estudiantes tiene un nivel bajo, no nombran compuestos correctamente y especialmente confunden los nombres de funciones inorgánicas, en este sentido durante el desarrollo de la propuesta se debe enfatizar en este aspecto.

En cuanto a la temática de propiedades de la materia, métodos de separación de mezclas y funciones inorgánicas, los estudiantes en su mayoría se mantuvieron en el nivel alto y medio, demostrando habilidades en el tema, especialmente el de propiedades de la materia, lo cual es importante para el desarrollo de la propuesta, ya que se abordaran además de las reacciones químicas en la síntesis del aerogel.

Síntesis de aerogeles: se llevó a cabo mediante el método descrito por Fairen (2006), que está basado en el procedimiento original descrito por Pekalá (1989). El procedimiento realizado consiste en la mezcla de resorcinol (R), formaldehído (F) y un catalizador básico (C) junto con disolvente que puede ser agua o de tipo orgánico. Se prepararon 16 series, en las cuales se empleó como catalizador carbonato de sodio (Na_2CO_3). La síntesis se llevó a cabo con dos disolventes agua (AeW) y 1-propanol (AeP).

La relación molar de la mezcla en ambas series siempre fue R/F =0,5; mientras que la relación R/C se varia, ya que esta es la variable de interés en el presente trabajo. Para lo cual se prepararon series de R/C= (25, 50, 100, 200, 400, 600, 800 y 1500); según la literatura las muestras que se han estudiado al respecto han estado entre rangos de 50 a 1500.

En general, la mayoría de las muestras se encuentran entre los rangos de pH de 5.4 a 7.6, lo que favorece la reacción de condensación formando geles con un alto grado de entrecruzamiento y una estructura muy fuerte, por lo que soportan bien los tratamientos a alta temperatura, manteniendo su estructura porosa. Dichos parámetros con respecto a la influencia del pH, su estructura y las relaciones molares se tendrán en cuenta en el momento de la caracterización y estudio de las muestras.

Durante este proceso de gelación y curado entre las diferentes muestras preparadas se observan diversidad de tonalidades entre naranja-amarillo y rojo a medida que se aumenta la temperatura e incrementa el tiempo de duración en cada una de ellas, la figura 3 muestra el proceso de gelificación y curado en la muestra AeW400.

Durante la etapa del secado, se realizó el intercambio del disolvente por CO_2 supercrítico bajo las siguientes condiciones: temperatura de 42 °C y una presión de 120 bares, teniendo en cuenta que el fluido supercrítico se obtiene desde los 31,1 °C y 74 bares.

Finalizada la etapa de secado se procede a la carbonización: Se toma una fracción de cada una de las muestras, las cuales se llevan a un horno tubular en atmósfera inerte de N_2, manteniendo una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta obtener una temperatura de 900 °C. Manteniendo la temperatura constante durante 3 horas.

Luego de culminada la síntesis de los aerogeles de carbono se llevó a cabo la propuesta de Alfabetización, Científica y Tecnológica ACT la cual se desarrolló por un periodo de 3 meses con una intensidad semanal de 90 minutos y con una intensidad total de 1.260 minutos, siendo esta transversal al currículo de ciencias de la institución educativa.

Para evaluar la incidencia de las dimensiones de la Alfabetización Científica y tecnológica se tuvieron en cuenta los niveles obtenidos en las actividades (A3, A8, A11y A12) y los cuales se establecieron tal como se aprecian en la tabla 4 encontrando nivel: bajo, medio o alto, según las respuestas que los

estudiantes daban a las preguntas orientadoras que se formularon para cada una de esas actividades planteadas desde las diferentes dimensiones de la ACT.

En la actividad *Introducción al mundo nano relaciones C*iencia Tecnología, Sociedad y Ambiente *(CTSA)* donde se realizaron diversas lecturas las cuales contenían diferentes temáticas relacionadas con la química como por ejemplo: la química ambiental, la química en la vida cotidiana, la química de los materiales, entre otras y en la cual posteriormente se realizó un debate donde los estudiantes daban sus puntos de vista y se confrontaban entre ellos teniendo en cuenta que algunas lecturas estaban en pro de la química y otras en contra de esta y demás avances científicos y tecnológicos. Se analizaron las respuestas enunciadas por los estudiantes de acuerdo con los criterios establecidos para las tres dimensiones de la ACT.

Es así que se encontró que en los niveles iníciales de ACT, para la dimensión practica: es medio, cívica: bajo y cultural: medio.

En la siguiente actividad de intervención (*Salida a planta de tratamientos de aguas residuales el salitre*) las preguntas orientadoras se propusieron teniendo en cuenta el recorrido y diferentes situaciones y aspectos políticos, sociales, económicos y ambientales por los cuales se enfrenta y atraviesa la planta. Esta actividad se consideró como un momento importante en el cual el estudiante reflexionó acerca de los usos que se le dan al agua, sus consecuencias y el impacto del mal uso de esta en la sociedad. Durante la salida hubo un reconocimiento del proceso de recuperación del agua residual a un nivel macro, además los estudiantes debían poner en práctica las temáticas vistas en las clases teóricas de tal manera que formularan hipótesis en las cuales se tuviese en cuenta propiedades y aplicaciones de los aerogeles de carbono para responder algunas de las cuestiones planteadas. Se observó un avance en la dimensión cívica la cual ascendió a un nivel medio, de igual manera la dimensión práctica se catalogó en un nivel alto, mientras que la dimensión cultural se mantuvo estable en el nivel medio.

En otra de las actividades realizadas, la practica experimental llamada *materiales adsorbentes, mitigación de impactos ambientales*, se realizó una aplicación del material sintetizado *"aerogel de carbono"* con el propósito de aproximar a los estudiantes al proceso de remediación de las aguas residuales con materiales adsorbentes, como estrategia para mitigar el impacto de una problemática ambiental, producto del vertimiento de diferentes colorantes por parte de la industria textil. Por medio de una problemática los estudiantes aprenden no sólo conceptos, sino la importancia de aprenderlos para el diario vivir y el impacto que genera en la ciencia, la tecnología, la sociedad y el ambiente. En esta oportunidad se usó de lenguaje científico empleando palabras como adsorción, tamaño del poro, partículas, también establecían relaciones entre variables como el tiempo, el tamaño, y el tipo de material empleado como el aerogel de carbono y el carbón activado.

Luego de hacer nuevamente revisión de las respuestas dadas por los estudiantes se determinó que la dimensión práctica se siguió posicionando con un nivel alto al igual que la dimensión cultural con un nivel medio, mientras que la dimensión cívica ascendió al nivel alto.

Para favorecer un ambiente educativo en el cual los estudiantes se involucren en debates sobre ciencia y tecnología se llevó a cabo la actividad *tomar decisiones desde mi rol*, actividad en la cual se discutió a raíz de una problemática, como lo es el impacto ambiental generado por el colorante (índigo carmín) empleado en la industria textilera. Esta actividad se desarrolló teniendo en cuenta la participación de diferentes actores en una mesa de negociación, la cual implico la definición de unos roles por grupo de estudiantes, los cuales fueron: el ministerio de ambiente, la CAR (Corporación autónoma regional), el Acueducto, representantes de la empresa textilera, empleados, representantes de la comunidad y el comité científico y tecnológico. Como ejemplo en la dimensión cívica se utilizó como criterio el siguiente: Toma de postura y propuestas de solución a partir del criterio científico, para el cual se muestra una de las intervenciones realizada por los estudiantes pertenecientes al comité científico y tecnológico en el juego de roles: *CCT: la empresa debe tener en cuenta que no hay legalmente establecido un límite de*

los colorantes especialmente del índigo carmín de formula $C_{12}H_{10}O_2N_2$, puede hacer el uso que necesite, pero lo que deben tener en cuenta es que sus procesos afectan el ambiente y que la responsabilidad de las aguas que vierten es de ellos. Finalmente los niveles obtenidos en las dimensiones práctica, cívica y cultural se mantuvieron constantes.

Las actividades realizadas en la secuencia, permitieron realizar un análisis de las intervenciones de los estudiantes de acuerdo a los criterios establecidos desde la alfabetización científica y tecnológica como se ha mencionado, los avances en lo práctico, cívico y cultural a partir de una propuesta basada en la nanotecnología, se consolidan en la tabla 3, teniendo en cuenta el seguimiento realizado en cada fase de la investigación, se observa un mejoramiento en las dimensiones practico y cívico de acuerdo con los criterios establecidos, la dimensión cultural se mantuvo constante.

***Tabla 3**. Niveles obtenidos por los estudiantes en las dimensiones de la ACT en las diferentes actividades propuestas en el programa de alfabetización científica y tecnológica.*

Dimensión	Introducción al mundo nano. Relaciones CTSA	Salida planta de tratamiento de aguas residuales "el salitre"	Laboratorio materiales adsorbentes, mitigación de impactos ambientales	Tomar decisiones desde mi rol
Práctica	Medio	Alto	Alto	Alto
Cívica	Bajo	Medio	Alto	Alto
Cultural	Medio	Medio	Medio	Medio

CONCLUSIONES

La implementación de esta propuesta de alfabetización científica y tecnológica (ACT) permitió que los estudiantes gradualmente se fortalecieran en las dimensiones de la ACT: práctica, cívica y cultural, por medio de las actividades realizadas que se fundamentaron en el enfoque CTSA, permitiéndoles inicialmente, reflexionar acerca de las situaciones generadas por el desarrollo científico y tecnológico, aproximándose al conocimiento del proceso de síntesis y aplicación de aerogeles de carbono, posteriormente, identificándose como un sujeto social que puede intervenir en las situaciones con criterios científicos y tecnológicos y finalmente logrando que los estudiantes se involucren tomando posturas críticas en torno a las implicaciones ambientales y sociales, que no son ajenos de su realidad

La propuesta de alfabetización científica aplicada en esta investigación, permitió evidenciar cómo fue posible fortalecer los niveles de alfabetización científica práctica y cívica en la población objetivo, sin embargo, se considera que se pueden llegar a obtener mejores resultados si hay un mayor tiempo de intervención donde se puedan abordar e involucrar otras temáticas, practicas experimentales y actividades que generen motivación en los estudiantes. Además de fortalecer la dimensión cultural, ya que al ser esta una dimensión integradora de diferentes aspectos que conlleven a la comprensión de los niveles de la naturaleza de la ciencia, con el significado de la ciencia y la tecnología y su incidencia en la configuración social. Se necesita más tiempo para obtener resultados favorables en el progreso de los niveles de esta dimensión.

De esta manera se concluye que este tipo de propuestas traen consigo grandes ventajas, ya que se observó una actitud favorable y motivación en las clases y actividades por parte de los estudiantes, quienes al haberse involucrado en estas temáticas concernientes a la nanociencia y la nanotecnología tuvieron una visión de ciencia distinta a la que solían estar acostumbrados, lo que aseguran ellos les causo curiosidad e interés por el estudio de las ciencias. Ya que, al tener en cuenta estas cuestiones se ratifica que las ventajas al implementar este tipo de propuestas que vinculan la nanociencia y la nanotecnología son más, que las dificultades que podrían presentarse, pero lo más importante es

destacar que se hace urgente y necesario que cada día sean más los docentes que generen propuestas de este tipo.

REFERENCIAS

Amy, J., Latronica L., (2012), Aportes de la química al mejoramiento de la calidad de vida, Capitulo IX, Nanociencia y nanotecnología: nuevas maneras de intervenir sobre la materia y el diseño de llevarlas al aula. UNESCO, Montevideo.

Bisquerra, R. (2009). Metodología de la investigación cualitativa. Madrid: La Muralla.

Fairen, D. (2006). Aerogeles monolíticos de carbón como adsorbentes para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles. (Tesis de Doctorado, Universidad de Granada) Recuperado de http://www.researchgate.net/publication/46589805_Aerogeles_monolticos_de_carbn_como_adsorbentes_para_eliminacin_de_compuestos_orgnicos_voltiles.(BTX).

Manassero, M., & Vásquez, A. (2001). Instrumentos y métodos para la evaluación de las actitudes relacionadas con la ciencia, la tecnología y la sociedad. Enseñanza de las ciencias, 20: 15-27.

Pekalá, R. (1989). Organic aerogels from the polycondensation of resorcinol with formaldehyde. Journal of materials science (24), 3221-3227. Recuperado de http://download.springer.com.ezproxy.unal.edu.co/static/pdf/76/art%253A10.1007%252FBF01139044.pdf?auth66=1397964950_9c8dbaa9722f96a080e83bd1c10a0855&ext=.pdf

Sánchez, M., Tagüeña, J. (2011). El manejo de las escalas como obstáculo epistemológico en la divulgación de la nanociencia, divulgación y formación en nanociencia y nanotecnología en Iberoamérica: informe de la red “José Roberto Leite” nanodyf/cyted, mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencia y nanotecnología, 4: 83 – 100.

El modelo educativo del IPN desde la experiencia de los estudiantes de la ESIQIE

Morales Sánchez Leticia Andrea[1], Morales Sánchez Virginia[2], Holguín Quiñones Saúl[3]

[1]Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, UPALM Edif. 6 Col. Lindavista, México, D.F., CP 07738.

[2]Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería Ciencias Sociales y Administrativas. Instituto Politécnico Nacional, Col. Granjas México. México, D.F., CP 08400.

[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D. F., CP 02200.

lmoraless@IPN.mx

Fecha de aceptación: 02 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El presente trabajo muestra parte de los resultados de un estudio que se realizó a 300 alumnos de la carrera de Ingeniería Química Industrial del Instituto Politécnico Nacional que cursaban el segundo, cuarto y noveno semestre de la carrera. Es una investigación descriptiva de tipo transversal. Se hizo uso de métodos teóricos y empíricos. Se utilizó la encuesta para la recolección de información sobre algunos de los siguientes indicadores: la formación integral del alumno, horarios flexibles, práctica de deportes y la formación social mientras cursan la carrera, los servicios de apoyo para los estudiantes, el seguimiento al aprendizaje de los alumnos por parte de la institución, carreras actualizadas y acreditadas, la no discriminación a los alumnos y los cambios curriculares, entre otros. El análisis estadístico se llevó a cabo con el programa SSPS. Finalmente, se dan los resultados y las conclusiones.

Palabras clave: modelo educativo, alumnos, ESIQIE, IPN.

ABSTRACT

This paper presents the results of study conducted to 300 students in Industrial Chemical Engineering career in the National Polytechnic Institute who were in second, fourth and ninth semester career. It is a cross-sectional descriptive study. This investigation made with theoretical and empirical methods. The survey contains the following indicators: the integral formation of students, flexible schedules, sports and social training while they still in the career, support services for students, monitoring the learning of students by the institution, careers updated and accredited, non-discrimination students, curriculum changes and others. Statistical analysis conducted with SPSS program. Finally give the results and conclusions.

Key words: educational model, students, ESIQIE, IPN.

INTRODUCCIÓN

El Modelo Educativo (ME) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) tiene como base las competencias, los planes y programas flexibles, el aprendizaje autónomo, horarios flexibles, entre otras particularidades. El término de competencia se extiende en el ámbito profesional en los 90s. En el contexto actual la competencia profesional está relacionada con el trabajo, la formación y la educación, más que a la cualificación de tareas prescritas (Lorente, 2013). Para Lorente (2013) "la competencia laboral es un referente para los sistemas de formación profesional, un instrumento de gestión y dirección de recursos humanos, un modo de interpretar el desempeño laboral y profesional, es un indicador para sistemas de promoción e incentivo, un criterio de selección de personal, un objetivo de evaluación y acreditación del quehacer profesional entre otras."

La reforma del Nuevo Modelo Educativo del IPN se sitúa en el periodo del 2002 al 2006. Este planteó el compromiso de formar integralmente profesionales en los niveles medio superior, superior y posgrado, (NME, 2004, 58). El IPN ha dado respuesta a esta responsabilidad social, mediante una serie compromisos los cuales quedaron enmarcados en el ME del IPN. Entre los que se destacan los planes y programas que concretan, una formación que cumpla con las particularidades marcadas para la educación de alta calidad, como son: equidad, pertinencia, relevancia, eficiencia y eficacia además de ser competentes profesionalmente. Esto significa que los procesos educativos tienen correspondencia entre los contenidos y resultados del ejercicio académico, con las demandas y perspectivas de la sociedad y de los estudiantes.

Además, los planes y programas deberían lograr la permanencia de los estudiantes mediante estrategias que aseguren que la mayoría de los alumnos terminen con éxito sus estudios (NME, 2004, 72).

El ME del IPN está centrado en el aprendizaje (NME, 2004, 69). Así que promueve el aprendizaje autónomo de los estudiantes, el tránsito de los estudiantes entre niveles y modalidades educativas, instituciones nacionales y extranjeras, hacia el mercado de trabajo, con procesos educativos flexibles relacionados con el entorno. El ME da atención a las diferencias y requerimientos de los alumnos tanto en el orden social como el económico, por lo que propone la flexibilización de planes y programas en los que los alumnos puedan trabajar y estudiar al mismo tiempo o puedan desplazarse de lugares distantes hacia las unidades académicas.

El ME también faculta a los egresados para su adhesión y desarrollo en un entorno internacional y multicultural, (NME, 2004, 72); en otras palabras, los capacita para laborar tanto nacional como internacionalmente.

El objetivo del presente trabajo es describir desde la mirada de los alumnos que cursan el segundo cuarto y noveno semestre, en qué medida se están consiguiendo los retos que el IPN se planteó con la implementación del Nuevo Modelo Educativo entre el 2004 y 2006 en cuanto a un modelo basado en competencias, planes y programas flexibles, horarios flexibles que les permiten incluir la cultura en su formación, la práctica de deportes, se incluya la formación social en su formación integral. La asesoría a los alumnos en situaciones personales, el servicio de apoyo para estudiantes en riesgo de reprobación o deserción, el seguimiento a su aprendizaje; la movilidad para que los alumnos puedan cursar materias de su carrera en otras escuelas; la oferta de carreras de calidad actualizadas y acreditadas, la atención a todo tipo de estudiantes, la información que el IPN brinda a los alumnos acerca de los cambios curriculares y su impacto en su formación, la atención de calidad a los alumnos; una administración centrada en los alumnos y la información sobre los sucesos académicos de otras escuelas dentro del IPN.

METODOLOGÍA

Es una investigación de corte transversal

Métodos Teóricos: para obtener veracidad, confiabilidad y claridad sobre la investigación, se hizo uso de fuentes bibliográficas y documentales, la información se estudió a partir de los métodos de análisis, síntesis, inducción y deducción.

Métodos empíricos: Dentro de los métodos empíricos, se determinó como método fundamental la encuesta y la observación.

Métodos estadísticos: se hizo uso del programa SPSS. Este método se utilizó durante el procesamiento de datos, y permitieron sustentar el análisis de la información obtenida.

Población y muestra: La población es la comunidad de alumnos de la ESIQIE; la muestra específica para el desarrollo del trabajo de investigación fue seleccionada de manera aleatoria. La muestra fue de 300 alumnos, lo que representa 10% de la población de la ESIQIE, 100 alumnos de 2° semestre, 100 alumnos de cuarto semestre y 100 alumnos noveno semestre, todos de la carrera de Ingeniería Química Industrial tanto del turno matutino como vespertino.

Características de la muestra. Los alumnos a los que se les aplicaron las encuestas tienen entre 22 y 34 años, cursan 3 unidades de aprendizaje y son alumnos regulares con carga completa de la carrera de Ingeniería Química Industrial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El total de encuestados fueron 300 de los cuales sólo se validaron 287 debido a que el resto no cumplió con las indicaciones de respuesta pertinentes para ser validadas.

Resultados de la encuesta por semestre

En la figura 1, se muestran los resultados de la flexibilidad del horario y lo que les permite realizar en función de una formación integral. En la pregunta referente a si los alumnos pueden incluir la cultura en su formación ésta alcanzó el 46.3% segundo semestre**,** 30.6% cuarto semestre y 41.7% noveno semestre.

En lo referente a sí, propicia una formación integral para el alumno, obtuvo el 73.2% segundo semestre, 80.6% cuarto semestre 56.7% noveno semestre.

En el rubro si les permite practicar deportes obtuvo un *46.3%* segundo semestre, *69.4%* cuarto semestre *y 45.8%* noveno semestre. Finalmente, sí a los alumnos se les incluye la formación social solo se obtuvo un *75.6%* segundo semestre, *61.1%* cuarto semestre y *41.7* noveno semestre.

En la figura 2 se muestran los resultados de la flexibilidad para cursar materias en otras escuelas, la asesoría en cuestiones personales, el servicio de apoyo para estudiantes, el seguimiento de aprendizaje de los estudiantes. Se puede observar que los alumnos de cuarto semestre estiman que pueden cursar materias de la carrera en otras escuelas en un 55.6%. Mientras que los alumnos de noveno sólo un 20.8%; y los de segundo semestre 12.2%.

Los alumnos consideran que se les proporciona asesoría en situaciones personales con un 63.4% en segundo semestre, 61.1% en cuarto semestre y 54.2% en noveno semestre.

De igual manera, si consideran que les proporcionan servicio de apoyo se obtuvieron el 87.8% en segundo semestre, 91.7% en cuarto semestre y 87.5% en noveno semestre.

En el rubro de seguimiento de la ESIQIE a su aprendizaje los alumnos ponderaron en un 75.6% en segundo semestre, 36.1% en cuarto semestre y 54.2% en noveno semestre.

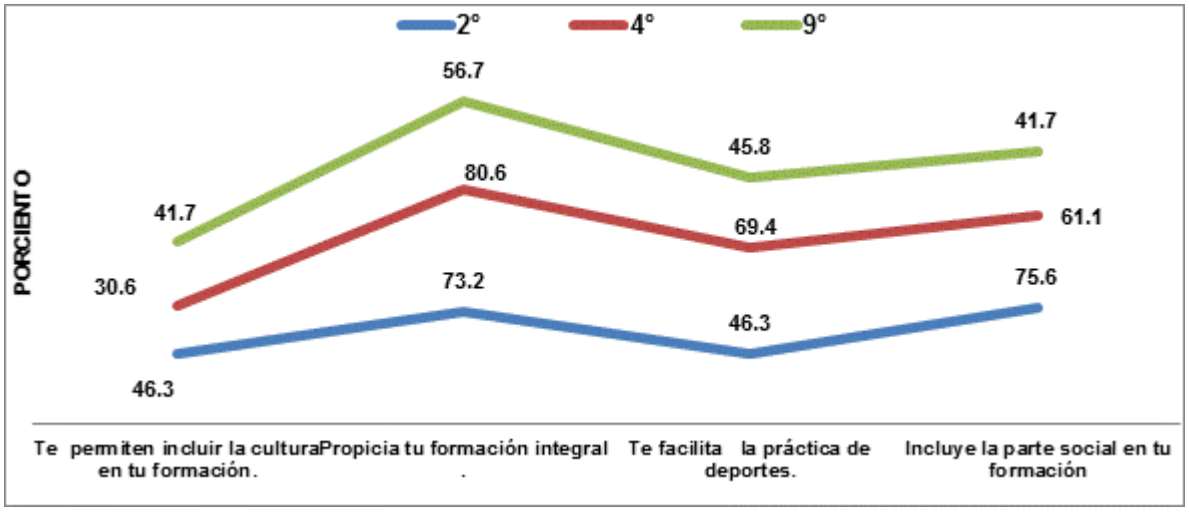


Figura 1. *Horarios flexibles que permiten formación cultural integral, práctica de deportes y formación social.*

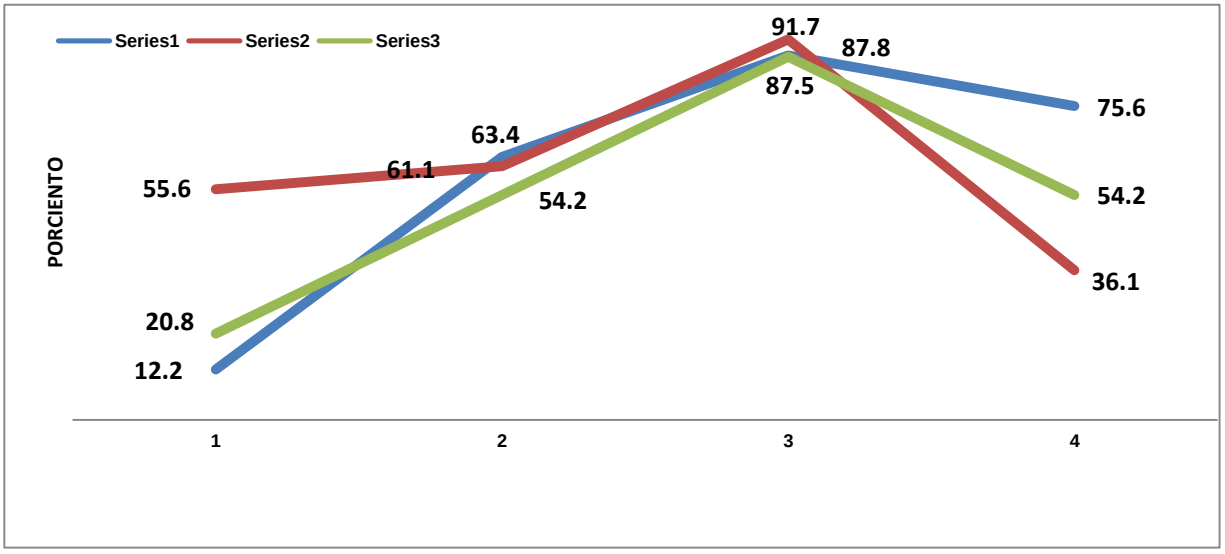


Figura 2. *Apoyo a estudiantes, seguimiento de su aprendizaje y situaciones personales.*

En la figura 3, muestra que los alumnos consideran que la ESIQIE ofrece carreras actualizadas y acreditadas con un 95.1% en segundo semestre, 88.9% en cuarto semestre y 79.2% en noveno semestre.

En la atención a todo tipo de estudiantes se obtuvieron los siguientes porcentajes 85.4 % en segundo semestre, 83% en cuarto semestre y 79.2% en noveno semestre.

En la información que se da a los alumnos sobre los cambios curriculares y el impacto en su formación obtuvo 56.1% en segundo semestre, 55.6% en cuarto semestre y 25% en noveno semestre.

En la atención de calidad que se brinda a la los alumnos obtuvo 56.1% segundo semestre, 55.6% cuarto semestre y 25% en noveno semestre.

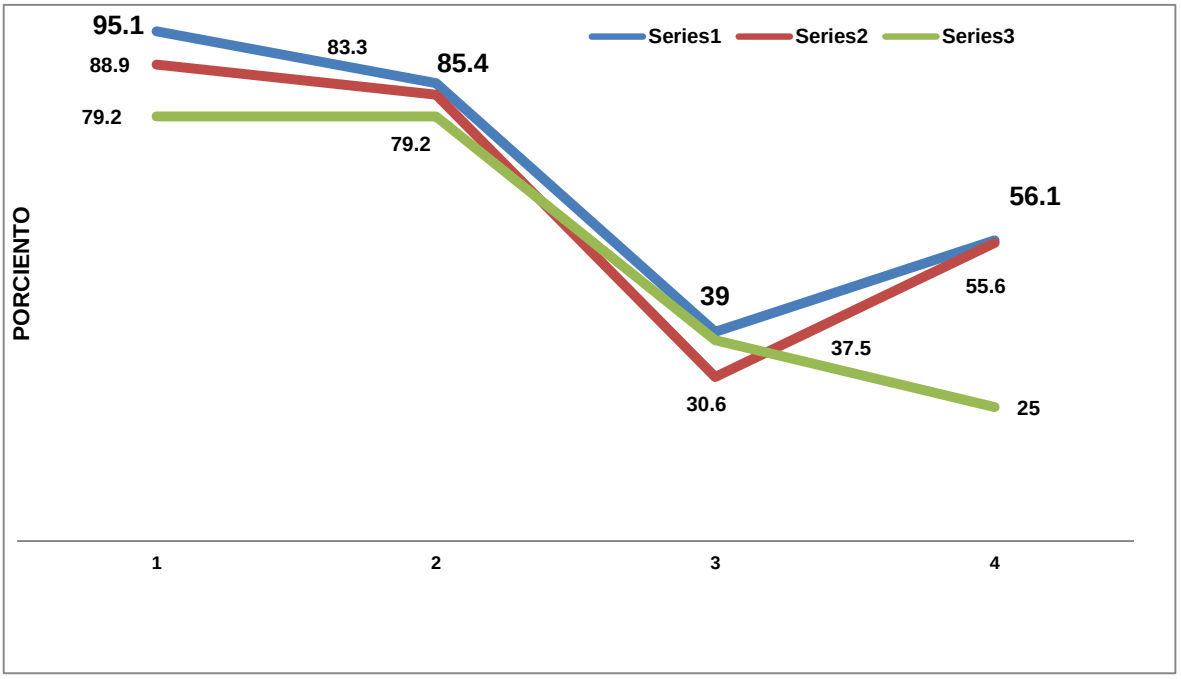


Figura 3. *Calidad de programas, atención a los alumnos, información de cambios curriculares.*

En la figura 4 se puede observar que desde la mirada de los alumnos la administración no está centrada en los alumnos de acuerdo a los valores obtenidos: 48.8% en segundo semestre, 44.4% en cuarto semestre 37.5% en noveno semestre.

En el apoyo a alumnos en caso de riesgo de reprobación o deserción los alumnos reportaron lo siguiente: 51.2% en segundo semestre, 44.4% en cuarto semestre y 29.2% en noveno semestre.

En la Información que se les brinda sobre los sucesos académicos de otras escuelas se obtuvieron los siguientes valores: 24.4% en segundo semestre, 27.8% en cuarto semestre, y 12.5% en noveno semestre.

Discusión de resultados

En relación con la capacidad del NME de propiciar una formación integral para el alumno; los alumnos de segundo y cuarto semestre consideran que se cumple por encima del 73%, sin embargo, los alumnos del noveno semestre consideran que sólo se efectúa en un 56.7%, este resultado índica que a partir del cuarto semestre se descuida la formación integral de los estudiantes pues los alumnos que están a punto de egresar perciben que a su preparación le falta para ser integral. En el área sobre las facilidades que proporciona el ME para la práctica deportiva, los alumnos de segundo semestre y noveno semestre consideran por debajo del 46.3%, mientras que los alumnos en la pregunta abierta respondieron que esto es consecuencia de los horarios que les ofrece la institución donde tiene que asistir desde las 7 am hasta 10 pm, lo que hace muy difícil practicar algún deporte, los del cuarto semestre lo consideran por debajo de 69.4%. Referente a la formación social que proporciona el NME los resultados dejan ver que a medida que los estudiantes avanzan en sus estudios disminuye su vida social, de acuerdo a las siguientes cifras 75.6% segundo semestre, 61.1% cuarto semestre y 41.7 noveno semestre. De hecho con base en nuestra experiencia docente atribuimos el alto porcentaje en

los primeros semestres, al hecho que un alto porcentaje de estudiantes viene de provincia y en ese momento la escuela les proporciona amistades con las que no cuentan y a la etapa de cambio y adaptación escolar del nivel medio superior al superior.

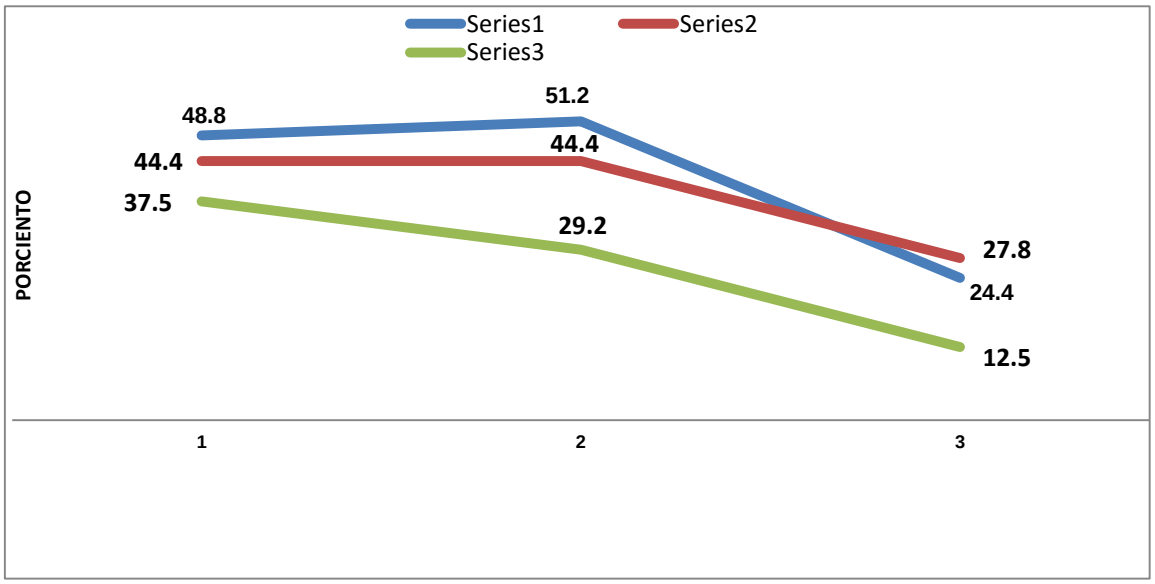


Figura 4. *Administración y apoyo a los alumnos en riesgo de reprobación.*

En cuanto a la flexibilidad que ofrece el ME, se nota una tendencia decreciente conforme adelantan en sus semestres los estudiantes, llegando en el último semestre a tener una percepción rígida de modelo, sin las posibilidades de cursar unidades de aprendizaje de su carrera en otras escuelas son casi nulas.

La asesoría personalizada que se proporciona a los estudiantes también tiene una tendencia al decremento en la medida que el alumno avanzan en los semestres, como se nota en los siguientes porcentajes, un 63.4% en segundo semestre, 61.1% en cuarto semestre y 54.2% en noveno semestre.

En los servicio de apoyo los alumnos declararon una tendencia por encima de 87.8% en todos los semestres. En el seguimiento de aprendizaje de los alumnos aprendizaje es más alta en segundo semestre con un 75.6% y 54.2% en noveno semestre, mientras que en cuarto semestre es baja con *36.1*%.

Desde la mirada de los alumnos la ESIQIE les ofrece carreras actualizadas y acreditadas y atención a todo tipo de estudiantes, ya que estos rubros tienen valores altos, sin embargo, existe una marcada tendencia que cuando los alumnos avanzan en los semestres cursados desciende esta visión con un 95.1% en segundo semestre, 88.9% en cuarto semestre y 79.2% en noveno semestre, y en la atención a todo tipo de estudiantes los porcentajes descienden 85.4 % en segundo semestre, 83% en cuarto semestre y 79.2% en noveno semestre. En la información que se da a los alumnos de los cambios curriculares, el impacto en su formación y el rubro de atención de calidad obtuvo 56.1% en segundo semestre, tienen un descenso en los valores en la información son: 55.6% en cuarto semestre y 25% en noveno semestre. Y en la atención de calidad obtuvo 56.1% segundo semestre, 55.6% cuarto semestre y 25% en noveno semestre.

Desde la perspectiva de los alumnos, sobre todo los de noveno semestre, la administración no está centrada en los alumnos, y el apoyo a alumnos en caso de riesgo de reprobación o deserción es poco, lo que indica que el NME, no ha creado los mecanismos necesarios para brindar ofertas académicas a este tipo de estudiantes. También es muy baja y la Información que se les brinda sobre los sucesos

académicos de otras escuelas, como se deja ver en los valores obtenidos que van de 48% al 12.5%, lo que indica que es uno de los retos a enfrentar por las autoridades del IPN.

CONCLUSIONES

La reforma del Instituto Politécnico Nacional (IPN) se diseñó con los lineamientos de las políticas de la Organización para las Naciones Unidas para la Educación la Ciencia y la Cultura (UNESCO), la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económicos **(**OCDE), ambas organizaciones concuerdan con los criterios de calidad y pertinencia, y con las políticas del Banco Mundial en lo referente a los recursos financieros destinados a la educación superior. Las directrices señaladas por ambas organizaciones promueven que los procesos educativos tengan correspondencia entre los contenidos y resultados del ejercicio académico, con las demandas y perspectivas de la sociedad y de los estudiantes. Sin embargo, los estudiantes no tienen la misma percepción del modelo educativo, principalmente porque no cubre sus expectativas. Así también, el CIDE en 1992 y la OCDE en 1995 realizaron diagnósticos en la educación superior mexicana (Moreno y Vries, 2015, 108) donde se analizó el fenómeno de la deserción y se propuso que las universidades establecieran programas de retención de alumnos hasta su titulación, y que la planta de profesores de tiempo completo cuentan con estudios superiores al nivel de licenciatura.

Los resultados indican una fuerte tendencia a un desencanto por parte de los estudiantes que cursan la carrera de Ingeniería Química Industrial. Su precepción de la misma se va deteriorando conforme avanzan en sus estudios ya que cada vez se sienten menos apoyados.

Los horarios no son suficientemente flexibles, y dejan poco o nada de margen para que los alumnos puedan practicar deportes o incluir la formación social, sobre todo en los semestres más avanzados. No obstante, se puede considerar que no es únicamente el modelo educativo el responsable de los resultados, porque también la administración de las Unidades Académicas ha tenido un papel determinante, particularmente en la parte que se refiere al diseño de horarios, que es donde en la ESIQIE existe un gran descontento por parte de los alumnos. Los servicios de apoyo para los estudiantes, son buenos para los alumnos del segundo semestre, pero conformé avanzan los semestres de la carrera ya no cubren las exigencias en su la totalidad. Esto tiene que ver sobre todo con el programa de tutorías en donde en el primer y segundo semestre a todos los alumnos se les asigna un tutor, pero del tercer semestre en adelante solo tienen tutor los alumnos becados.

En el seguimiento que se da al aprendizaje de los alumnos, solo los alumnos del segundo semestre consideran que es bueno y en los demás semestres empieza a descender; esto es debido a que los docentes los consideran autónomos para obtener el conocimiento.

Para los alumnos las carreras son actualizadas y acreditadas y que se da atención a todo tipo de estudiantes.

En la información que se da a los alumnos de los cambios curriculares, el impacto en su formación y el rubro de atención de calidad, los alumnos consideran que no es bueno ya que la administración no está centrada en los alumnos. Y además el apoyo a alumnos en caso de riesgo de reprobación o deserción solo se da en el segundo semestre y después es casi nulo.

En la Información que se les brinda sobre los sucesos académicos de otras escuelas es escasa o casi nula.

Esta tendencia nos lleva a reflexionar y a plantear a nuestras autoridades académicas y administrativas una urgente revisión y evaluación del Modelo Educativo implementado, con el fin de considerar nuevas propuestas y replantear las estrategias y mecanismos implementados para el mismo, redireccionándolo para que dé cumplimiento a la responsabilidad social que tiene el Instituto. Llevar a cabo un rediseño

de las políticas, los ejes rectores del modelo educativo del IPN, así como realizar consultas a toda la comunidad politécnica (alumnos, maestros, no docentes, autoridades y administrativos). “Esta revisión debe ser democrática”, (Deval y Lomelí, 2013).

REFERENCIAS

Deval J., Lomelí P. (2013). La educación democrática para el siglo XXI. Siglo XXI, México.

Lorente R. (2012). La formación profesional según el enfoque de las competencias. Octaedro, España.

IPN (2004). Un nuevo Modelo Educativo para el IPN. Primera edición, México.

Propuesta de una secuencia didáctica en la enseñanza del tema "ácidos y bases" en el nivel secundaria

Meléndez Balbuena Lidia[1-2], Sánchez Ventura Yedid[2], Castro Lino Alejandra[1], Soto López Ismael[1-2], López Olivares Guadalupe, Jiménez Hernández Abraham [2]

[1]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

[2]Maestría de Educación en Ciencias
Ciudad Universitaria, Edificio 105/H. Avenida San Claudio y 18 Sur,
Col. San Manuel. Ciudad de Puebla, México, CP 72570.

lmbalbuena@hotmail.com

Fecha de aceptación: 02 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se analizan las ideas previas sobre el conocimiento del tema ácido-base de un grupo de estudiantes de la Escuela Secundaria Técnica No. 15 "Prof. Joaquín Arroyo Herrera", ubicada en el Estado de Tlaxcala, se diseña una secuencia didáctica como propuesta para modificar sus concepciones previas y de esta forma obtengan una construcción de su conocimiento. La secuencia didáctica que se presenta incluye actividades experimentales resaltando la importancia del aprendizaje por experimentación debido a que los contenidos de los cursos de química no deben presentarse con un énfasis teórico y abstracto, pues ello provocaría la animadversión en los estudiantes. Los resultados revelan que la aplicación de la secuencia didáctica permitió a los estudiantes obtener un aprendizaje significativo y profundo, con una mejor comprensión de los conceptos y principios químicos relacionados con característica y propiedades de los ácidos y bases a nivel macroscópico lo cual se manifiesta una mejor percepción hacia el tema.

Palabras clave: ácidos, bases, aprendizaje significativo, estrategia.

ABSTRACT

In this work the previous ideas about knowledge of acid-base issue of a group of students from the Technical High School No. 15 discusses "Prof. Joaquin Arroyo Herrera ", located in the state of Tlaxcala, a teaching sequence as a proposal to modify their preconceptions and thus obtain a construction of knowledge is designed. The didactic sequence presented includes experimental activities highlighting the importance of learning by experimentation because the contents of chemistry courses should not be presented with a theoretical and abstract emphasis, as this would cause animosity among students. The results show that the application of the teaching sequence allowed students to obtain a meaningful and deep learning, with a better understanding of the concepts and principles related to chemical characteristic properties of acids and bases at the macroscopic level which is manifested better perception towards the issue.

Key words: acids, bases, meaningful learning strategy.

INTRODUCCIÓN

Muchos son los temas que están incluidos en los programas de química de la enseñanza secundaria obligatoria que son y serán el fundamento teórico y explicación de hechos de nuestro diario vivir, siendo el propósito fundamental que los alumnos se apropien de los elementos principales de la cultura química básica, para enriquecer su visión de México y del mundo y aquilatar equilibradamente los beneficios sociales que nos aporta esta ciencia, así como los riesgos de su utilización inadecuada (Chamizo y Garritz, 1993).

El tercer curso de Ciencias para la educación secundaria se centra fundamentalmente en el ámbito Propiedades y transformaciones de los materiales; con ello se busca desarrollar en los alumnos la capacidad de explicar algunos procesos químicos que suceden en su entorno, a partir de la representación de la estructura interna de los materiales; para ello, se parte de aproximaciones que van de lo macroscópico y perceptible, a lo microscópico y abstracto. El cuarto bloque IV. “La formación de nuevos materiales” que conforma el tercer curso de Ciencias se estudia la obtención de nuevos materiales, y se introduce a las propiedades de los ácidos y las bases (SEP, 2011).

De dichos tópicos se ha elegido el tema ácidos y bases con el fin de conocer los preconceptos y la evolución de los conocimientos de los estudiantes a lo largo de la aplicación de una estrategia didáctica.

El estudio de las sustancias ácidas y bases se inicia en la etapa de la enseñanza secundaria obligatoria desde un punto de vista básicamente fenomenológico, es decir, como aprendizaje de las propiedades experimentales que caracterizan a los ácidos y las bases, entre ellas la propiedad de conducir la corriente en disolución acuosa (son electrolitos) y la capacidad de neutralizarse cuando reaccionan entre ellos en cantidades adecuadas, así como identificar mediante reactivos indicadores el medio ácido o básico. Investigaciones recientes muestran el pobre aprendizaje significativo logrado en este tema, el cual puede ser explicado por una enseñanza basada en visiones distorsionadas de la química (Díaz y Barriga, 2002), el estudiante posee concepciones sobre las sustancias ácidas, al señalar que son fuertes, corrosivas, queman y, además, son muy letales. Se pudo constatar que no poseen concepciones acerca de las sustancias básicas, quizás porque la mayoría de estos alumnos no conocen las sustancias básicas o alcalinas (Matute, 2011). Otras investigaciones consideran que las concepciones alternativas que manejan los estudiantes sobre los conceptos ácido-base, son difíciles de erradicar después de la instrucción y que el concepto ácido lo explican con mayor facilidad que el de base (Zafra, 2001).

En este sentido se diseñó y aplico una serie de actividades que constituyen una secuencia didáctica basada en el modelo de Sánchez y Valcárcel, 1993, que sirvan de apoyo para el aprendizaje significativo de los conceptos ácidos y bases en la clase de Ciencias III (Énfasis en química), en la Enseñanza Secundaria Obligatoria. Que permita al estudiante de secundaria identificar a través a sus propiedades macro picas a las sustancias acidas y a las sustancias básicas.

La investigación está conformada por estudiantes de la Escuela Secundaria Técnica No. 15 “Prof. Joaquín Arroyo Herrera”, ubicada en el Estado de Tlaxcala a los cuales se les aplicó un instrumento antes de estudiar el contenido de ácido-base para conocer las concepciones acerca de los ácidos y bases. Luego de la aplicación de la unidad didáctica se les aplicó nuevamente el mismo instrumento para constatar los cambios obtenidos en la comprensión de este tema.

La secuencia didáctica que se presenta incluye actividades experimentales resaltando la importancia del aprendizaje por experimentación debido a que los contenidos de los cursos de química no deben presentarse con un énfasis teórico y abstracto, pues ello provocaría la animadversión en los estudiantes. Los resultados revelan que la aplicación de la secuencia didáctica permitió a los estudiantes obtener un aprendizaje significativo y profundo, con una mejor comprensión de los

conceptos y principios químicos relacionados con característica y propiedades de los ácidos y bases a nivel macroscópico lo cual se manifiesta una mejor percepción hacia el tema.

METODOLOGÍA

El estudio solamente abordará una caracterización macroscópica de estas sustancias y de sus transformaciones sin profundizar en interpretaciones microscópicas que se reservarán para niveles de educación más avanzados. El estudio fue del tipo experimental cualitativo, las evidencias fueron recogidas a través de la observación del desempeño del estudiante por parte del maestro, análisis de las respuestas al examen diagnóstico así como de los resultados obtenidos de la aplicación de las rubricas.

La secuencia didáctica que se presenta incluye actividades experimentales resaltando la importancia del aprendizaje por experimentación debido a que los contenidos de los cursos de química no deben presentarse con un énfasis teórico y abstracto, pues ello provocaría la animadversión en los estudiantes. Se propone la realización de uno o más experimentos relacionados con las propiedades de los ácidos y las bases con la utilización de sustancias y utensilios disponibles en cualquier localidad (farmacia, tlapalería, ferretería, tienda de abarrotes o mercado).

Secuencia didáctica

La secuencia didáctica fue aplicada a un grupo piloto de 14 alumnos de la Escuela Secundaria Técnica No. 15 “Prof. Joaquín Arroyo Herrera”, ubicada en el Estado de Tlaxcala, para su elaboración se utilizó el “modelo de planeación para la enseñanza basado en el diseño de unidades didácticas” desarrollado por Sánchez Blanco y Valcárcel Pérez (1993). Dicho modelo pone en manifiesto cinco aspectos: ***análisis científico, análisis didáctico, selección de objetivos, selección de estrategias y finalmente selección de instrumentos de evaluación.***

En la tabla 1, se muestran las actividades que conforman la secuencia didáctica así como la finalidad de cada una de ellas.

Selección de estrategias de evaluación

La selección de estrategias de evaluación es la última tarea del modelo, el instrumento que se utilizó como evaluación diagnostica de las concepciones previas fue utilizado como instrumento de evaluación final, con la finalidad de comparar sus respuestas, antes y después de aplicar la unidad didáctica.

Cuestionario utilizado como Pre-test y Post-test

1. ¿Conoces alguna sustancia ácida?
2. Anota su nombre
3. ¿Conoces alguna sustancia básica?
4. Anota su nombre
5. ¿Cuál es el sabor de un limón?
6. ¿Por qué tiene ese sabor?
7. ¿Cuál es el sabor del jabón de baño?
8. Cuando te lavas las manos con jabón, percibes una sustancia…
9. ¿Para qué son utilizados los ácidos?
10. ¿Para qué son utilizadas las sustancias con propiedades básicas?
11. ¿Para qué se utilizan los antiácidos?
12. ¿Qué es un ácido y cuáles son sus características?
13. ¿Por qué se dice que los ácidos “queman”?
14. ¿Existe alguna forma de saber si un material es más ácido que otro?

Tabla 1. *Secuencia didáctica*

ACTIVIDADES	FINALIDAD
Evaluación diagnóstica	Conocer las ideas que tienen los estudiantes del tema "Importancia de los ácidos y las bases en la vida cotidiana".
Estrategias Didácticas: Programa de actividades	
Actividad 1. Presentación del tema ¿Qué interés puede tener el estudio de los ácidos y las bases y en qué podría consistir el estudio que vamos hacer?	Con esta actividad se pretende despertar interés en el alumnado con relación al tema a tratar. Las razones de interés de este estudio se deben a que las propiedades que tienen los ácidos y también las bases, hacen que estos sean útiles tanto en la industria como en la vida diaria.
Actividad 2. Actividad experimental Propiedades físicas de los ácidos y de las bases.	Conocer el comportamiento de los materiales que solemos llamar ácidos. El conocimiento de estas propiedades nos va a permitir tener indicios racionales para poder identificarlas y clasificarlas.
Actividad 3. Actividad experimental Identificar a un ácido de una base, según el cambio de color frente a indicadores ácido - base.	Mostrar a los estudiantes la diferencia de una sustancia ácida de una sustancia básica utilizando indicadores ácido - base como la fenolftaleína, papel indicador universal y naranja de metilo.
Actividad 4. Actividad experimental Haciendo uso de un pequeño laboratorio, buscar información con tus compañeros y preparar un indicador ácido - base a partir de vegetales como col morada, claveles, violetas u otro conocido.	Para reconocer la presencia de los ácidos y las bases de una manera más segura y fiable nos apoyaremos de otras propiedades que poseen. Por ejemplo cambiar de color de algunas sustancias presentes en vegetales de uso cotidiano como la tintura de tornasol o extractos de flores como las violetas.
Actividad 5. Actividad de investigación Ahora pasaremos a conocer los colores que tienen los indicadores obtenidos en medio ácido o básico.	Diseñar y realizar una serie de experimentos para ver los colores que tiene cada indicador fabricado con vegetales disponible, en medio ácido y en medio básico.
Actividad 6. Actividad experimental ¿Qué sucede cuando los metales se introducen en los ácidos? ¿Y cuando lo hacen en las bases?	Entre las propiedades que pueden anotar los estudiantes, está la acción corrosiva de ácidos y bases sobre metales, sus óxidos y sales como carbonatos.
Actividad 7. Lectura de comprensión.	Una vez, que el alumno ha identificado las características de las sustancias ácidas y básicas por medio de experimentos, se llevará a cabo una exposición sobre dicho tema.
Actividad 8. Neutralización. ¿Cómo hacer una sal?	Hemos estudiado un conjunto de propiedades atribuibles a los ácidos y a las bases y entre ellas hemos visto que pueden reaccionar químicamente con otras sustancias como metales, los carbonatos etc. Queda por plantearse lo que puede ocurrir cuando tratemos de combinar los ácidos y las bases entre sí.

Las actividades propuestas fueron evaluadas utilizando rubricas, diseñadas para cada actividad realizada. Se hace uso de la observación participante como método de recogida de información, la cual

implica al observador en los acontecimientos que está observando, haciendo posible la orientación del proceso de aprendizaje de cada uno de los miembros del grupo y posibilitando la descripción e interpretación de los resultados obtenidos a partir de las técnicas utilizadas para la recolección de la información. En la tabla 2 se presenta la rúbrica utilizada para evaluar las actividades experimentales.

***Tabla 2**. Rúbrica para evaluar las "Actividades Experimentales"*

Aspecto a evaluar	Muy bien	Bien	Suficiente	Insuficiente
Cumplió con todos los materiales solicitados para la realización de la práctica.				
Se da cuenta de todos los detalles del experimento.				
Enlista los principales conceptos de la práctica de manera ordenada				
El alumno presenta buena integración, es respetuoso de las ideas de los demás, participa muy bien en el desarrollo de la práctica.				
Se exponen con claridad, concisión y acierto todas las conclusiones importantes. Excelente comprensión.				

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados obtenidos del cuestionario de conocimientos previos aplicados antes (pre-test) y después (post-test) de la implementación de la secuencia didáctica.

Resultados de la evaluación diagnostica (pre-test) y Post-test, evaluación aplicada antes y después de la implementación de la secuencia didáctica:

Los resultados se presentan de forma gráfica comparando los resultados de la evaluación del Pre-test con los resultados del post-test. Los figuras de la 1 a la 14 muestran los porcentajes de las respuestas de los estudiantes a cada una de las preguntas plateadas antes y después de la implementación de la secuencia didáctica.

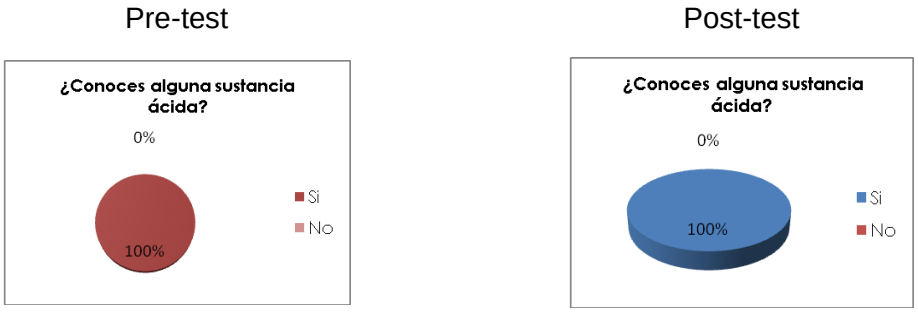


Figura 1. *Respuesta a la pregunta ¿Conoces alguna sustancia ácida?*

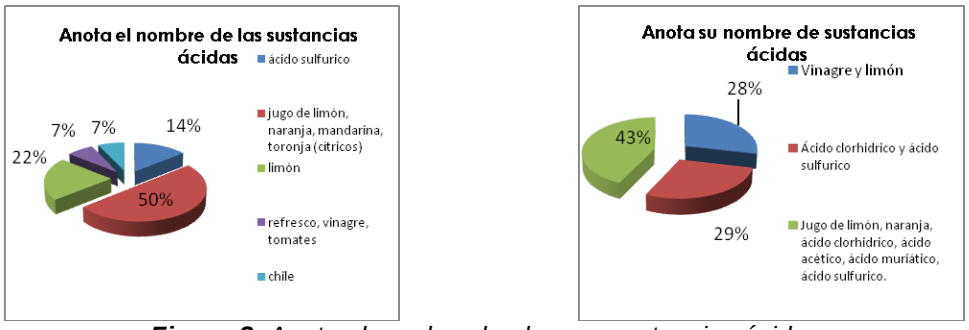


Figura 2. *Anota el nombre de algunas sustancias ácidas*

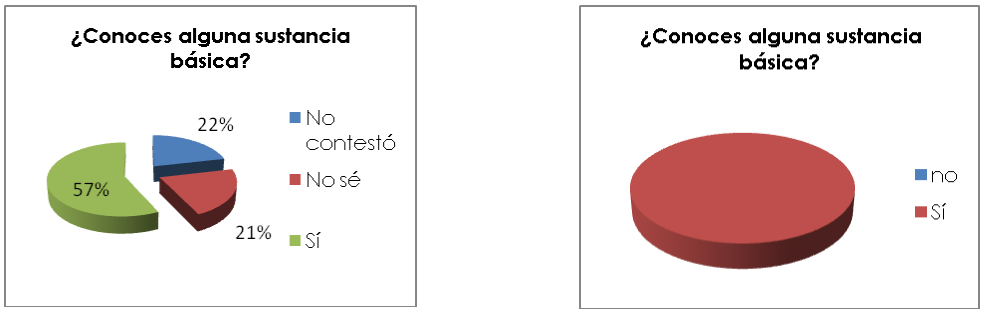


Figura 3. *Respuestas de la pregunta ¿Conoces alguna sustancia básica?*

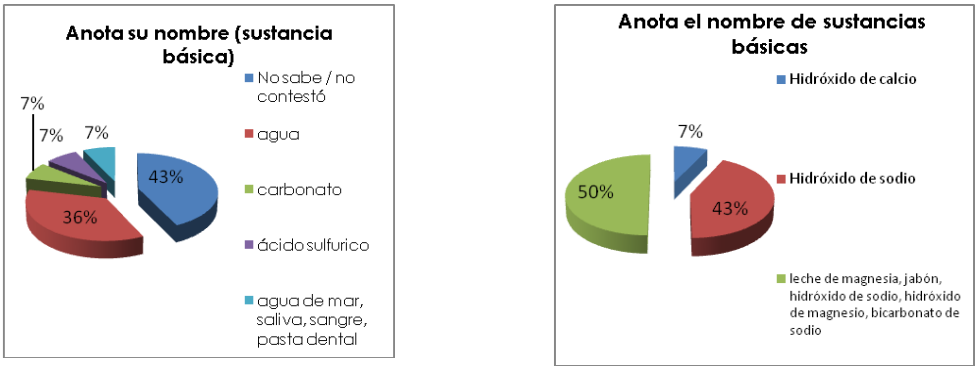


***Figura 4**. Anota el nombre de sustancias básicas*

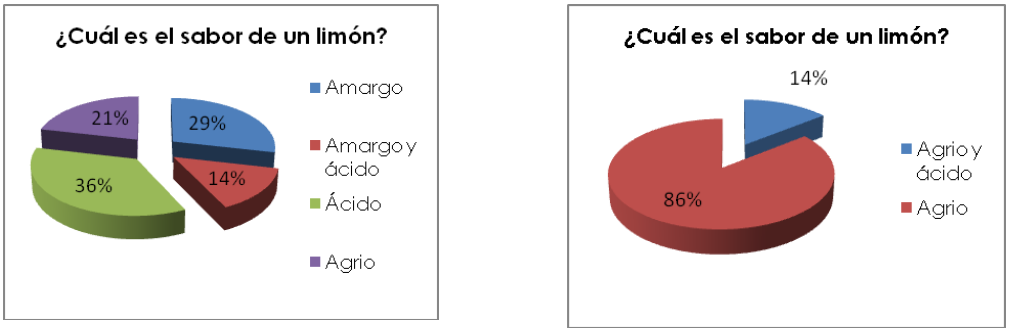


***Figura 5**. Respuestas de la pregunta ¿Cuál es el sabor de un limón?*

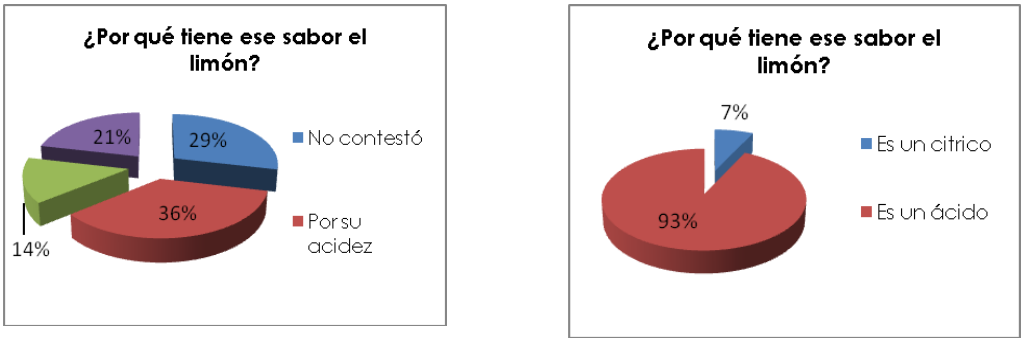


***Figura 6.** Respuesta a la pregunta ¿Por qué tiene ese sabor el limón?*

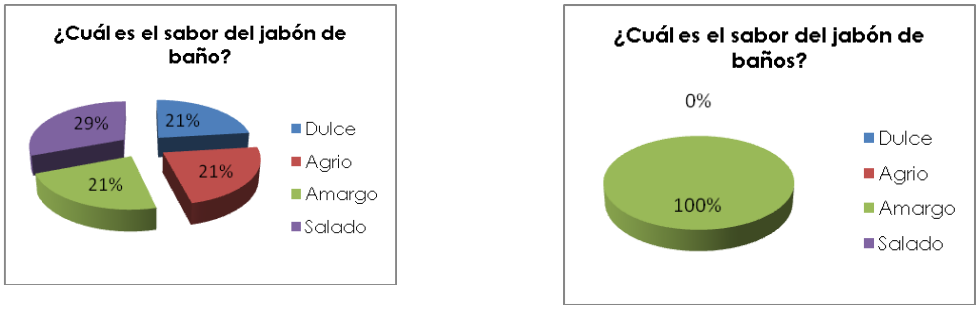


***Figura 7**. ¿Cuál es el sabor del jabón de baño?*



***Figura 8.** Respuesta a la pregunta ¿Cuando te lavas las manos con jabón, percibes una sustancia…?*

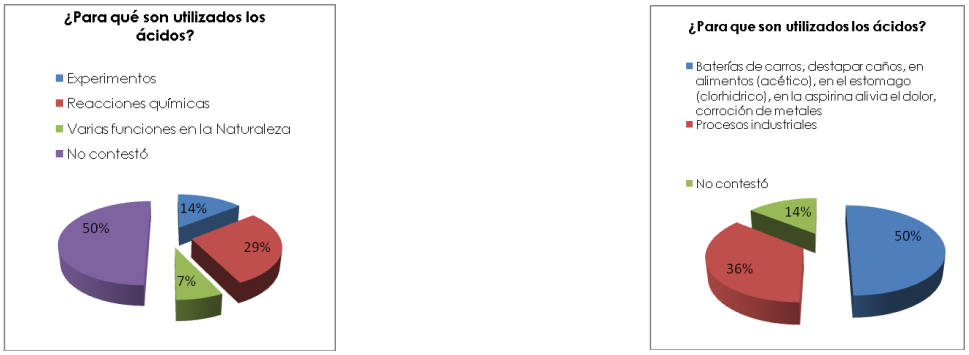


Figura 9. *Respuesta a la pregunta ¿Para qué son utilizados los ácidos?*



Figura 10. *Respuesta a la pregunta ¿Para qué son utilizados las sustancias con propiedades básicas.*



Figura 11*. Respuesta a la pregunta ¿Para qué se utilizan los antiácidos?*



Figura 12. *Respuesta a la pregunta ¿Qué es un ácido y cuáles son sus características?*

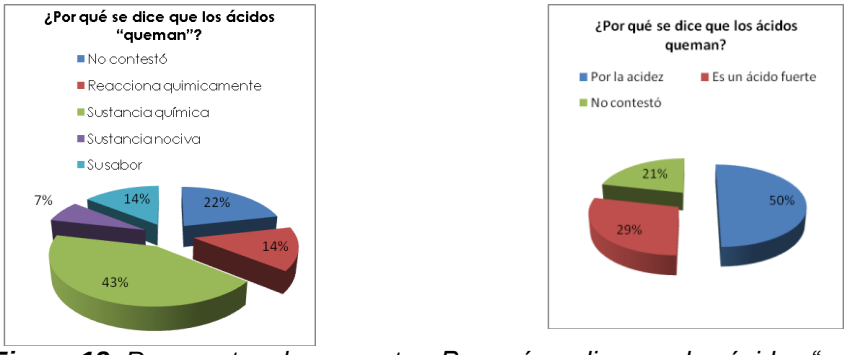


Figura 13. *Respuesta a la pregunta ¿Por qué se dice que los ácidos "queman"?*

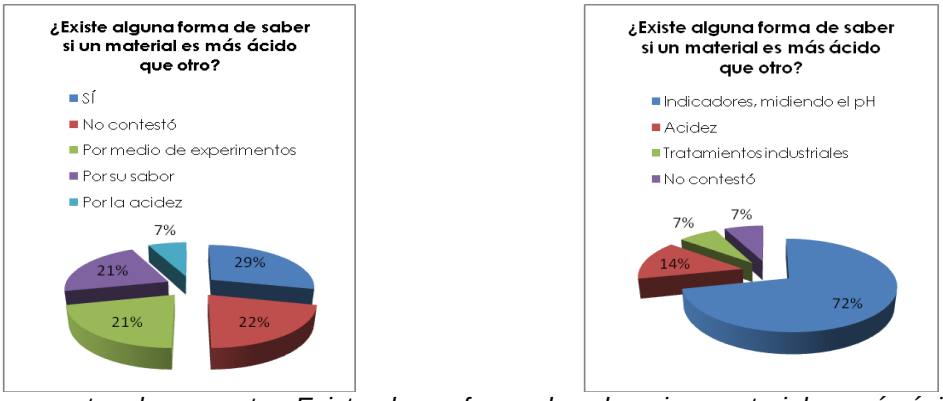


Figura 14. *Respuesta a la pregunta ¿Existe alguna forma de saber si un material es más ácido que otro?*

Entre la información más relevante que se obtuvo de la evaluación diagnostica Pre-test, es la siguiente: el 100% de los estudiantes conocen el término "ácido" debido a que lo han escuchado en su vida diaria así como lo han probado y utilizado en alguna de sus actividades, así como la naranja y otros cítricos los resultados muestran que un 50% de los alumnos han citado ejemplos de ácidos como el limón, la naranja, mandarina, toronja (cítricos), sólo el 21% mencionó al limón únicamente y el 14% identifica al ácido sulfúrico. Las respuestas de los estudiantes muestran que el término base no es muy familiar para ellos, no identifican sus propiedades, el 79% de la comunidad estudiantil describe la sensación del jabón como "resbaloso" y el 21% ha señalado como que el sabor del jabón es "amargo", pero no tienen idea de que estas dos características pertenecen a las sustancias básicas y que ellos las utilizan diariamente en su vida cotidiana.

El 14% ha mencionado como una característica de los ácidos es el sabor amargo o agrio, el 20% quema la piel y la utilización de los ácidos es en las reacciones químicas.

Con respecto a los cambios observados en las concepciones previas de los estudiantes después de la aplicación de la secuencia didáctica y de haber aplicado el examen post-test, se puede comentar lo siguiente:

- El 100% (14 alumnos) afirmaron que conocen una sustancia ácida antes y después de la aplicación de la UD. Inicialmente el 50% de los alumnos identificaron a las sustancias ácidas como los cítricos, el 22% el limón, el 14% ácido sulfúrico. Al final, 43% mencionaron algunos cítricos y compuestos químicos, el 29% nombraron al HCl, H_2SO_4. Se puede observar que el estudiante menciona mayor cantidad de sustancias que se encuentran en su entorno con características de ácido incluyendo sustancias como el ácido sulfúrico y clorhídrico.
- Al comienzo de la UD, el 57% de los alumnos contestó que sí conoce una sustancia básica, el 21% no sabe y el 22% no contestó. Al finalizar la UD, el 100% de los alumnos si conocen una sustancia básica y ha adquirido un nuevo concepto “sustancias básicas”.
- Al comienzo, el 43% de los alumnos no identifica a las sustancias básicas, el 36% mencionaron que el agua es una sustancia básica y el 7% el carbonato. En el final de la UD, el 50% de los alumnos han identificado a la leche de magnesia, jabón, hidróxido de magnesio, bicarbonato de sodio como sustancias básicas. Y el resto ha nombrado un compuesto químico.
- Al inicio los alumnos describieron el sabor del limón como amargo, ácido y ambos (amargo y ácido). El limón es un ácido y su característica es sabor agrio. Finalmente, el 86% de los alumnos han identificado el sabor del limón como agrio y el 14% describieron el sabor como agrio y ácido. Se concluye que los alumnos han descrito una propiedad macroscópica de las sustancias ácidas.
- Las respuestas a la pregunta ¿Cuál es el sabor del jabón de baño? variaron entre dulce, agrio, amargo y salado. Una vez que se avanzó en el tema, el 100% de los alumnos describió el sabor del jabón de baño como amargo.
- En el reactivo cuando te lavas las manos con jabón, percibes una sustancia… el 79% resbalosa y el 21% suave. Al finalizar la UD, el 100% de los alumnos describieron como una sustancia resbalosa, que es una propiedad macroscópica de las sustancias básicas.
- En el reactivo ¿para qué son utilizados los ácidos? El 50% de los alumnos no contestó, el 14% menciono experimentos, el 29% en reacciones químicas. Se observa que los alumnos desconocen el uso de los ácidos, pero al avanzar en la UD, el 50% de los alumnos escribieron que los ácidos sirven para destapar caños, se encuentran en algunos alimentos (acético), en el estómago (clorhídrico), para aliviar algún dolor (aspirina), en la batería de los carros (sulfúrico) y el 36% los ácidos se utilizan en procesos industriales. Así que lo alumnos al finalizar la UD, tienen conocimiento sobre la utilidad de los ácidos en la vida cotidiana, al mismo tiempo identifican y nombran al ácido sulfúrico, ácido acético y a la aspirina como principales ácidos que se encuentran en su vida cotidiana.
- En el reactivo ¿para qué son utilizados las sustancias con propiedades básicas? en la evaluación diagnostica, el 86% de los alumnos no contestaron y el 14% de los alumnos escribió sirven para experimentos y reacciones químicas. En la segunda evaluación final, las respuestas cambiaron a 79% las sustancias básicas sirven para neutralizar a los ácidos (propiedad macroscópica), el 14% de los alumnos mencionó que sirven para aliviar el dolor estomacal y el 7% no contestó.
- En el reactivo ¿Para qué se utilizan los antiácidos? Se obtuvo, el 64% de los alumnos no contestó, el 22% sirven para controlar los ácidos, y el 14% son utilizados para los medicamentos. Al finalizar la UD, el 72% de los alumnos describieron el concepto de antiácidos “es una sustancia básica que sirve contra

la acidez estomacal y neutraliza los ácidos", el 14% son los hidróxidos, el 14% sirven para la acidez gástrica.

- En el reactivo ¿qué es un ácido y cuáles son sus características? Los alumnos en el inicio de esta UD, contestaron 72% de los alumnos no contestó, 1l 14% de los alumnos escribió es una sustancia con sabor amargo o agrio y puede quemar, 7% es algo irritante. Una vez que se terminó la UD, el 86% de los alumnos escribió "sustancia que contiene H+, sabor agrio, conducen corriente eléctrica, neutralizan a las bases, el pH es menor a 7, desprenden gas Hidrógeno y mencionan los indicadores ácido – base. El 14% de los alumnos escribió que un ácido contiene ion hidrogeno y tiene sabor agrio. Aquí se destaca que al principio los alumnos desconocían las características de los ácidos y después los alumnos son capaces de mencionar entre 3 a 7 de ellas.
- En el reactivo ¿por qué se dice que los ácidos queman? Los alumnos contestaron lo siguiente: reacciona químicamente, es una sustancia química, sustancia nociva por su sabor y algunos no contestaron. Estas ideas son al principio de la UD, y finalmente al concluir la UD, los alumnos contestaron que los ácidos queman por la acidez (50%), el 29% porque es un ácido fuerte y solo el 21% no contestó.
- En el reactivo ¿existe alguna forma de saber si un material es más ácido que otro? La respuesta que se obtuvo al final de la UD, el 72% de los alumnos escribieron que si se puede saber mediante la medición del pH, el 14% por medio de su acidez, el 7% son para tratamientos industriales.

CONCLUSIONES

Los resultados observados en las representaciones graficas de las respuestas de los estudiantes antes y después de la implementación de secuencia didáctica, muestran un cambio y avance en el conocimiento e identificación de las sustancias con propiedades de "ácido", como su sabor y principalmente por el cambio de color frente a un indicador ácido-base, así como el incremento en el número de ejemplos que citan. Es evidente en los resultados que al final de la aplicación de la secuencia didáctica el estudiante identifica sustancias con propiedades de "base", concepto que era para ellos casi desconocido y muy poco familiar en su vida cotidiana a pesar de estar en contacto con ellas diariamente, identifican sus propiedades como su sensación al tacto, su sabor y el cambio de color frente a indicadores ácido-base.

El diseño y aplicación de la secuencia didáctica permitió a los estudiantes interactuar con una nueva estrategia de aprendizaje; además, logró acercar a los estudiantes a procesos de lectura, escritura, análisis y reflexión constante frente a los conceptos ácidos y bases.

La actitud positiva de los estudiantes en las actividades experimentales se hizo evidente durante el proceso, al momento de realizar actividades en las cuales se observó compromiso y dedicación por parte de los estudiantes; además, se presentaron situaciones de debate frente al concepto objeto de aprendizaje que permitieron el intercambio de ideas sobre el tema, lo que favoreció un ambiente de trabajo apropiado para el aprendizaje.

Permitir a los estudiantes el trabajo libre en la sección de laboratorio, logró que cada uno de los estudiantes, experimentara, reflexionara y aclara dudas respecto al tema abordado, convirtiéndose en una herramienta de apropiación y consolidación de aprendizaje por parte de cada estudiante. Esto sin la presión de una nota o calificación de sus desempeños en el trabajo en clase.

Al realizar la comparación de respuestas de los alumnos tanto en el momento de inicio como en el cierre, se concluye que los alumnos modifican sus ideas para un mejor aprendizaje, además de que adquieren un nuevo concepto e identifican las propiedades de las sustancias básicas y su utilidad en

su entorno social, así también conocen las propiedades de las sustancias ácidas y son capaces de nombrar algunas de ellas.

En cuanto a los objetivos generales, las actividades experimentales propuestas permiten al estudiante identificar a los ácidos y a las bases de una manera amena y divertida ya que en el transcurso de las UD se observó la participación de los estudiantes así como su interés.
Así que este escrito cumple con las expectativas iniciales no al 100% porque hubo alumnos que por problemas familiares u otra causa, que no asistieron a las actividades experimentales para que su conocimiento ante el presente tema se desarrollara exitosamente.
La figura 15 muestra las fotografías de los estudiantes en las actividades de laboratorio.



Figura 15. *Fotografías de los estudiantes en las actividades experimentales.*

REFERENCIAS

Campanario, J. M. y Moya A. (1999). ¿Cómo enseñar ciencias? principales tendencias y propuestas. *Enseñanza de las Ciencias*, 17: 179-192.

Díaz, F., y Barriga, A. (2002). Estrategias docentes para un aprendizaje significativo: una interpretación constructivista. México: Mc Graw Hill. Kind, V. (2004). Capitulo 8. Ideas sobre ácidos, bases y neutralización. In V. Kind, *Más allá de las apariencias.* Ideas previas de los estudiantes sobre conceptos básicos de química (pp. 89 - 95). México: Santillana.Ladarca, M.,

Chamizo, J.A. y Garritz, A. (1993). "La enseñanza de la química en la secundaria" Contenidos propuestos de los programas de química de la secundaria y recomendaciones para los textos. Educación química 4(3).

Matute, S. (2011). Concepciones de los estudiantes sobre las sustancias ácidas y básicas. Educa. Humanismo, 13: 17-33. Universidad Simón Bolívar - Barranquilla, Colombia

Nieto, M., y Rodríguez, M. (1993). Evolución de los conceptos ácido - base a lo largo de eneseñanza media. *Enseñanza de las ciencias*, 11: 125-129.

Sánchez, B. y Valcárcel, P. M. (1993). Diseño de Unidades Didácticas en el área de Ciencias Experimentales. *Enseñanza de las ciencias,* 11: 33-44.

SEP Programa de estudios 2011, Guía para el maestro, Educación básica secundaria, ciencias.

Zafra, S. (2001). El *aprendizaje total de los conceptos científicos ácido- base*. En *revista de la facultad de ciencia y tecnología.* Universidad Pedagógica Nacional. N° 10: 66-78.

Rol del docente en la administración de proyectos para la enseñanza de la química

Crisóstomo Reyes Margarita Clarisaila[1], Iturríos Santos María Isabel[1], Rebollo Paz Jacqueline[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional-CECyT 8 "Narciso Bassols". Av. Las Granjas 618, Col. Jardín Azpeitia, Delegación. Azcapotzalco, México D. F., CP 02030.

[2]Instituto Politécnico Nacional-CECyT 10 “Carlos Vallejo”. Av. 508 s/n, San Juan de Aragón 4ª Sección Gustavo A. Madero, México D. F., CP 07950.

mcrisostomo@IPN.mx

Fecha de aceptación: 02 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Aplicar la metodología de aprendizaje por proyectos en la enseñanza de las ciencias naturales es un reto para docentes y alumnos en conjunto, para trabajar en forma colaborativa y lograr en el alumnado el aprendizaje. El docente debe de ser capaz de organizar a los estudiantes, vincular el aprendizaje en aula con una situación problemática real y que el alumno pueda adquirir el conocimiento de manera significativa. El proyecto fue que los alumnos elaboraran un producto donde se aplicara la electroquímica con base a sus saberes previos, investigación documental, y los contenidos expuestos en clase para que su producto tuviera una aplicación. Hoy en día la evaluación se basa en el conjunto de conocimientos, destrezas, habilidades y actitudes que permitan a los estudiantes integrar los conocimientos adquiridos en los cursos de nivel medio superior para utilizarlos y aplicarlos en situaciones diversas. En este trabajo se reporta los resultados obtenidos de trabajar el proyecto de electroquímica para el nivel III de química en el CECyT 8 “Narciso Bassols”, evaluado en el periodo 2013-2014 A.

Palabras clave: aprendizaje, proyectos, ciencias naturales, docente.

ABSTRACT

Apply learning methodology for projects in the teaching of natural sciences are a challenge for teachers and students together to work collaboratively and bring in students learning. The teacher must be able to organize students, linking classroom learning with real problematic situation and that students can acquire knowledge significantly. The project was that students draw up a product where applied electrochemistry based on their prior knowledge, documentary research, and the contents presented in class so that your product has an application. Today's assessment is based on the set of knowledge, skills, abilities and attitudes that enable students to integrate the knowledge acquired in high school level courses to use and apply in different situations. In this paper the results of the project work to the level III electrochemical chemistry CECyT 8 "Narciso Bassols," evaluated in the 2013-2014 reported A.

Key words: learning, projects, natural sciences, teacher.

INTRODUCCIÓN

El aprendizaje basado en proyectos es una de las nuevas tendencias en educación. Su éxito está en la capacidad de crear estrategias para interesar al alumno en torno a un tema que le motive y que satisfaga su interés por explorar nuevos conocimientos. El proyecto propuesto debe cumplir los contenidos mínimos marcados en los planes y programas de estudio oficiales. A veces el tema podrá ser elegido por el profesor, otras veces por los alumnos y otras veces de manera compartida, pero siempre debe partir de las necesidades e intereses del grupo. (Actualidad Pedagógica, 2012).

Una de las características del aprendizaje por proyectos es la oportunidad de involucrar un trabajo disciplinario, el cual propicia indagar en los alumnos sus intereses y así poder desarrollar proyectos que generen aprendizajes significativos. Se organiza a los alumnos en pequeños grupos de trabajo y ellos aplican la experiencia que adquieren a lo largo del trabajo en el salón de clase, así pueden explorar sus áreas de interés y construir fortalezas.

Para trabajar por proyectos, es necesario crear y adaptar estrategias e instrumentos que permitan evaluar el desarrollo de competencias y no únicamente los conocimientos adquiridos, para lograr transformar la “enseñanza” en “aprendizaje”. Aunado a esto, el docente se tiene que actualizar y saber cómo aplicar y evaluar estas estrategias.

En el área de las ciencias naturales como lo son la física y la química el aprendizaje por proyectos es una estrategia que ayuda a los profesores de estas disciplinas a lograr de una manera didáctica los objetivos planteados en el Plan y Programas de Estudio. Esta estrategia apoya a los estudiantes para que adquieran conocimientos, mediante la planeación, el desarrollo de estrategias y la solución de problemas.

Las ventajas de este modelo de aprendizaje están en promover que los estudiantes sean creativos y actúen en base al diseño de un proyecto, elaborando un plan con estrategias definidas, para dar una solución a una interrogante y no tan solo cumplir objetivos curriculares.

Los principales beneficios para los estudiantes que ponen en práctica este modelo de aprendizaje son: desarrolla habilidades y competencias tales como colaboración, planeación de proyectos, comunicación, toma de decisiones y manejo del tiempo (Blank, 1997; Dickinsion et al, 1998); integra el aprendizaje en la escuela con la realidad (Blank, 1997; Bottoms & Webb, 1998; Reyes, 1998); el aprendizaje colaborativo permite a los estudiantes compartir ideas entre ellos, expresar sus propias opiniones y negociar soluciones, habilidades todas, necesarias en los futuros puestos de trabajo (Bryson, 1994; Reyes, 1998); los estudiantes se enorgullecen de lograr algo que tenga valor fuera del aula de clase y de realizar contribuciones a la escuela o la comunidad y eso aumenta su autoestima; se acrecentar las fortalezas individuales de aprendizaje y de sus diferentes enfoques y estilos (Thomas, 1998). Todo esto y aún más es lo que implica un aprendizaje por proyectos, ver figura 1.

En resumen el Aprendizaje Basado en Proyectos apoya a los estudiantes a adquirir nuevos conocimientos y habilidades, ya que aprenden a resolver problemas sobre diferentes situaciones que viven al desarrollar su proyecto.

Las desventajas para su implementación, serían las siguientes:

- Requiere de un diseño instrucciones o indicaciones bien definidas.
- En su diseño deberán participar el docente como facilitador de contenidos, el pedagogo y el tecnólogo si es que se van a incorporar las tecnologías de información y comunicación. Todos ellos deberán tener conocimientos básicos sobre diseño de proyectos.
- En ocasiones hay que hacer un gasto, ya que se tienen que comprar partes o equipos para el desarrollo del proyecto.
- Existe dificultad para integrar y coincidir los diferentes horarios para comunicarse entre los equipos participantes.

- Se requiere tiempo y paciencia para permanecer abierto a ideas y opiniones diversas.
- Las diferencias entre culturas generan malentendidos no intencionales.
- No siempre es natural o cómodo actuar de manera especial para llevar a cabo proyectos.
- La conexión por vía telefónica o por sistemas tecnológicos puede ser difícil.

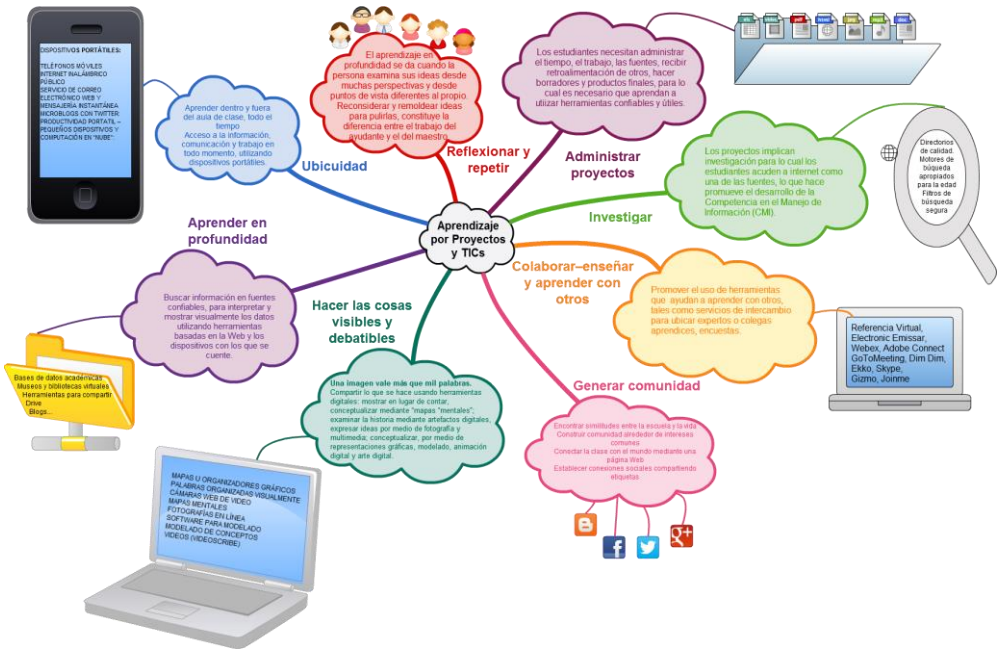


Figura 1. *¿Qué implica el aprendizaje por proyectos? (Dickinson et al, 1998; Katz & Chard, 1989; Martin & Baker, 2000; Thomas, 1998) Fuente: https://marthamedinainem.wordpress.com/momento-ii-adaptacion/*

Para la evaluación de proyectos se debe de considerar muchos aspectos desde el trabajo colaborativo hasta la presentación, la comunicación, el uso de las TIC's y otros elementos importantes, además del aprendizaje de conocimientos adquiridos. La evaluación se da en varios momentos, desde el inicio, durante el desarrollo y al final (Figura 2).

Se debe de plantear bien las metas para ir evaluando los logros y considerar los aspectos principales a evaluar en el proyecto. Los instrumentos de evaluación deben de ir acorde a las metas y objetivos planteados desde el inicio. Las habilidades adquiridas o las fortalezas demostradas por los estudiantes o equipos no deben de pasar desapercibidas y debe de generarse un instrumento o un rubro que marque estas competencias demostradas. El informe solicitado debería estar sustentado o evaluado con una rúbrica o dependiendo del caso se puede solicitar una V de Gowin, también hay que considerar los logros obtenidos en la presentación final del proyecto y sobre todo el aprendizaje adquirido.

El docente juega un papel muy importante en la aplicación de esta estrategia, es un facilitador de recursos y asesorías para que los alumnos realicen sus investigaciones, posee autoridad y tiene la responsabilidad final de la evaluación del proyecto, busca reunir a todo el grupo para aprender y discutir una situación específica que a un alumno o un equipo ha encontrado, utiliza las herramientas e instrumentos de evaluación, enfrenta y supera los retos que impone el que cada alumno construya un nuevo conocimiento.



Figura 2. *Esquema que sintetiza los momentos de evaluación. Fuente: Manual para la evaluación de proyectos e inclusión de TIC en educación. http://www.ibertic.org/*

METODOLOGÍA

Se propone elaborar un producto con la aplicación de la electroquímica.

Se planteó trabajar equipos de dos o hasta tres integrantes, cada equipo realizó su investigación documental y elaboró un prototipo de pila u otra aplicación de la electroquímica. La secuencia de actividades se describe a continuación:

- Formar equipos de trabajo.
- Registrar equipos.
- Plantear la propuesta de proyecto (libre) sobre el tema de electroquímica.
- Definir metas.
- Calendarizar las etapas de revisión sobre el avance el proyecto.
- Guiar a los equipos.
- Dar instrucciones, durante el desarrollo del prototipo e investigación documental.
- Registrar avances y logros de aprendizaje por equipos.
- Aplicar guías de observación para la evaluación de la exposición de los equipos.
- Aplicar rubricas para el informe escrito del proyecto.
- Aplicar rubricas para el prototipo diseñado y elaborado.
- Estructurar aprendizajes adquiridos por cada equipo.

Los instrumentos y rúbricas se manejaron por equipos y se guardaron en cada portafolio de evidencias. Un ejemplo de lista de cotejo o guía de observación se muestra en la figuras 3 y 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Algunos de los proyectos presentados son los que se muestran en la tabla 1.

EQUIPO: INTEGRANTES:

PROYECTO

COLABORACIÓN		CONSTRUCCIÓN DEL CONOCIMIENTO		USO DE LAS TIC´S		EVALUCIÓN
Trabajan en equipo		¿Están aprendiendo unos de otros?		Usa las TIC		Cualitativa
Comparten responsabilidad		Requisito principal es la construcción del conocimiento		TIC´s da soporte en la construcción del conocimiento		Cualitativa
Toman decisiones en equipo		¿Es interdisciplinar?		¿TIC´s son requeridas para construir ese conocimiento?		General

***Figura 3**. Lista de cotejo 1.*

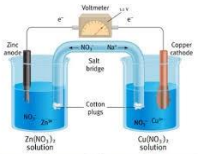
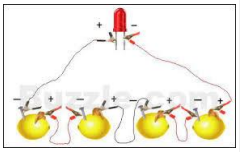
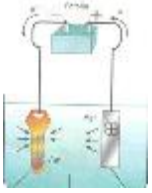
Aspecto a evaluar	Registro de cumplimiento				
	Excelente	Muy Bien	Bien	Regular	Insuficiente
	10	9	8	7	6
Conceptos de la unidad 1 (RAP 1)	Cumple y excede los criterios con explicación, ejemplos y aplicación de ideas de contenido.	El contenido es exacto, completo y muestra una clara comprensión a través de la explicación apropiada y ejemplos.	El contenido está mayormente preciso y muestra una comprensión básica de las ideas clave.	Contenido demuestra una comprensión muy básica , e incluye varias inexactitudes.	La mayoría del contenido no se encuentra, es incompleta y / o extremadamente inexacta.
Conceptos de la unidad 2 (RAP 2)	Cumple y excede los criterios con explicación, ejemplos y aplicación de ideas de contenido.	El contenido es exacto, completo y muestra una clara comprensión a través de la explicación apropiada y ejemplos.	El contenido está mayormente preciso y muestra una comprensión básica de las ideas clave.	Contenido demuestra una comprensión muy básica , e incluye varias inexactitudes.	La mayoría del contenido no se encuentra, es incompleta y / o extremadamente inexacta.
Creatividad e Innovación	Cumple y excede los "buenos" criterios para demostrar la propiedad y la clara comprensión del tema. Utiliza multimedia originales.	Cumple con los criterios promedio.Presenta información de una manera visualmente atractiva usando multimedia.	Organización y diseño muestra la preparación reflexivo y utiliza una variedad de recursos para crear algo original	La información es en gran medida " cortar y pegar " de uno o dos recursos y muestra poca evidencia de la originalidad en el diseño y presentación.	El Proyecto no se ha completado o es claramente plagiado.
Investigación	Cumple con criterios y relaciona la información de al menos cinco recursos. La creación es original.	Proyecto utiliza al menos tres recursos autorizados. Presenta bibliografía consultada.	Proyecto utiliza al menos dos recursos autorizados.	El Proyecto se basa en gran medida de un recurso.	El Proyecto no tiene recursos enumerados.

***Figura 4.** Lista de cotejo 2.*

Durante la exposición y manejo del prototipo, es posible evaluar que cada estudiante:

- Emplea adecuadamente diversas fuentes de información para obtener, procesar y comunicar los conocimientos adquiridos;
- Identifica y aplica adecuadamente conocimientos de soluciones y electroquímica;
- Utiliza diversos instrumentos de medición para obtener información que le permita confirmar o refutar predicciones teóricas;
- Obtiene la información pertinente para resolver un problema, cualitativa y cuantitativamente.

Tabla 1. *Proyectos realizados*

Proyecto	Teoría	Equipo
Electrólisis de agua		
Pila de Daniell		
Batería de cítricos		
Galvanizado		

A continuación se describen, de forma general, actividades con las que es posible determinar el desarrollo de competencias.

- Identifica la diferencia entre celda electrolítica, hidrolisis, pila voltaica y galvanizado.
- Utiliza diagramas de circuitos eléctricos y analiza las diferencias entre conexiones de elementos.
- Aplica conocimientos de solubilidad para preparar disoluciones a emplear en sus prototipos electroquímicos.
- Utiliza adecuadamente el multímetro para comprobar sus predicciones al medir voltaje.
- Explica el funcionamiento básico de dispositivos diseñado en base a los principios de la electroquímica.
- Obtiene la información necesaria para confirmar o refutar sus predicciones.
- Explica el proceso de galvanizado como una reacción en función de la carga eléctrica de los metales para el recubrimiento de otros metales con menor carga.
- Analiza la información obtenida por métodos gráficos

La evaluación se realizó a cada equipo y por integrante, los equipos estuvieron formados por tres estudiantes e inscritos al curso regular de Química III del quinto semestre del C. E. C. y T 8: Durante la implementación del proyecto se dejó el trabajo de investigación documental y se hacia el registro del avance del proyecto. Una semana antes de la exposición del proyecto se realizaron los últimos ajustes y revisión del prototipo diseñado a medida que ya al llevar el experimento en práctica se encontraron los equipos con dificultades de material y reactivos que no consideraron correctamente medibles para su prototipo y en ese momento se corrigieron.

Los alumnos se encontraron con algunas dificultades que en el momento de revisar avances se fueron solucionando con las asesorías dadas.

En la fase de prueba o ensayo antes de la exposición, se presentaron problemas técnicos y hubo que modificar algunos reactivos a emplear.

Se prepararon disoluciones químicas para que algunos proyectos funcionaran de acuerdo al modelo planteado. En esta fase algunos equipos retomaron los cálculos aprendidos en la unidad de soluciones.

Para realizar su presentación, los alumnos entregaron un informe técnico básico sobre su proyecto. Aplicando en este reporte las habilidades de comunicación científica y la del empleo de herramientas de un procesador de textos y un software para elaborar su presentación.

El desempeño y seguridad que mostraron los equipos para la presentación de su prototipo fue satisfactoria y de calidad, los alumnos están en un promedio de 16 a 17 años, y presentan madurez y habilidad para expresar sus conocimientos.

CONCLUSIONES

Es indudable que la asignatura de química está destinada a sufrir cambios en la forma de enseñanza, en la orientación y en la metodología didáctica, probablemente, más rápidos y profundos de los que han tenido lugar en la última década. Por un lado, el papel cambiante de la química, como ciencia cada vez más auxiliar de otras ciencias, pero a la vez es la base de campos de investigación tan importantes para el bienestar de la humanidad como el medio ambiente, los nuevos materiales, la biotecnología, la química médica, la química farmacéutica, la química alimentaria, etc., requerirá nuevos cambios en la orientación curricular de esta materia.

Aunado a esto esta las demandas crecientes de la introducción de las nuevas tecnologías de la información y de la comunicación en la escuela, la alfabetización científica de la sociedad y los resultados de la investigación didáctica para mejorar los métodos de enseñanza de la química requerirán actitudes abiertas y flexibles para resituar y repensar la finalidad, los contenidos y la metodología didáctica de la química en el Nivel Medio Superior del nuevo siglo.

Los resultados de este proyecto fueron satisfactorios y es indudable que esta metodología por proyectos puede dar suficiente apoyo para ayudar a los alumnos regulares y rezagados en asignaturas de las ciencias exactas como la química.

REFERENCIAS

Actualidad Pedagógica. (Enero de 2012). Actualidad Pedagógica. Alternativas para cambiar el modelo actual de aprendizaje. Recuperado el Marzo de 2012, de http://actualidadpedagogica.com/aprendizaje-basado-en-proyectos-en-10-pasos/

Blank, W. (1997). Authentic instruction. In W.E. Blank & S. Harwell (Eds.), Promising practices for connecting high school to the real world (pp. 15–21). Tampa, FL: University of South Florida.

Bottoms, G., & Webb, L. D. (1998). Connecting the curriculum to “real life.” Breaking Ranks: Making it happen. Reston, VA: National Association of Secondary School Principals.

Bryson, E. (1994). Will a project approach to learning provide children opportunities to do purposeful reading and writing, as well as provide opportunities for authentic learning in other curriculum areas? Un published manuscript.

Dickinson, K.P., Soukamneuth, S., Yu, H.C., Kimball, M., D'Amico, R., Perry, R., et al. (1998). Providing educational services in the Summer Youth Employment and Training Program [Technical assistance guide]. Washington, DC: U.S. Department of Labor, Office of Policy & Research.

EDUTEKA (2006). Aprendizaje por proyectos http://www.eduteka.org/AprendizajePorProyectos.php Consultado 09/05/10

Galeana de la O., D. L. (2006). Aprendizaje basado en proyectos. Revista CEUPROMED. Investigación Educativa.

Katz, L.G., & Chard, S.C. (1989). Engaging children's minds: The project approach. Norwood, NJ: Ablex.

Martin, N., & Baker, A. (2000). Linking work and learning toolkit. Portland, OR: worksystems, inc., & Portland, OR: Northwest Regional Educational Laboratory.

Reyes, R. (1998). Native perspective on the school reform movement: A hot topics paper. Portland, OR: Northwest Regional Educational Laboratory, Comprehensive Center Region X.
Thomas, J.W. (1998). Project based learning overview. Novato, CA: Buck Institute for Education.

Estructuras de organización del área de química de la uam de acuerdo con la literatura de corriente principal: 1974-2013

Luna Morales María Elena[1], Díaz Cástulo Fernando[2]

[1]Cinvestav-IPN, Departamento de Servicios Bibliográficos. Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, Delegación Gustavo A. Madero. México, D. F., CP 07360.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco (UAM-A), Coordinación de Servicios de Información (COSEI). Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

elena.5280@gmail.com

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se analiza la producción científica del área de química de la UAM registrada en los índices de citas Web of Science (WoS) de 1974-2013, para determinar los comportamientos de producción y citas de esta área y la forma en que contribuye al crecimiento de la ciencia producida por esta universidad. Para cumplir con el objetivo se aplicó el método bibliométrico que se apoya en los datos que integra la referencia bibliográfica y se complementa con el análisis de redes de coautoría para identificar las estructuras de organización que conforman el área de química. En términos generales la UAM asiste a la ciencia nacional con aportaciones muy significativas que están por arriba del 5% de la producción y 20% en citas. El trabajo orientado al campo de la química aporta el 22% de la producción que registra la UAM en WoS y el 30% de las citas. El departamento de química de la UAM-I contribuye con el 17% de los trabajos y 29% de las citas. La UAM-A con 30 años trabajando en este campo no ha logrado consolidarla, posiblemente por la falta de una estructura organizacional más sólida, como la que actualmente conforma la UAM-I.

Palabras clave: México-educación superior, UAM-producción e impacto, estudios bibliométricos, ciencias químicas, ciencia-México.

ABSTRACT

Scientific production in the area of chemistry UAM rates recorded in dating Web of Science (WoS) from 1974 to 2013, to determine the behavior of production and citations in this area and how it contributes to the growth of analyzes science produced by the university. To meet the goal bibliometric method based on data that integrates the bibliographic references and complements the co-authorship network analysis to identify the organizational structures that make up the area of applied chemistry. Overall attends UAM national science with significant contributions that are above 5% of production and 20% in citations. The work-oriented field of chemistry contributes 22% production that records the UAM in WoS and 30% of the citations. The chemistry department of the UAM-I contributes 17% of jobs and 29% of the citations. UAM-A with 30 years working in this field has failed to consolidate, possibly for lack of a more solid organizational structure, such as that currently forms the UAM-I.

Key words: México-higher education, UAM-production and citations, bibliometric studies, chemical sciences, science-México.

INTRODUCCIÓN

La Universidad Autónoma Metropolitana (UAM) se creó en 1974 durante uno de los periodos políticos y sociales más difíciles en México como consecuencia de una serie de eventos que en conjunto reactivaron la revisión y reorganización de la educación superior a nivel nacional, entre otros: el movimiento estudiantil del 68 que representó un duro impacto a la sociedad de la época; el incremento de los sectores medios de la población que exigían mayor expansión del sistema educativo superior; los cambios económicos y modificaciones estructurales que ocurrían en el país y que no se correspondían con la época (Torres-Cruz, 2009; López-Zárate *et al*., 2000a); la expedición de varias leyes como: la Ley Federal de Educación y la Ley Nacional para la Educación de adultos. En este Ambiente de cambios surge la UAM bajo principios fundamentales: que sea pública, metropolitana, autónoma e innovadora. Su fundación está asociada a dos objetivos primordiales: respaldar la demanda por escolaridad superior que se requiere en México y, convertirse en un sistema innovador en constante transformación (Casillas y López-Zarate, 2005).

En 2013 la UAM cumplió cuarenta años de vida académica, los que le han valido para convertirse en una de las instituciones mexicanas de educación superior más reconocidas en el ámbito nacional e internacional. En parte porque cumple con la génesis con que fue creada y que la distingue del resto de las universidades del país: *Organización académica,* basada en la vinculación de la educación con la investigación; *Estructuras orgánicas,* soportadas en departamentos y divisiones (agrupación de departamentos con áreas afines); *Personal Académico*, relacionado con la contratación de profesores/investigadores siguiendo un esquema de evaluación democrático, de tiempo completo y sueldos decorosos; *Sistema de gobierno y de gestión*, soportado en una rectoría general que comparte funciones con las rectorías de unidad; *Organización multicampo*, conformado por un sistema de arreglo desconcentrado. Este conjunto de principios han permitido que la UAM se integre a los índices internacionales de corriente principal mediante los trabajos de investigación que realizan los profesores/investigadores a través del desarrollo y consolidación de líneas de investigación y la publicación de resultados en fuentes con factor de impacto generando prestigio y reconocimiento a la universidad en los distintos ámbitos (Collazo-Reyes *et al*., 2012).

La UAM comenzó labores con tres unidades: Azcapotzalco, Iztapalapa y Xochimilco, en años recientes se integraron Cuajimalpa y Lerma. La química como tema de investigación se inicia desde 1974, primero en la UAM-I donde se abrieron las áreas de física y química, años después se separan para dar lugar a los departamentos de física y química. A partir de los años 80 se integra el área de química en la UAM-A. Ambos casos constituidos por grupos de investigadores particularmente jóvenes muchos de ellos recién formados. Lo anterior debido a que los químicos reconocidos ya estaban instalados en otras dependencias de instituciones prestigiosas del país. Sin embargo, para atraer la atención y contratación de investigadores acreditados en distintas áreas de estudio, la UAM ofrece contratos especiales, tiempo exclusivo y ofertas salariales bastante atractivas lo que ayudó para incorporar a su planta académica científicos reconocidos con sus respectivos equipos de trabajo (López-Zárate *et al*., 2000b). Cabe destacar que el Departamento de Química de la UAM-I es considerado de los mejores en el país dado que se concibe con la integración de programas de posgrado científicos (García-Colín Scherer, 2001).

Por otro lado, el establecimiento del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) en los años 70, así como varias universidades públicas de educación superior, institutos y centros de investigación con posgrados colaboraron para que la UAM se constituyera en lo que actualmente es, una de las universidades del país con mayor crédito educativo y científico. El CONACYT se funda como un sistema que define, pone en marcha y ejecuta las políticas científicas y tecnológicas que deben promover el desarrollo económico en México (Monteón-González, 2006). Actualmente el CONACYT atiende distintas actividades, además de establecer las formas de regirse dentro del sistema, también provee los recursos a las universidades, institutos y centros de investigación a través de proyectos de

investigación; otorga becas a estudiantes de posgrado, reúne recursos de información que benefician por igual a las comunidades académicas y científicas. De igual manera lleva un control de la producción e impacto científico que logra la ciencia que se realiza en el país y la relación que ésta tiene con la industria. Esto último considerado a nivel mundial como un requisito indispensable para el progreso de cualquier país por la forma en que repercute en el sector económico de las naciones (Delgado-Fernández *et al.,* 2009). En este sentido valorar la actividad científica es parte de un proceso social, se evalúa a los autores, a las instituciones y a los países para determinar la producción y el impacto de los trabajos publicados, con preferencia en fuentes donde se dieron a conocer los resultados de la investigación. De acuerdo con López-Yépes (2000), evaluar la actividad científica es una tarea imposible en exactitud dadas las diversas circunstancias que intervienen para su desarrollo (financiamiento, recursos humanos, materiales, entre otros aspectos); pero también como consecuencia de la complejidad que integran los sistemas de ciencia y tecnología de cada país (González-Guitián y Molina-Piñeiro, 2009). Sin embargo, a pesar de las dificultades que implica evaluar la actividad científica, éste proceso se ha vuelto imprescindible para los países e instituciones, quienes han optado por instalar observatorios de monitoreo y de vigilancia en ciencia y tecnología con la finalidad de contar con bases que ayuden a tomar decisiones con menor riesgo y anticipar cambios (Delgado-Fernández, *et al.*, 2009).

Tomando en cuenta el contexto en el cual se ha desarrollado la UAM, el prestigio que tiene al convertirse en una de las universidades más importantes en México y, considerando que no hay trabajos que muestren los progresos de esta universidad en términos de producción e impacto científico. Se desarrolló una tesis de licenciatura donde se dan a conocer distintos indicadores bibliométricos tradicionales sobre la producción y citas de toda la UAM y específicos únicamente para el Departamento de Química de la UAM-Iztapalapa (UAM-I) considerando el periodo de 1974-2013. Como parte de esta tesis se desprende el presente trabajo que considera como objetivo general: *realizar un análisis de los trabajos registrados en los índices del Web of Science (WoS) publicados entre 1974-2013 con adscripción a dependencias de la UAM, en particular los que cubren investigación en el área de química, para identificar los principales patrones de publicación, citación y estructuras de organización del área.* Como hipótesis se asume *que a través de las redes bibliométricas de coautoría es viable identificar cambios y la conformación de prestigio o capital científico (Bourdieu, 2003), y que éstas nuevas estructuras se corresponden con los periodos de mayor crecimiento en el área de química.*

El trabajo se apoya en el método bibliométrico y se combina con el desarrollo de redes de coautoría. En ambos casos se requiere de las referencias bibliográficas debido a que son base fundamental para este tipo de estudios. Los trabajos con adscripción a la UAM analizados en este estudio se recuperaron de WoS cubriendo el periodo de búsqueda (1974-2013). Entre los principales resultados destacan los siguientes: la UAM dio a conocer sus primeros trabajos de investigación un año después de su fundación publicados por diversos departamentos entre otros: Biología de la reproducción, Física y Química, Filosofía y Biología. La UAM a través de WoS registra un total de 11,360 trabajos y recupera 97,723 citas. El 22% de la producción corresponde a trabajos del área de química, los que consiguen el 30% del global de las citas. Las redes bibliométricas de coautoría muestran grupos estructurados y cohesionados a partir de la década de los años 90.

METODOLOGÍA

A partir de búsquedas realizadas en WoS se recuperaron los trabajos con dirección a la UAM. Se aplicó una estrategia de búsqueda bajo dirección “MEXICO NOT (NM OR NEW MEXICO)” limitando la búsqueda a los años 1974-2013. Dado que para México se obtenían 211,000 registros en total (marzo de 2014), el resultado se refinó por direcciones u organizaciones (Organizations-Enhanced). Se revisó la lista de agencias y se marcaron las distintas formas en que la UAM es dada a conocer por los propios

autores en sus trabajos de investigación, posteriormente se procedió a refinar el resultado lo que generó un global de 11,360 trabajos. Finalmente los trabajos se recuperaron en bloques de 500 registros cada uno, dado que WoS no permite guardar más registros a la vez. Los archivos se salvaron en formato para Windows. Los 23 archivos que se recuperaron se abrieron uno por uno para integrar un archivo único en Excel que conformó la memoria histórica de producción científica de la UAM en fuentes de corriente principal.

El tratamiento de los campos por separado permitió obtener diversos indicadores bibliométricos, no obstante, algunos como las direcciones de adscripción de los autores, las categorías temáticas y la clasificación por tipo de investigación, se realizó apartando y desagregando los datos en hojas distintas de Excel, donde se completaron y normalizaron para obtener catálogos de autoridad que permitan generar indicadores micro, más específicos. Cada uno de los archivos que se trabajaron en Excel finalmente se trasladaron a una base de datos en Access donde se dieron de alta como tablas, entre otras, la que contiene los trabajos completos (todos los campos tal cual se recuperaron de WoS, incluidas las citas) y la que integra las direcciones de vinculación de los autores. Para el desarrollo de las redes bibliométricas se utilizó el software Pajek con el que se trabajaron únicamente los autores del área de química. En este caso fue necesario generar diversas matrices aplicando una distribución por décadas para no saturar la presentación de los autores y de esta manera mostrar redes menos saturadas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra por series anuales los progresos que en trabajos y citas registra la UAM en los índices del WoS. En el caso de la producción se observan crecimientos constantes entre un año y otro. Sin embargo, a partir de los años 90 se observan incrementos en el número de trabajos publicados duplicando los que se producían en los 80.

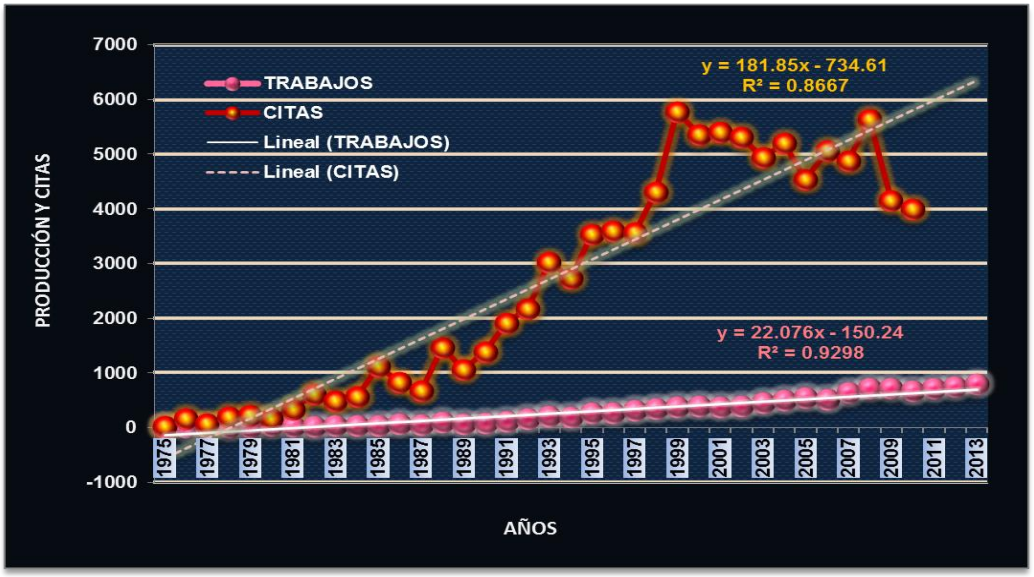


Figura 1. *Distribución por series anuales de trabajos y citas de la UAM, 1975-2013.*

Los años siguientes continúan en ascenso y esto se puede determinar a través del valor de regresión R = 0.9243 que indica que hay un ajuste de crecimiento muy aceptable. Las citas presentan mayor inestabilidad, a la vez que se distinguen tres etapas: la primera cubre de 1975-1989 donde se observa

más que incrementos estabilidad; la segunda, inicia con los años 90 donde se registran los crecimientos más importantes; la tercera comienza en la década de los 2000 donde se observan caídas y estabilizaciones. No obstante estas variaciones el valor de regresión que se origina de la línea de tendencia aplicada a las citas R = 0.8694, infiere que hay un ajuste de crecimiento aceptable. Cabe aclarar que se retiraron los datos correspondientes a los últimos tres años de estudio (2011- 2013). Lo anterior debido a que los trabajos publicados en estos años aun no logran el total de reconocimientos.

La figura 2 da a conocer la distribución de trabajos y citas por unidades de la UAM. Como se observa la UAM-I tiene una participación sobresaliente en trabajos y citas. La aportación de esta unidad es de 72% en trabajos y 73% en citas, lo que infiere que las unidades restantes aportan en conjunto un tercio de lo producción total registrada en WoS. Es por ello que las líneas de la UAM-Global y la UAM-I se aproximan y son más parecidas, las diferencias entre una y otra línea tiene que ver con las aportaciones de las otras unidades. Es importante destacar que las contribuciones de trabajos de las unidades Azcapotzalco y Xochimilco tienen sus mejores momentos durante el periodo de los años 90, los que se mantienen el resto del periodo analizado con ligeras variaciones. En citas los altibajos ocurren con mayor frecuencia mostrando un fenómeno similar en todas las unidades. Los incrementos más altos ocurren a partir de los 90 y las caídas más drásticas se manifiestan a partir de los 2000. Es muy probable que esta caída se deba a que los trabajos no han alcanzado el máximo de citas, no obstante para evitar un descenso mayor se retiraron las citas de los últimos tres años. Cuajimalpa y Lerma no registran relevancia por el poco tiempo que tienen.

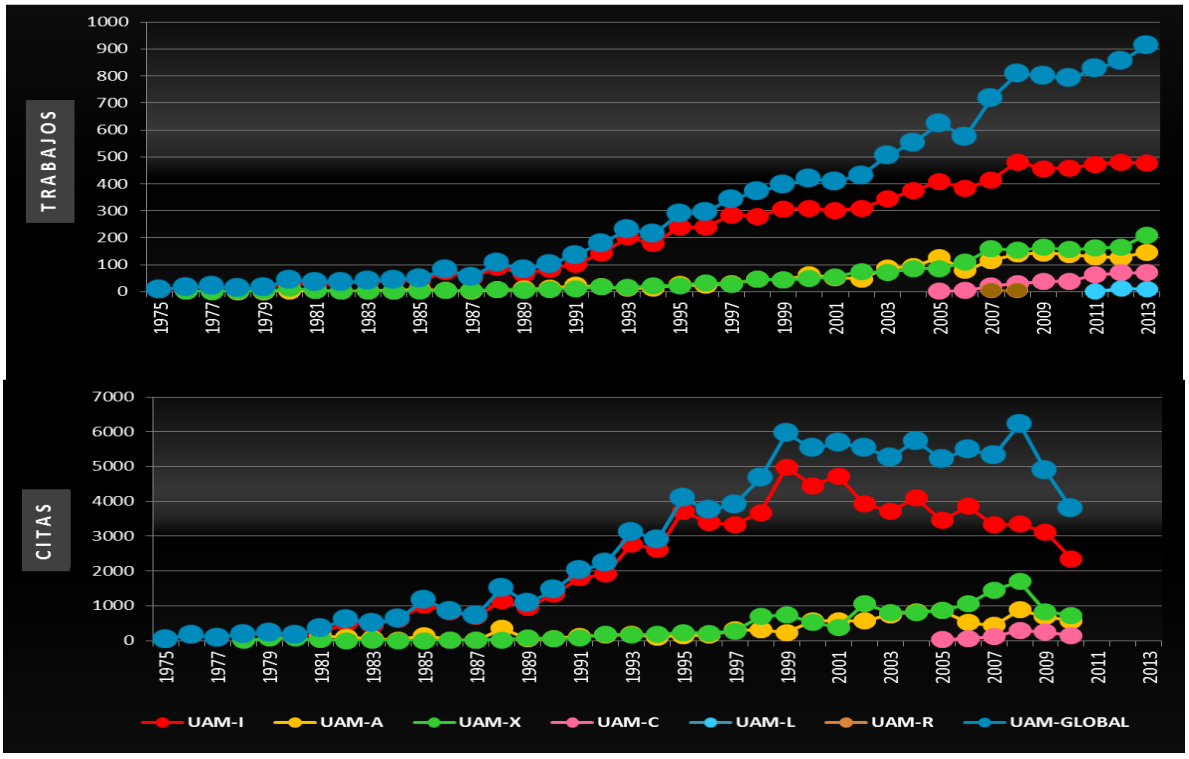


Figura 2. *Trabajos y citas publicados en revistas WoS por unidades de la UAM, 1975-2013.*

Sin duda las estructuras de organización juegan un papel determinante en el desarrollo de la investigación. La UAM-I desde sus orígenes muestra crecimientos que se sostienen durante el periodo analizado, y es la unidad que dio a conocer los primeros trabajos de corriente principal un año después de su creación: tres en el departamento de Biología de la reproducción, tres en Física y Química, dos en Biología y uno de filosofía.

La figura 3 presenta la producción científica generada en el departamento de química de la UAM-I, en la UAM-A y la producción global en el campo. La UAM-I difunde sus primeros trabajos un año después de su fundación con ligeros incrementos que se fortalecen con el transcurso de los años, sobre todo a partir de los años 90. La UAM-A comienza a publicar en este tema en los primeros años de los 80, no obstante es a mitad de los 90 cuando se observan crecimientos más definidos que se consolidan en los 2000. La química-global es el reflejo del crecimiento de ambas unidades, sin embargo, como la UAM-I contribuye con mayor producción por eso su distribución anual es más parecida a la global. En el caso de las citas el comportamiento no es muy distinto, las dos unidades muestran altibajos con descensos en los últimos años, lo que también se ve reflejado en las citas globales. La UAM-I cuenta con un departamento dedicado al estudio de la química, lo que sin duda influye en la producción y citas, la UAM-A no integra un departamento y seguramente esto determina la producción e impacto.

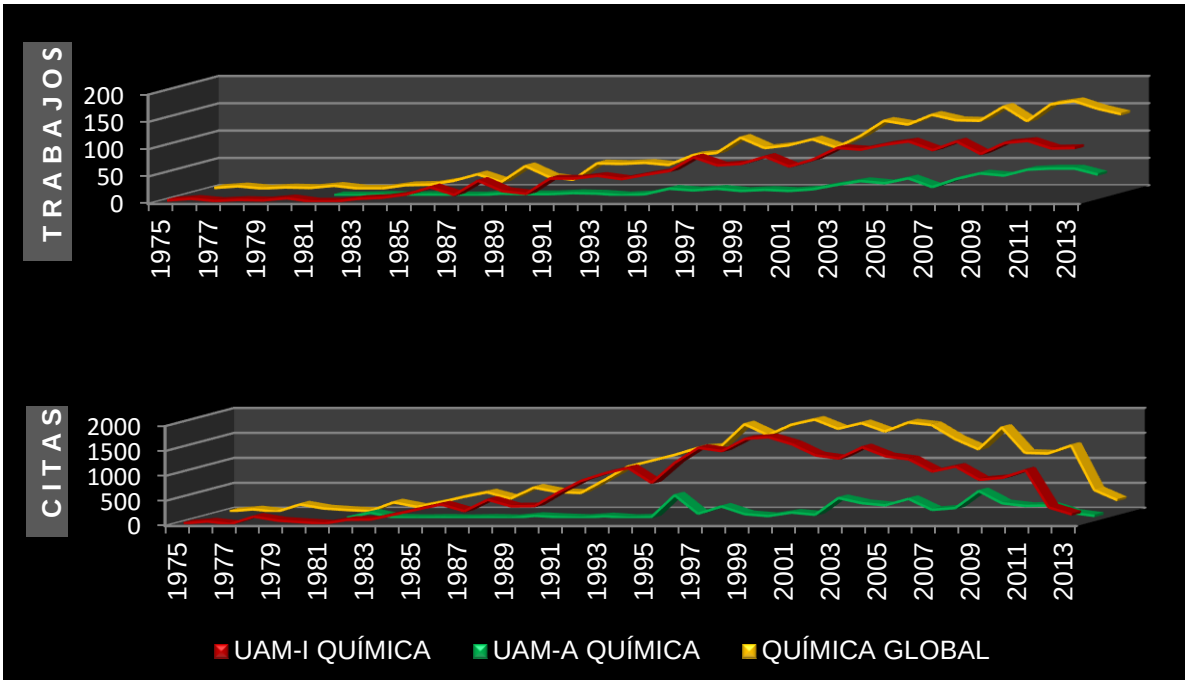


Figura 3. *Trabajos y citas con adscripción al área de química de la UAM, 1975-2013.*

Estructuras de organización del área de química

La figura 4 presenta la distribución de autores del área de química en los diez primeros años de actividad científica. Como se observa hay una mayor participación de autores de la UAM-I, los que comienzan a dar forma a algunas redes poco cohesionadas donde sobresalen autores como: Delonngi, Del Río, Gómez, Corro, Martina, Obregón, Bunge, Braun, ente otros que destacan por un lado, por el prestigio que muestran a través de la producción científica lograda; y por otro, porque son punto de enlace para la unión entre redes. La UAM-A está menos representada debido a que tiene poco tiempo trabajando con temas de química.

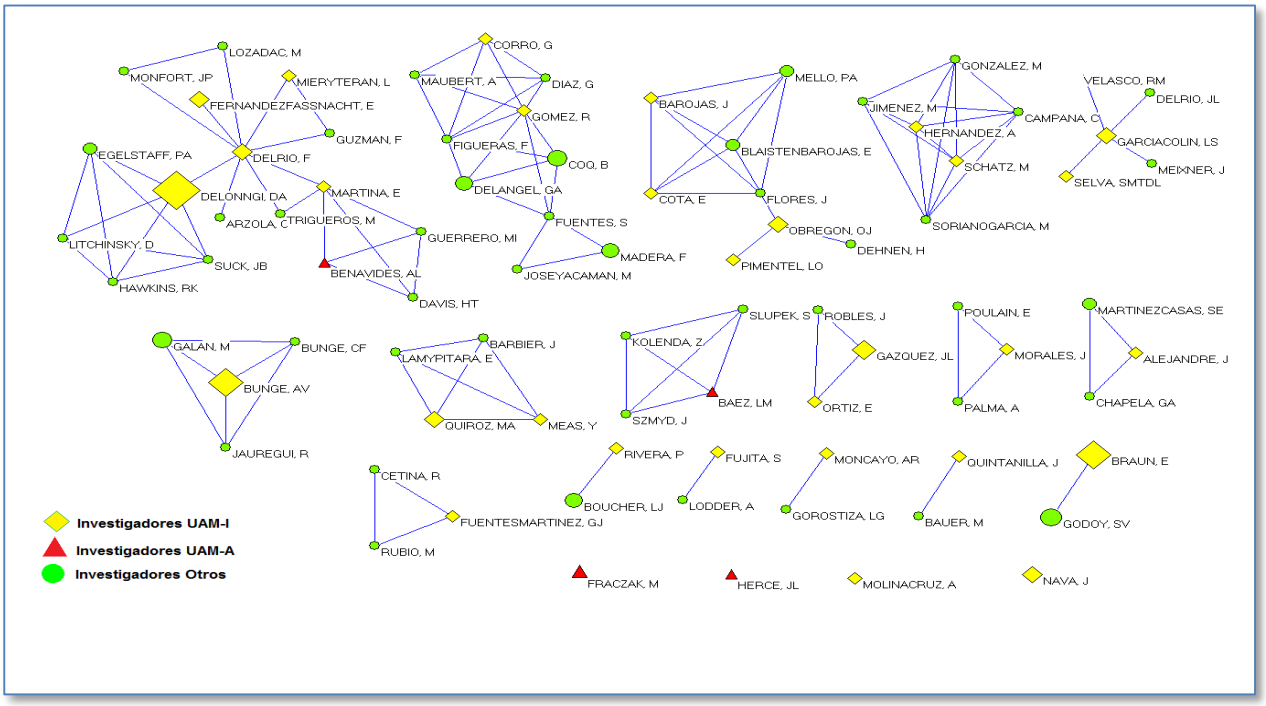


Figura 4. *Red bibliométrica de coautoría del área de química de la UAM: 1975-1984.*

A través de la figura 5 se presenta la estructura de colaboración de los autores del área de química considerando la década (1985-1994). Una primera observación es el incremento de investigadores y la colaboración que alcanzan dando lugar a redes completamente estructuradas. No obstante se distinguen redes independientes integradas por autores prestigiosos que registran alta producción científica; además de autores en autoría única, diadas y triadas. Un aspecto importante a destacar es el reconocimiento que gran parte de los autores logra posicionándose como los de mayor publicación, integrados a redes más densas y cohesionadas. En este caso autores como Del Río, Delonngi y Braun que una década atrás despuntaban por la producción que tenían, en este periodo continúan mostrando prestigio pero no es mejor que el que registran: Gómez R, López T, González I y Meas Y, entre otros quienes consolidaron capital científico y por eso despuntan como los más productivos en sus respectivos departamentos. Cabe señalar que la UAM-A comienza a tener presencia en la producción química con investigadores como: Cisneros, Rodo-Domínguez, Negrón y Morales, sin embargo, es por demás mencionar que la aportación de la UAM-I es superior. La UAM-A requiere de una auto-organización que le ayude a definir mejor sus estructuras de organización.

La figura 6 muestra la coautoría del área de química en el periodo 2009-2013. Se trata de una red completamente estructurada donde se advierte la presencia de nuevos autores, otros que incrementaron capital científico y la continuidad de algunos de los pioneros en el tema en esta universidad. La tercera década no se incluye por el límite de páginas del trabajo, por eso preferimos mostrar el quinquenio, no obstante, en términos generales las redes demuestran que entre un periodo y otro los grupos de investigación se auto-organizan dando lugar a crecimientos en la producción científica.

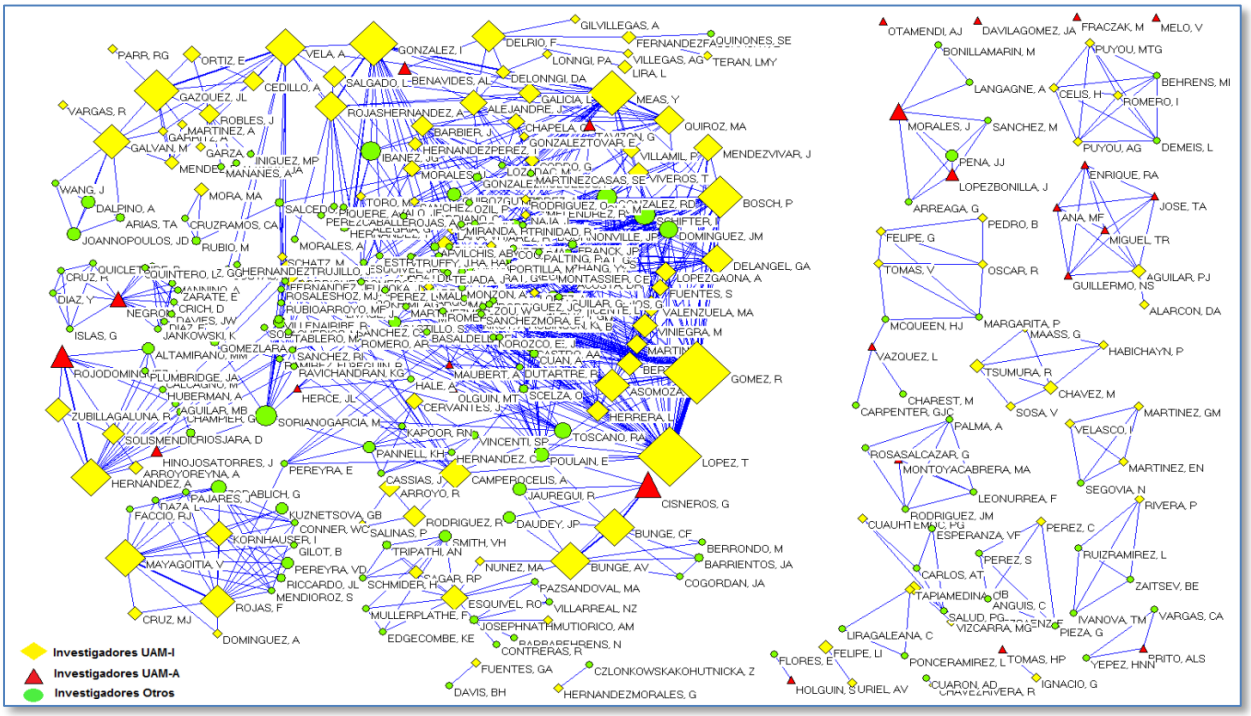


Figura 5. *Red bibliométrica de coautoría del área de química de la UAM: 1985-1994.*

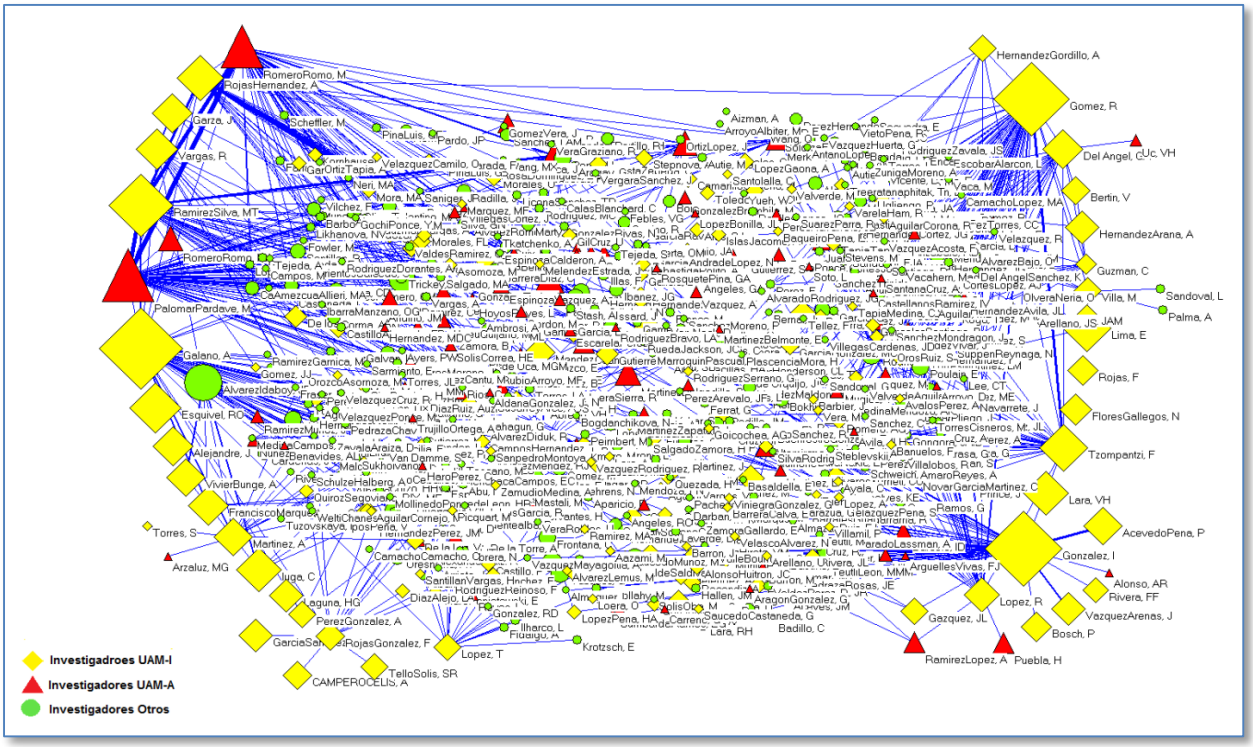


Figura 6. *Red bibliométrica de coautoría del área de química de la UAM: 2009-2013*

CONCLUSIONES

La UAM está ubicada entre las cinco primeras instituciones del país por la producción e impacto científico que registra en WoS y, la segunda en el sector de universidades públicas y privadas (Luna-Morales, 2009). Posiblemente no va a ocupar la primera posición pero hay otras universidades, institutos y centros de investigación que están destacando en la actividad científica y éstas pueden desplazarla (Pérez-Angón, 2012; Escalera-Álvarez, 2013). El periodo de mayor crecimiento de gran parte de las instituciones del país ocurre durante los años 1990 y 2000 como consecuencia de cambios en la política científica aplicada a nivel nacional (Luna-Morales, 2012) donde destacan: el aumento en el número de becas de posgrado otorgadas por el CONACYT, la mejora y crecimiento de programas de posgrado de calidad, el incremento en el Sistema Nacional de Investigadores (SNI), un préstamo otorgado por el Fondo Monetario Internacional para apoyar la ciencia y tecnología en México y, la creación del Programa de Mejoramiento del Profesorado (PROMEP) (Luna-Morales, 2012), dirigido a otorgar tiempos completos a profesores de instituciones de Educación Superior y que esto contribuya al desarrollo de la actividad científica (Zogaib-Achcar, 2000).

Sin duda estas ventajas se han aprovechado al máximo y siguen siendo determinantes en el crecimiento de la ciencia, sin embargo, no se advierte otro suceso similar que reactive nuevamente la actividad científica en el país. En este sentido tanto la UAM como el resto de instituciones dedicadas a hacer ciencia en el país deben considerar esta situación, por ello, los resultados que se muestran en este trabajo pretenden alertar a las instancias de la UAM responsables de definir las políticas científicas, que tomen en cuenta los patrones de producción e impacto que se están mostrando, así como las estructuras de organización que integra la ciencia en sus distintas unidades y divisiones, en particular la que corresponde a la UAM-I donde se está generando tres cuartas partes de la producción y citas globales, y es la que más contribuye en la publicación de trabajos de química.

Esto seguramente no es ninguna novedad, más aun cuando esta unidad está dirigida a hacer investigación en ciencias duras y biológicas, lo que justifica que tenga tres y cuatro veces más investigadores que otras unidades, atributo que esta unidad ha aprovechado y en particular el departamento de química quien ha desarrollado formas de organización de las prácticas científicas con tendencia hacia procesos de auto-organización como esquemas superiores de organización más productivas. En este contexto el departamento de química ha logrado relaciones de colaboración científicas con mayor cohesión en las estructuras de producción, donde la etapa con las formas de organización más estructuradas corresponde con los periodos de mayor productividad. La UAM-A no ha logrado consolidarse quizá porque falta un proceso de auto-organización que ayude a encontrar los esquemas que permitan mayor productividad. Para ello debe apoyándose en los principios que dieron vida a la UAM, generando y relacionando los programas de posgrado con la actividad científica.

REFERENCIAS

Bourdieu, P. (2003). El Oficio del científico: ciencia de la ciencia y reflexividad. Barcelona: Anagrama, 212 p.

Casillas M.A. y López-Zárate R. (2005). Innovación y cambio en la Universidad Autónoma Metropolitana en el futuro próximo. Revista de Educación Educativa 1 (julio-diciembre). Disponible en: https://www.uv.mx/cpue/num1/inves/completos/InnovacionyCambio.html (Mayo, 2015).

Collazo-Reyes F., Luna-Morales M.E., Luna-Morales E. (2012). Aproximación a las formas de organización de la producción científica a través de redes de coautoría. *Avance y Perspectiva*, 4: 1-9.

Delgado-Fernández M., Infante-Abreu M., Abreu-Lee Y., Infante-Pérez O., Díaz-Batista A. y Martínez-Moreno J. (2009). Vigilancia tecnológica en una universidad de ciencias técnicas. *Ingeniería Industrial*, 32: 69-75.

Escalera-Álvarez, J. (2013). Los principales actores de la producción científica internacional en el Estado de Jalisco: 1970-2010. Tesis de Licenciatura y Archivonomía. ENBA, 120 p.

García-Colín Scherer, L. (2001). El desarrollo de la química en México: físico-química y áreas afines. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 45: 123-127.

González-Guitián M.V. and Molina-Piñeiro M. (2009). La Evaluación de la ciencia: revisión de sus indicadores. Contribuciones a las Ciencias Sociales, Noviembre, 1-18.

López-Zárate R., González-Cuevas O., y Casillas-Alvarado M.A. (2000a). Una historia de la UAM: sus primeros 25 años. México: UAM, Vol. I. Pp. 1-25.

López-Zárate R., González-Cuevas O., y Casillas-Alvarado M.A. (2000b). Una historia de la UAM: sus primeros 25 años. México: UAM, Vol. II. Pp. 1-25.

López-Yepes J. (2000). La evaluación de la ciencia en el contexto de las ciencias de la ciencia de la documentación. En: V Encuentro de la Asociación de la Educación e Investigación en Bibliotecología, Archivística, Ciencias de la Información y Documentación de Iberoamérica y el Caribe (EDIBCIC). Granada, España, 21-25 de febrero de 2000.

Luna-Morales, M.E. (2009). La maduración de la ciencia mexicana: un análisis histórico bibliométrico de su desarrollo de 1980-2004. UANM, Tesis de Doctorado, 253 p.

Monteón-González H. (2006). El Consejo Nacional de la Educación Superior y al Investigación Científica (CNESIC) antecedente directo del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), en Congreso Iberoamericano de Ciencia, Tecnología y Sociedad e Innovación CTS+I (junio, 19-23, Palacio de Minería, D.F.), pp. 1-10.

Pérez-Angón, M.A. (2012). Atlas de la ciencia Mexicana: 2012. Disponible en: http://www.atlasdelacienciamexicana.org.mx/versiones-impresas/ (Mayo 28, 2015).

Torres-Cruz I. (2009). A sus 35 años la UAM concreta su cuarto campus y piensa que no hay quinto malo; atiende a 45 mil estudiantes. Crónica, junio de 2009. Disponible en: http://www.cronica.com.mx/notas/2009/437832.html (Abril, 2015).

Zogaib-Achcar E. (2000). El programa de Mejoramiento del Profesorado (Promep) y sus críticas. *Revista Mexicana de Ciencias Políticas y Sociales*, 44: 135-157.

Materiales didácticos para el laboratorio de química analítica I

López-Santiago Norma Ruth[1,2], Flores-Ávila Carolina[2,3],
Cruz-Bailón Harlem Haydee[2], Gamma-González Silvia Citlalli[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental Av. Universidad 3000, México, D.F., CP 04510.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Av. Universidad 3000, México, D.F., CP 04510.

[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Control Analítico. Av. Universidad 3000, México, D.F., CP 04510.

nruthls@yahoo.com

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se presentan 3 tipos de materiales didácticos elaborados con el objetivo de apoyar en la comprensión y asimilación de los fenómenos y conceptos que son la base de las actividades del laboratorio de la asignatura Química Analítica I que se imparte en la Facultad de Química-UNAM. Se presentan presentaciones digitales sobre BPLs, Titulaciones, intercambio de partículas, libros de hojas de cálculo para el Manejo de datos experimentales de titulaciones que incluyen los modelos matemáticos más usuales y el trazo de Diagramas de abundancia relativa, así como 4 videos sobres aspectos teórico-prácticos.

Palabras clave: materiales didácticos, química analítica.

ABSTRACT

This paper presents three types of teaching materials in order to support the understanding and assimilation of the phenomena and concepts that underlie the activities of the laboratory of Analytical Chemistry I, course that is taught at the Facultad de Química-UNAM. They are digital presentations about BPLs, tritations, exchange of particles, books of spreadsheets for the management of experimental data of titrations that include the most common mathematical models and relative abundance diagrams tracing, as well as 4 videos envelopes theoretical and practical aspects.

Key words: analytical chemistry, didactical material.

INTRODUCCIÓN

Las áreas de aplicación de la Química Analítica son muy diversas, como ejemplos se pueden mencionar: la investigación, la verificación de productos, el apoyo a la salud, el análisis ambiental, etc. Los resultados que ahí se generan tienen un alto impacto, tanto en lo económico como en la calidad de un producto, servicio o proyecto, más aún en las decisiones que se toman a partir de ellos (Chauvel, Henslee, & Melton, 2002). Por ende, estas labores deben llevarse a cabo por profesionistas con una formación científica sólida en química analítica, motivo por el cual, es un compromiso garantizar que los profesionistas de la Química que egresan de la Facultad de Química de la UNAM, cuenten con una alta compresión de los fenómenos y las reacciones químicas involucradas, capacidad de observación, análisis, reflexión y síntesis; así como de habilidades para llevar a cabo el trabajo experimental, registro adecuado de resultados y elaboración del informe del trabajo realizado (Woodget, 2003).

Es innegable que en la actualidad las estrategias para transmitir y asimilar conocimientos se han diversificado a un nivel nunca imaginado por los docentes del siglo XX. La variedad y la calidad de la información que es posible encontrar en la web o cualquier medio electrónico hace que la clase tradicional (presencial) sea sólo una de las muchas formas disponibles para adquirir conocimientos. Considerando esta realidad, los docentes del siglo XXI podemos: 1) Buscar estrategias para transmitir los conocimientos necesarios dentro de las 2, 3 o 4 h. que constituyen nuestra clase; 2) solicitar a los alumnos que investiguen sobre determinados temas para hacerlos participes de su aprendizaje, lo que invariablemente lleva como consecuencia que encuentren información poco relevante o definitivamente errónea o 3) manejar una saludable combinación de ambas estrategias, en donde el docente cuenta con el materia digital y/o audiovisual adecuado para abordar y adquirir los conocimientos requeridos por el plan de estudios de nuestra materia y las subsecuentes, solicitando a los alumnos consulten este material previamente para que la clase presencial sea un espacio de discusión, realimentación y profundización de conocimientos.

En este sentido, el laboratorio de la materia Química Analítica I (Clave 1402), que se imparte como asignatura obligatoria en el cuarto semestre de todas las carreras de la Facultad de Química de la UNAM, juega un papel primordial, ya que está encaminado a fomentar la formación científica mediante la aplicación de los conocimientos adquiridos (Orta-Pérez & López-Santiago, 2012).

En este trabajo se presentan 3 tipos diferentes de materiales didácticos (presentaciones digitales, hojas de cálculo y videos) que se elaboraron con el objetivo de apoyar en la comprensión y asimilación de los fenómenos y conceptos que son la base de diversas técnicas analíticas, todo esto dentro de las actividades realizadas en el proyecto PAPIME PE 200914 “Mejoramiento de la enseñanza en el Laboratorio de Química Analítica I (CLAVE 1402)”, del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME), de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM, para apoyar a las necesidades docentes y de formación de recursos humanos dentro y fuera del aula.

METODOLOGÍA

Se trabajó en la preparación los siguientes materiales didácticos:

1. **Presentaciones digitales. Para** su preparación se consultaron numerosas fuentes de información, a partir de las cuales se diseñaron y elaboraron en Power Point, 3 presentaciones didácticas, las cuales fueron enfocadas a temas teórico-prácticos de la materia.
2. **Hojas de cálculo automatizadas.** Manejo de datos de titulaciones potenciométricas y diagramas de abundancia relativa elaboradas en Excel.

3. **Videos.** Se elaboraron 2 videos sobre titulaciones con el software TechSmith/Camtasia y 2 de aspectos prácticos de la materia elaborados en Movie Maker.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Presentaciones digitales

Se prepararon 3 presentaciones digitales:

- **Buenas Prácticas de Laboratorio (BPLs). En** este material se presenta desde la definición de las Buenas prácticas de laboratorio (BPLs), por qué son importantes, hasta las BPLS de Manejo de bitácoras, elaboración de registros, Balanza analítica, preparación de disoluciones, manejo de material volumétrico y de reactivos, entre otros, así como un listado de la bibliografía consultada y recomendada, figura 1.

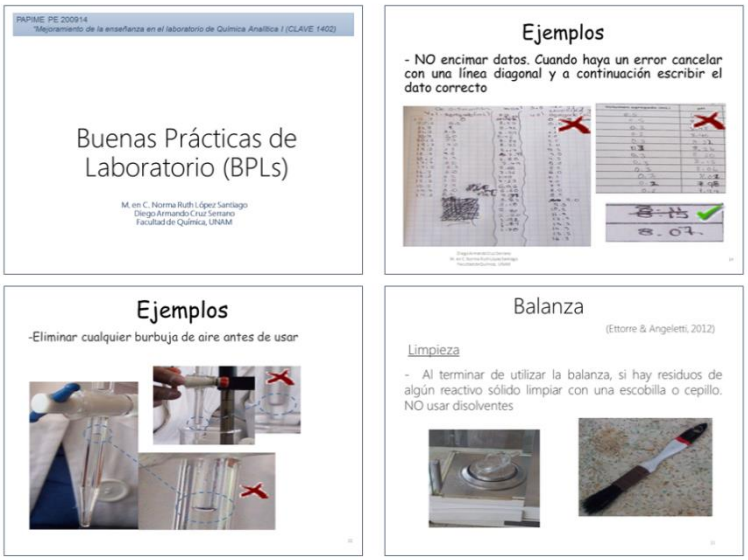


***Figura 1**. Ejemplo de la Presentación digital de BPLs*

- **Manejo de datos de una titulación potenciométrica. En** esta presentación se explican de forma sencilla 4 métodos para el manejo de datos de una titulación potenciométrica (Método de las tangentes, 1era deriva, 2da derivada y Gráfico de Gran), para encontrar el punto de equivalencia y el valor de pKa del analito, así mismo contiene la aplicación de estadística básica (media, desviación estándar, desviación estándar relativa, sesgo), figura 2.



***Figura 2**. Ejemplo de la Presentación digital de Manejo de datos de una titulación potenciométrica.*

- **Intercambio de partículas. En** esta presentación se aborda de manera general y resumida el uso del modelo de intercambio de partículas en la Química Analítica en disolución: identificación del par donador/aceptor, expresión e identificación de la constante de equilibrio, predicción de reacciones, tabla de concentraciones al equilibrio, cálculo de concentraciones al equilibrio, constantes de equilibrio, trazo y aplicación de los diagramas de abundancia relativa, resumen de ecuaciones y las fuentes consultadas para su elaboración, figura 3.

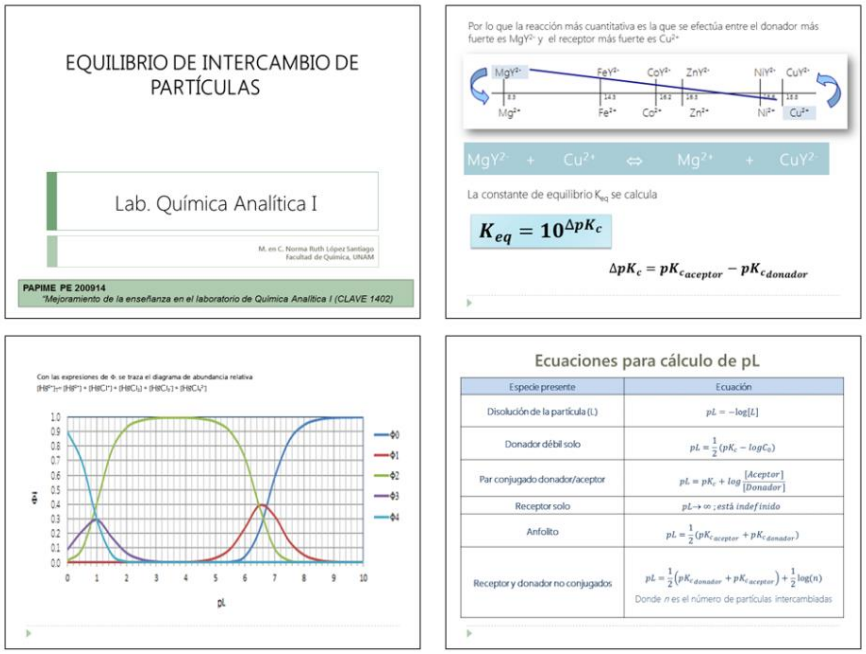


***Figura 3**. Ejemplo de la presentación digital de Intercambio de partículas.*

Hojas de cálculo automatizadas

- **Manejo de datos de un titulación potenciométrica ácido-base**. Se preparó un libro en Excel con hojas de cálculo (HC) para el manejo de datos experimentales de titulaciones potenciométricas. La 1era HC contiene el trazo de la Curva pH= f(mL Titulante), subsecuentemente se encuentran las hojas que permiten obtener el punto de equivalencia usando los modelos matemáticos más usuales: primera derivada, segundo derivada y función de Gran (Harris, 2007), adicionalmente con el Gráfico de la Función de Gran se puede obtener matemáticamente el valor de la constante de disociación ácida para la especie que se esté titulando.

Ácidos
$$V_b * 10^{-pH} = \frac{\gamma_{HA}}{\gamma_{A^-}} K_a (V_e - V_b) \quad (1)$$

Bases
$$V_a * 10^{pH} = \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^+}} * \frac{1}{K_a} (V_e - V_a) \quad (2)$$

Esta hoja de cálculo se puede complementar con la presentación digital mencionada anteriormente. En la figura 4 se muestra un ejemplo de la aplicación de estas HC en la titulación de ácido débil con NaOH.

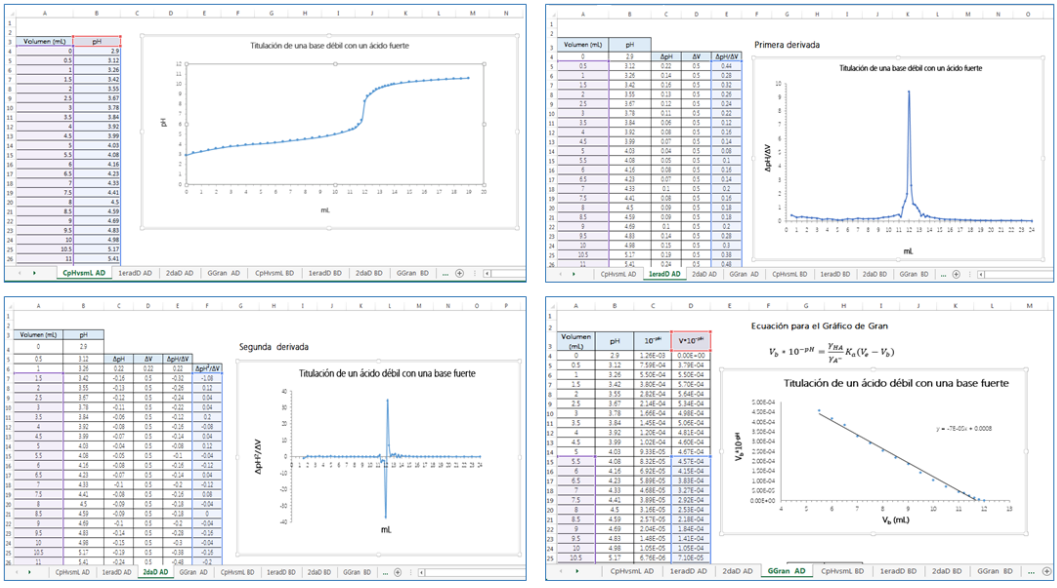


Figura 4. *Ejemplo de Libro de HC para el Manejo de datos de titulaciones potenciométricas.*

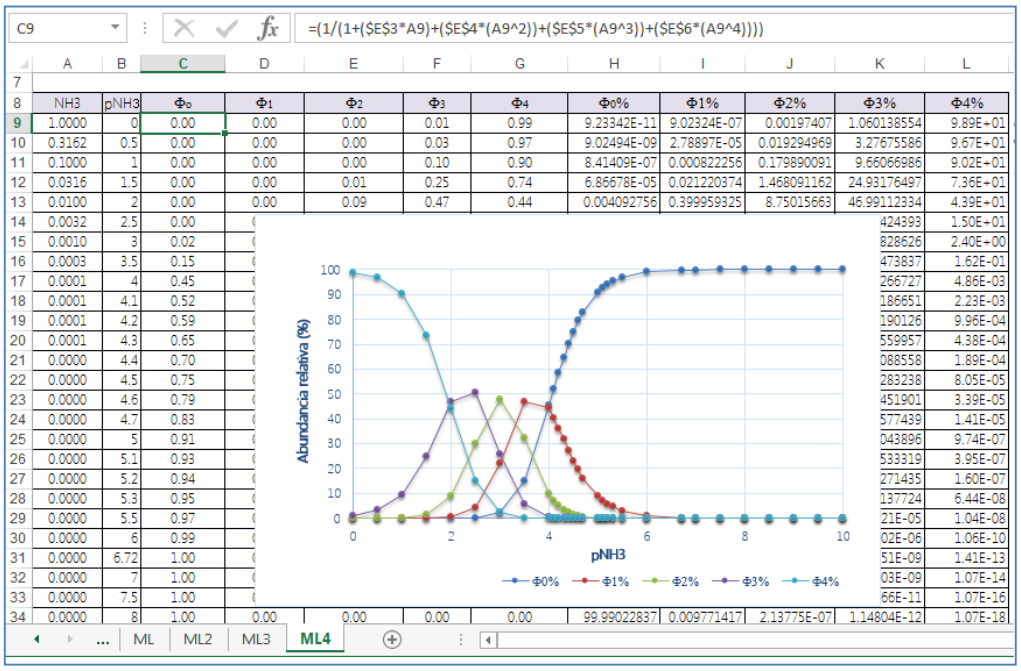
- **Trazo de Diagramas de abundancia relativa**. En la figura 5 se presentan los Diagramas de abundancia relativa obtenidos con el libro de Excel que se preparó, en este caso se resolvió un sistema constituido por cinco especies distribuidas a lo largo de la escala de pNH_3. A continuación se presenta un ejemplo de las ecuaciones utilizadas para un sistema que presenta dos donadores:

$[M^{2+}]$
$$\Phi_0 = \frac{1}{[1 + \beta_1[L^-] + \beta_2[L^-]^2} \quad (3)$$

$[ML^-]$
$$\Phi_1 = \Phi_0 \beta_1 [L^-] \quad (4)$$

$[ML_2]$
$$\Phi_2 = \Phi_0 \beta_2 [L^-]^2 \quad (5)$$

Las ecuaciones y HC también pueden aplicarse al caso particular de un par ácido-base.



NH3	pNH3	Φ0	Φ1	Φ2	Φ3	Φ4	Φ0%	Φ1%	Φ2%	Φ3%	Φ4%
1.0000	0	0.00	0.00	0.00	0.01	0.99	9.23342E-11	9.02324E-07	0.00197407	1.060138554	9.89E+01
0.3162	0.5	0.00	0.00	0.00	0.03	0.97	9.02494E-09	2.78897E-05	0.019294969	3.27675586	9.67E+01
0.1000	1	0.00	0.00	0.00	0.10	0.90	8.41409E-07	0.000822256	0.179890091	9.66066986	9.02E+01
0.0316	1.5	0.00	0.00	0.01	0.25	0.74	6.86678E-05	0.021220374	1.468091162	24.93176497	7.36E+01
0.0100	2	0.00	0.00	0.09	0.47	0.44	0.004092756	0.399959325	8.75015663	46.99112334	4.39E+01
0.0032	2.5	0.00								424393	1.50E+01
0.0010	3	0.02								828626	2.40E+00
0.0003	3.5	0.15								473837	1.62E-01
0.0001	4	0.45								266727	4.86E-03
0.0001	4.1	0.52								186651	2.23E-03
0.0001	4.2	0.59								190126	9.96E-04
0.0001	4.3	0.65								559957	4.38E-04
0.0000	4.4	0.70								088558	1.89E-04
0.0000	4.5	0.75								283238	8.05E-05
0.0000	4.6	0.79								451901	3.39E-05
0.0000	4.7	0.83								577439	1.41E-05
0.0000	5	0.91								043896	9.74E-07
0.0000	5.1	0.93								533319	3.95E-07
0.0000	5.2	0.94								271435	1.60E-07
0.0000	5.3	0.95								137724	6.44E-08
0.0000	5.5	0.97								21E-05	1.04E-08
0.0000	6	0.99								02E-06	1.06E-10
0.0000	6.72	1.00								51E-09	1.41E-13
0.0000	7	1.00								03E-09	1.07E-14
0.0000	7.5	1.00								66E-11	1.07E-16
0.0000	8	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	99.99022837	0.009771417	2.13775E-07	1.14804E-12	1.07E-18

Figura 5. *Ejemplo de Libro de HC para trazo de Diagramas de abundancia relativa=f (pL).*

Videos

- **Videos aspectos teóricos sobre titulaciones.** Se elaboraron en el software TechSmith/Camtasia los materiales audiovisuales de *Titulación de Fe(II) con MnO_4^- en medio ácido* y *Titulación de un ácido débil con base fuerte*. En cada video se ilustran el balanceo de la reacción que sucede, el cálculo de la constante de equilibrio, se muestra la tabla de variación de especies, se identifican los puntos clave de la titulación y especies que imponen el potencial o el pH en cada caso, así como las ecuaciones válidas para mismo, se calcula la evolución del potencial o pH en el transcurso de la reacción y se traza su representación gráfica, en la Figura 6 se muestran algunas secciones de los videos, la duración de cada video es de aproximadamente 8 minutos. El video *Titulación de un ácido débil con base fuerte*, se encuentra disponible en YouTube con el siguiente link https://www.youtube.com/watch?v=zRFQerQ7ois&feature=youtu.be
- **Videos sobre aspectos prácticos del Laboratorio. Los** videos de los aspectos prácticos se realizaron en Movi Maker a partir de material fotográfico, uno de ellos trata de *Las Buenas prácticas de Laboratorio*, ilustrándose a grandes rasgos los principales puntos a tener en cuenta para el trabajo de laboratorio y el otro aborda aspectos a considerar para obtener datos confiables en las titulaciones volumétricas, además de que es posible consultarlo en YouTube en el link http://www.youtube.com/watch?v=CBVKlu8nAEo. Cada video tiene una duración aproximada en 5 minutos.

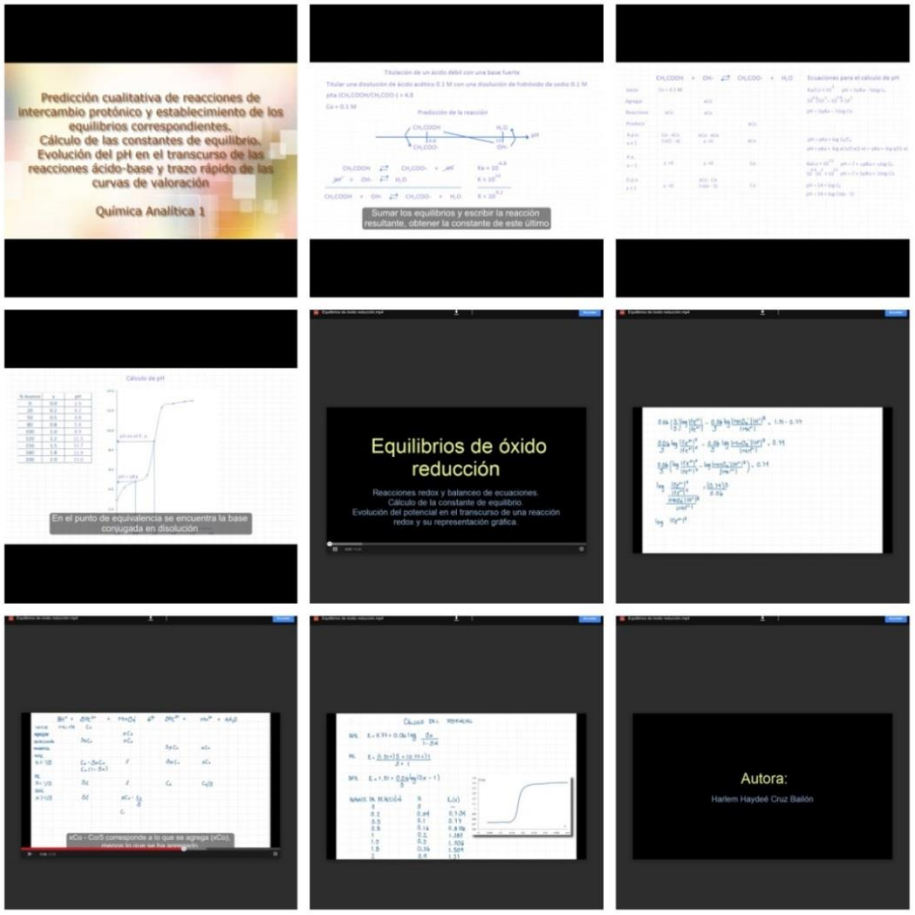


Figura 6. *Ejemplo de los videos de sobre titulaciones Redox y Ácido-Base.*



Figura 7. *Ejemplo de los videos de sobre aspectos prácticos.*

CONCLUSIONES

Los tres tipos de materiales didácticos que se elaboraron cumplen con el objetivo de apoyar a las necesidades docentes y de formación de recursos humanos dentro y fuera del aula. Las presentaciones digitales y los videos incluyen los principios de algunos de los principales temas del programa de la asignatura, por lo que resultan materiales didácticos útiles para diversificar las rutas de asimilación de los conocimientos manejados en el área de química Analítica. Por otra parte los libros de hojas cálculo, son un gran apoyo en docencia e área de investigación, los diagramas de abundancia relativa resultan muy útiles para la resolución de cuestionamientos prácticos y la aplicación de las HC para el Manejo de datos de titulaciones potenciométricas es innegable.

Al incluir diferentes formas de presentar los temas de asignatura, utilizando recursos diferentes y complementarios a los tradicionales, es posible apoyar a un número mayor de alumnos reconociendo que existen diferentes formas de aprendizaje y de focalizar la atención en un tema.

AGRADECIMIENTOS

Las autoras agradecen al Proyecto PAPIME PE 200914 “Mejoramiento de la enseñanza en el laboratorio de Química Analítica I (CLAVE 1402) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM por el apoyo otorgado.

A Diego Armando Cruz Serrano por su apoyo en la presentación de BPLs

REFERENCIAS

Chauvel J., Henslee W., Melton L. (2002). Teaching Process Analytical Chemistry. Analitycal Chemistry, 381A-384A.

Harris D. C. (2007). Análisis químico cuantitativo. Barcelona: Reverté.

Orta-Pérez M., López-Santiago N. (2012). Desarrollo de habilidades científicas en el laboratorio de Química Analítica I. Memorias in extenso del XXV Congreso Nacional de Química Analítica, 582-587.

Woodget B. (2003). Anal. Chem., 307A-310A.

El conocimiento tradicional-científico y la enseñanza-aprendizaje en el territorio inuit: percepción del cambio climático en Alaska

Cano Wendy[1], Calvo Solano Oscar David[2]

[1]Posgrado en Filosofía, Ciencia, Tecnología y Sociedad de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU). Tolosa Hiribidea 70, 20018, Donostia, Gipuzkoa, España.

[2]Programa de Estudios Sociales de la Ciencia, la Técnica y el Medio Ambiente (PESCTMA)-Centro de Investigaciones Geofísicas (CIGEFI) - Instituto de Física Teórica (IFT) - Universidad de Costa Rica (UCR). Ciudad de la Investigación, Sede Rodrigo Facio, San Pedro, 11501-2060 San José, Costa Rica.

wcano001@ikasle.ehu.es

Fecha de aceptación: 02 de agosto de 2015. Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Tradicionalmente el proceso de enseñanza-aprendizaje de la ciencia se hace a través de ejemplos prácticos en el laboratorio siguiendo una detallada metodología científica. Pero qué sucede cuándo esos procesos se desarrollan en el entorno en que se habita. Más aún, cuando día a día se observan cambios en el ambiente producidos por lo que los científicos llaman cambio climático. A través de narrativas longitudinales de habitantes de la comunidad Inuit se obtuvo información detallada sobre el comportamiento y efecto que las condiciones meteorológicas han tenido sobre el sistema climático local y por ende cambios en su territorio. Los resultados muestran el binomio de conocimiento tradicional y científico en acción, además de que la percepción del cambio climático es evidente y modifica incluso el proceso de enseñanza-aprendizaje que transmiten los Inuits a las nuevas generaciones. Es necesario el rescate de sus conocimientos locales y respeto a su forma de vida, pero de la misma forma la incorporación del conocimiento científico.

Palabras clave: conocimiento tradicional, conocimiento ecológico Inuit, enseñanza-aprendizaje, conocimiento científico, cambio climático.

ABSTRACT

Traditionally the teaching-learning process of science is performed through practical examples in the laboratory following the scientific method. But what happens when these processes are performed in the surrounding environment. Moreover, changes in the environment caused by what scientists call climate change are happening. Through longitudinal narratives of the Inuit community, it was obtained detailed information on the behavior and effect that weather conditions have had on the local climate system and therefore changes in its territory. The results show the binomial traditional-scientific knowledge in action. Perceptions of climate change is clear in the community and even modify the teaching-learning process that transmit the Inuit to new generations. The rescue of local knowledge and respect for their way of life is necessary, but also the incorporation of scientific knowledge.

Key words: traditional knowledge, Inuit Ecological Knowledge, teaching–learning process, scientific knowledge, climate change.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento atmosférico define en gran medida la vida en el Ártico y por supuesto de los habitantes de la región. La variabilidad climática que se presenta, por mínima que sea, puede generar cambios que influyan en la caída de la nieve, en lo frío de los vientos, las zonas donde el liquen y los helechos crecen o incluso influyen en si los artefactos mecánicos utilizados por la comunidad Inuit funcionan (Thorpe, 2000). Los Inuit han desarrollado vínculos profundos con el clima, el ambiente (su entorno) y con la naturaleza que les ha permitido vivir en un ambiente con condiciones climáticas adversas y cambiantes. Estos saberes tiene sus raíces en un sistema de conocimientos tradicionales que utilizan para entender e interpretar su ambiente biofísico (Laccarino, 2003). Al mismo tiempo, estos sistemas de manejo de su ambiente forman parte integral de su identidad cultural y de su integridad social (Mazzocchi, 2006).

Actualmente, el conocimiento que poseen los Inuit sobre el cambio climático ha sido reconocido como relevante por la comunidad científica. Principalmente porque el conocimiento científico sobre los procesos físicos, químicos y ecológicos de la región ártica era limitado, además de que el Ártico resulta ser un indicador ecológico de los cambios climáticos y finalmente porque no se cuenta con la información de referencia histórica que permitan medir los datos (Riedlinger & Berkes, 2001). Sin embargo, el conocimiento tradicional que poseen los habitantes de esta región resulta incompatible con los conocimientos científicos del mundo occidental. Por ejemplo, al tener su propia forma de concebir su realidad (y su propio idioma), los Inuit utilizan el término Sila para referirse al poder espiritual relacionado con el clima (Rasmussen, 1927), o bien al poder místico que impregna toda la existencia y los vínculos que se generan con el ambiente (Birket-Smit, 1924). Al traducir Sila como simplemente clima se pierde la esencia e implicaciones socioculturales que incluye ese término y la forma de interconexión con su ambiente.

Pareciera existir incluso una incompatibilidad entre las diferentes formas de entender la variabilidad climática que se presenta en esa región. Por una parte, se tiene a los habitantes locales que se enfrentan directamente con esos cambios en su día a día y observan de primera mano esas modificaciones y, por otra parte, los científicos que ponen a prueba los datos duros y objetivos para probar sus hipótesis sobre el cambio climático. No obstante, la realidad que los Inuit están enfrentando es que su territorio se está modificando e incluso llegando a afectar la relación que tienen con sus alimentos, pues está íntimamente ligada a aspectos culturales, físicos, emocionales, psicológicos e incluso la salud espiritual de la comunidad (Lynn et al., 2013). El ejemplo sobre la forma de vida y aprendizaje que tienen en esta comunidad es relevante para este caso de estudio, pues muestra cómo se da el proceso de enseñanza-aprendizaje - lo que es considerado como el Conocimiento Ecológico Inuit (IEK por sus siglas en inglés, Thorpe, 2000) - y cómo éste se ve modificado por la influencia del cambio climático en el ambiente, de esta forma también los conocimientos tradicionales se ven afectados pues esas modificaciones inciden en la certeza del saber local.

El modelo tradicional de enseña-aprendizaje en ciencias (Aikenhead, 1992) se ve muy limitado cuando se enfrenta a estos casos particulares en donde el conocimiento científico y tradicional parecieran confrontarse y las formas de saber local contrastan con los modelos de ciencia occidental. De manera general, se puede decir que los sistemas de conocimiento tradicional poseen un acercamiento más holístico y no separa sus observaciones en diferentes disciplinas tal y como lo hace el sistema occidental (Iaccarino, 2003). Es importante destacar que el conocimiento tradicional no realiza interpretaciones lineales, tal y como lo hace el sistema científica con causas y efectos, sino que se tratan de interconexiones que forman ciclos multidimensionales en donde todos los elementos del sistema están interactuando (Freeman, 1992). Aún más importante resulta que estos conocimientos tradicionales son necesarios para solucionar algunos problemas regionales, una vez que se haya reconocido su importancia y valor. El hacer uso de estos conocimientos además, permite seguir

contando con este cúmulo de saberes (Olivé, 2010). Es decir, se hace uso eficiente de este sistema de conocimientos tradicionales, al mismo tiempo que se preservan.

En esta investigación se identifican y caracterizan las implicaciones que tiene el conocimiento tradicional de los habitantes Inuit locales a través de narrativas longitudinales y la manera como los procesos de enseñanza-aprendizaje se van modificando a la par de los cambios en la variabilidad climática en la región. Estos cambios son percibidos por la comunidad local y responden al mismo tiempo a una flexibilidad interpretativa para enfrentarse a la modificación del territorio de los Inuit.

METODOLOGÍA

Durante esta investigación se realizaron treinta y cuatro entrevistas semiestructuradas a habitantes de la región Inuit. Estas entrevistas se llevaron a cabo en 2013 y fueron realizadas a actores de la comunidad que fueron identificados previamente por su participación en foros sobre cambio climático en Alaska y Canadá. El guión de entrevistas se estructuró en cinco secciones con un total de veinticinco preguntas, las cuales incluían aspectos sobre la vida diaria, la percepción de su entorno respecto al pasado y el presente, el clima, la naturaleza (entendida como la relación de los habitantes con los sistemas bióticos y abióticos) y sus perspectivas de vida para ellos y su comunidad, incluyendo las futuras generaciones. Posteriormente, se seleccionaron a seis actores relevantes, los cuales habían sido activistas y defensores de las costumbres y conocimiento Inuit desde hace más de veinte años. A estos actores se les realizó una entrevista a profundidad, y a través de narrativas longitudinales se logró obtener información relevante sobre sus observaciones respecto a los cambios en su entorno debidos al clima (Sila).

Posteriormente, se realizó el análisis de las narrativas y se identificaron observaciones comunes respecto al cambio climático local. Además, mediante el paquete informático Atlas Ti para el análisis cualitativo de datos (versión 5.2) se reconocieron diversos factores que tienen relación con el cambio climático. Se identificaron cambios significativos en el proceso de enseñanza-aprendizaje los cuales fueron contrastados para poder obtener conclusiones y elaborar una propuesta que permita sentar las bases para generar una política pública anticipada local para mitigar eventos extremos y sus efectos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Conocimiento tradicional

La edad media de los entrevistados fue de 72 años (Tabla 1), de los cuales sólo hubo una participante mujer. La mayoría de los entrevistados tiene contacto directo con el medio ambiente, por lo que conoce profundamente su medio, ya que se dedica a actividades al aire libre como la caza, la pesca o la recolección, además de actividades particulares dentro de su comunidad. Cabe destacar que todos los entrevistados se refieren al clima como Sila, lo cual implica un sistema de interconexiones con el medio biofísico y el poder espiritual que eso representa. Este aspecto tuvo que interpretarse con mucho cuidado, pues no hay un significado en el conocimiento occidental que se apegue a su visión, pero al mismo tiempo entender lo que Sila representa para los Inuit, permitió entender los valores locales y parte de su cosmovisión que es heredada y transmitida de manera oral de generación en generación y que hasta la fecha no se ha perdido. Lo cual permite tener un panorama distinto al científico que establece lazos de conexión que permite dar soluciones locales específicas y de acuerdo a lo que perciben sus habitantes. Además, de poder seguir haciendo uso de esos valores y conocimientos que hasta la fecha les ha permitido vivir en una zona con condiciones climáticas adversas y muy específicas.

Tabla 1. *Participantes en las entrevistas a profundidad realizadas en 2013.*

Entrevistado	Comunidad	Edad	Profesión
Alonak	Qurluqtuq	75	Cazador
Keyok	Iqaluktuutiaq	82	Pescador
Nalvana	Haniraqhiq	52	Ama de casa
Komak	Qurluqtuq	77	Cazador
Kaniak	Iqaluktuutiaq	69	Recolector-Guía
Algona	Qurluqtuq	80	Cazador

A pesar de que los entrevistados pertenecían a tres comunidades diferentes, hubo una correspondencia en sus narrativas, en sus observaciones y en la descripción de los cambios en su entorno respecto a la variabilidad climática que perciben y la afectación que tienen en sus actividades cotidianas. Por ejemplo, Keyok, el entrevistado de mayor edad (82 años) refiere cambios en la percepción de la temperatura siendo ésta más elevada que en años anteriores, inclusive en invierno (ukiug).

Las observaciones que los Inuit tienen sobre su entorno es profundo, es transmitido de generación en generación y sus observaciones relacionadas con un sistema social-biofísico en donde las interconexiones son vitales, las han realizado por muchos años (Levin, 1999). Mediante el programa Atlas Ti, versión 5.2, se realizó un análisis cualitativo de la información de las entrevistas en el que su percepción de la variabilidad climática está fuertemente asociada con diversos factores y cambios en su ambiente natural, dependiendo de la estación del año en la que se encuentra (Figura 1).

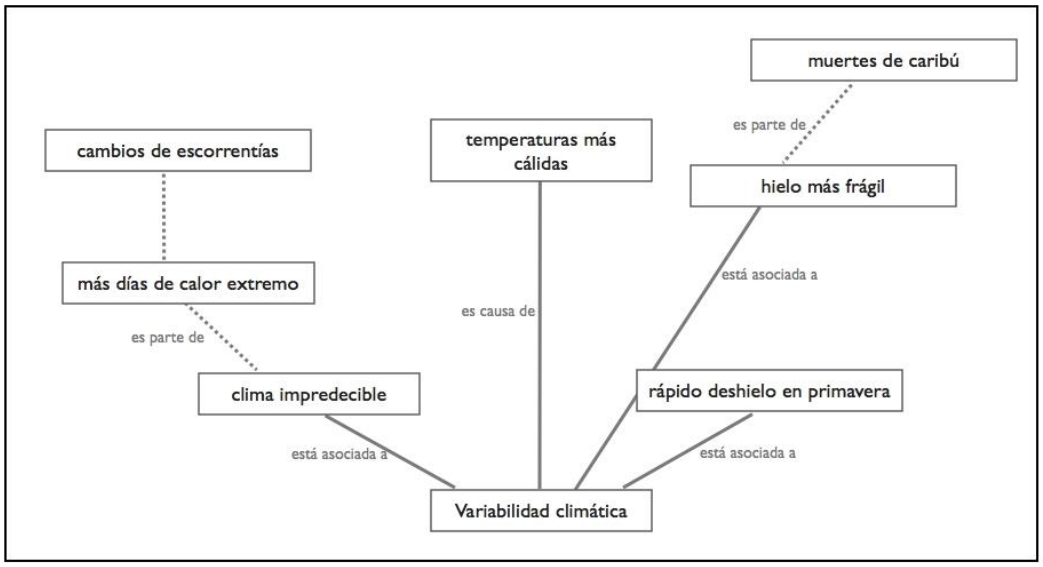


Figura 1. *Análisis cualitativo (Atlas Ti versión 5.2) de las entrevistas a Inuit de tres comunidades que corresponde al eje temático de variabilidad climática en donde se evidencia la relación que existe de esas variaciones con los cambios en la naturaleza*

Modificación del territorio Inuit

Los cazadores Inuit reportan un adelgazamiento en el hielo de ríos y mar, esto perjudica su actividad de recolecta de frutos y por supuesto de la caza para autoconsumo. Esto es congruente con otras investigaciones en las que se menciona el deterioro en poblaciones salvajes de caribús y mamíferos que migran a la región, principalmente porque mueren al cruzar los ríos durante su migración debido al adelgazamiento de la cubierta primaria de hielo (Ford & Furgal 2009). De la misma forma, el cambio en la ruta de migración hace que los cazadores tengan que recorrer distancias más grandes para poder cazar. Otra modificación que reportaron durante las entrevistas se refiere a los cambios en el permafrost que básicamente alteran los patrones de escorrentía durante la primavera. En las narrativas es común la referencia a los cambios en la estacionalidad de los movimientos de la vegetación y los animales.

Una constante a la que los Inuit se han enfrentado en los últimos diez años y a los cuales no estaban adecuados, son los paisajes secos de la tundra y la proliferación de la vegetación. Esto podría parecer una ventaja al contar con un mayor número de frutos para la recolección y que resultan un atractivo para otras especies animales. Sin embargo, no es así, ya que esa vegetación cuando se seca trae también un aumento considerable de incendios forestales (Ray *et al*., 2012).

En el caso del pescador entrevistado, su mayor preocupación radica en que desde hace treinta años aproximadamente, ha detectado un desplazamiento hacia el norte de especies de focas y peces, y el aumento del nivel del mar, con fluctuaciones de las mareas más extremas. Esto no sólo ha dificultado su actividad y deteriorado su salud debido al esfuerzo adicional que implica trasladarse a otras zonas. Inclusive, se vio obligado a reubicar su vivienda debido a que el mar estaba acercándose a su hogar. La pérdida de su vivienda, que durante ocho generaciones había ostentado su familia, fue un detonante que le generó estrés y angustia, aunado con el hecho de que esta casa era un punto de referencia para los habitantes de esa comunidad y trajo consecuencias económicas no contempladas. Por ejemplo, los peces que antes pescaba los compraban en su misma comunidad, sin embargo, los peces que atrapaba en zonas más alejadas no eran del gusto de los consumidores.

Las observaciones de los Inuit indican una conciencia generalizada de que el clima está cambiando, las narraciones orales mediante las cuales transmitían sus conocimientos, se han tenido que ir adaptando a estos procesos y nuevas dinámicas. De la misma forma, al ser esos cambios tan radicales, no hay manera de prever la reacción de los habitantes ni la respuesta que darán. Cabe destacar que aunque las observaciones de los Inuit y los datos científicos duros que se obtuvieron en esta investigación tienen resultados muy similares, el contexto para interpretar su significado difiere con frecuencia. De ahí la dificultad de que puedan ser capaces de usar ese conocimiento tradicional, así como sus observaciones, para lograr un cambio político que les permita regular, denunciar y modificar esos cambios no deseables que atentan contra su bienestar y calidad de vida.

Como parte de los resultados obtenidos, se generaron bases de datos dentro de las cuales se identificaron actores relevantes y observaciones concretas respecto a la variabilidad climática y la modificación del territorio Inuit, que representan un punto de partida para construir redes sociotécnicas que articulen tanto a esos actores relevantes como actividades a realizar para lograr un cambio en el contexto social. Aunado a esto, tanto el conocimiento local y tradicional que sustentan los Inuit como el conocimiento científico generado por la comunidad de expertos, han resultado muy valiosos para tener una nueva aproximación y sustento de estos cambios que resultan relevantes y son bien aceptados por los tomadores de decisiones. Las evidencias tanto empíricas (observaciones del Sila por parte de los Inuit) como las evidencias científicas (observaciones de los expertos) permiten conformar elementos claves en el momento de buscar soluciones plausibles, realizables y con efectos a diferentes plazos, que solucionen oportunamente la situación que se vive actualmente en la región.

Proceso de enseñanza-aprendizaje

Los Inuit están enfrentando un cambio en su territorio debido a la modificación de las condiciones atmosféricas. Incluso, las relaciones cotidianas que han establecido con su entorno se han visto afectadas. Dentro de su tradición oral de transmisión de saberes y conocimientos se encuentran procesos de enseñanza-aprendizaje basados en la observación y en la práctica diaria. Sin embargo, estos procesos también se han visto afectados por el cambio en las temperaturas y efectos ligados a este fenómeno climático. Por ejemplo, las nuevas generaciones de Inuit están perdiendo el conocimiento de sus antepasados por dos razones principalmente. La primera es que debido a los cambios en las condiciones meteorológicas, también se ven afectados los desplazamientos y dinámicas de los animales, vegetación, mareas, lluvias, deshielo, entre otros, lo que propicia un cambio en la conducta de los pobladores, adoptando estilos de vida occidental que inciden en su estado de salud y de vivir.

Simplemente, se comienzan a dejar de lado esos estilos tradicionales de vida para adoptar una nueva forma poco compatible con la de esa región. La segunda razón, que está muy relacionada con la primera, es que al dejar de ser acertados estos conocimientos locales, comienza a haber una desconfianza por parte de los habitantes sobre ese saber. Por ejemplo, hay periodos en los que se sabe que el salmón comienza a llegar a zonas bajas, pero por los cambios en la escorrentía, su patrón de movilidad cambia, por lo tanto, el conocimiento que se tenía de los ancestros comienza a perder su validez en el presente. El conocimiento que habían venido acumulando los antiguos Inuit deja de ser útil y acertado, creando cierta inseguridad sobre la veracidad de esos conocimientos.

Tradicionalmente el proceso de enseñanza-aprendizaje de la ciencia se hace a través de ejemplos prácticos en el laboratorio siguiendo una detallada metodología científica, sin embargo, pensar que este tipo de prácticas son adecuadas en el entorno Inuit parece inadecuado e incluso es restrictivo. Al comparar el modelo científico con el conocimiento ecológico tradicional (IEK) Inuit (Sila) hay marcadas diferencias que podrían parecer incompatibles e irreconciliables. En la figura 2 se muestra el esquema de interacciones en donde se comparan el modelo tradicional de enseña-aprendizaje en ciencias y el modelo tradicional de los Inuit. Ambos modelos parecieran enfrentarse y las formas de saber local

contrastan con los modelos de ciencia occidental. Por ejemplo, respecto a las condiciones del hielo en la comunidad Inuit ha habido fuertes cambios que distan de lo que aún enseñan los mayores a las nuevas generaciones, siendo esta una de las principales dificultades a las que se enfrentan los saberes milenarios ante cambios tan abruptos. Los periodos de tiempo en los que se esperaba el invierno o bien el deshielo durante la primavera han cambiado y esos conocimientos tradicionales han perdido valor y sobre todo utilidad para la vida de los Inuit.

Adaptarse a estos cambios no ha sido fácil, sobre todo si se considera que la forma de transmisión de conocimientos está siendo más lenta que los rápidos cambios climáticos que se presentan en la región. Esos conocimientos locales en determinado momento se vuelven simples narrativas o historias. Sin embargo, el valor de estos conocimientos tradicionales para las investigaciones científicas es relevante, dado que son un registro histórico de los hechos del pasado. Investigaciones como esta, basada en narrativas, permite dar a conocer los antecedentes y formas de vida en un pasado remoto, además de entender los cambios que son percibidos por los habitantes de esa zona. En la actualidad está habiendo una co-existencia de saberes en la región.

El binomio de conocimiento tradicional y científico está en acción y se van apropiando de él tanto los científicos expertos que trabajan en la zona, como los habitantes del área van haciendo suyos los aspectos científicos. Incluso, se está llegando a gestar un nuevo vocabulario en donde ambas visiones encuentran un sitio para ser de utilidad en ambas esferas del saber y permiten intervenir en el mundo de manera eficiente. La percepción del cambio climático es evidente para los habitantes y ante las complicaciones que presentan al transmitir sus conocimientos tradicionales y las incertidumbres por la rápida modificación y variabilidad climática, ha habido también una modificación en el proceso de enseñanza-aprendizaje que transmiten los Inuit a las nuevas generaciones.

Los cambios más significativos en el proceso de enseñanza-aprendizaje para los Inuit, reside en la forma en que están integrando otros sistemas de conocimiento que les permita utilizarlos en la vida diaria. Es decir, el conocimiento científico está en acción, aunado a los valores holísticos que el conocimiento tradicional les ha dado. En este punto de la investigación se están haciendo uso de modelos de reducción de escala (downscaling) y análisis de series meteorológicas que permitan con datos científicos tener información sobre la variabilidad climática de la región. Una vez que se tenga esta información se podrá comparar con las percepciones en las narrativas de los entrevistados para verificar si sus narrativas están basadas en solo un sentir subjetivo o tiene base más firmes.

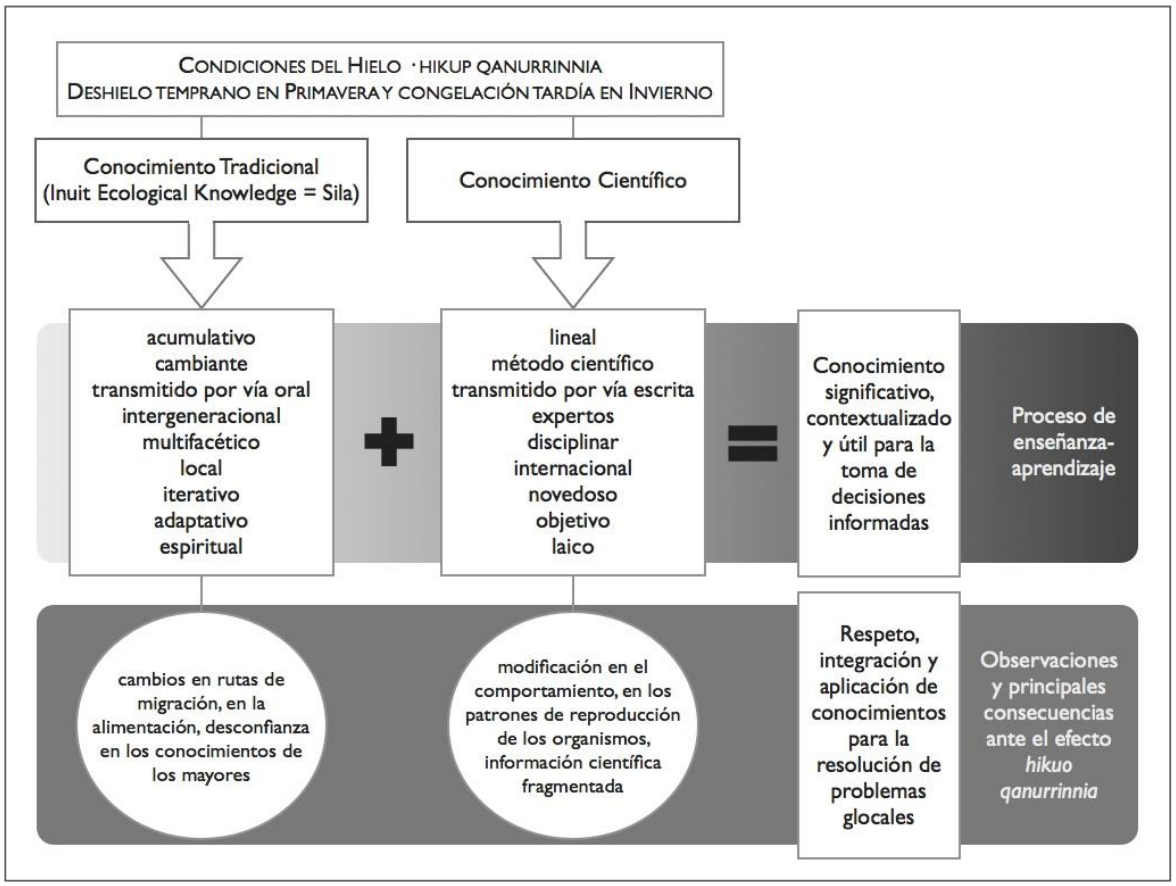


Figura 2. *Interacción del proceso de enseñanza-aprendizaje y las interacciones del conocimiento tradicional con el científico para la toma de decisiones ante un elemento en cambio en la región Inuit: las condiciones del hielo-hikup qanurrinnia.*

Pese a las diferencias marcadas, es importante señalar que un aspecto requerido para incidir de manera eficiente ante estos cambios climáticos, es incluir una visión que considere ambas perspectivas, tanto la científica como la tradicional. Estos cambios son percibidos por la comunidad local y responden al mismo tiempo a una flexibilidad interpretativa para enfrentarse a la modificación del territorio de los Inuit. La elaboración de una propuesta que permita sentar las bases para generar una política pública anticipada local para mitigar eventos extremos y sus efectos está sustentada en la postura de que el conocimiento sólo adquiere sentido dentro de su contexto cultural (Feyerabend, 1987) y que el respeto, integración y aplicación de los conocimientos locales son tan valiosos como los aportados por la ciencia occidental. Tal y como lo reconoce Mazzocchi (2006), el conocimiento local no sólo está más integrado a los sistemas naturales, además permite hacer frente a la incertidumbre y la imprevisibilidad.

Es importante reconocer, tal y como lo están haciendo los Inuits, que tanto el conocimiento científico como el tradicional tienen sus raíces en la misma realidad. El aporte más valioso del conocimiento Inuit y su IEK radican en la historia cultural y la riqueza que ha de ser aprovechada, reconocida y respetada. Lo que está sucediendo con los conocimientos Inuit involucra una transformación de actitudes, prácticas, formas de ser y entender el mundo e innovar con cambios en las políticas públicas, desde la educación, ciencia, tecnología, hasta los sistemas económicos y culturales. Reconociendo sobre todo, el punto de partida de los conocimientos de sus ancestros y una evaluación objetiva de lo que tienen y hacia donde desean ir. Los actores entrevistados son una muestra de cómo los habitantes Inuit se

involucran en la toma de decisiones sobre su comunidad y la manera en la que han ido desarrollando capacidades para enfrentase a estos cambios, tanto de clima como de nuevas formas de saber y conocer el mundo.

CONCLUSIONES

El conocimiento tradicional que poseen los Inuit sobre su entorno les ha permitido sobrevivir en ambientes hostiles. Actualmente ese conocimiento da sustento incluso de cómo el proceso de enseñanza-aprendizaje se vuelve relevante cuando se aplica para la resolución de problemas locales. Más aún, cuando esas problemáticas locales están dadas por fenómenos globales como lo es el cambio climático. Las narrativas longitudinales permitieron tener conocimiento de diferentes generaciones, y ubicar temporalmente esas observaciones que muestran un cambio en los patrones de vida dado por las modificaciones climáticas en el ambiente.

Los resultados de esta investigación indican que para proponer acciones a nivel de gobierno local que generen políticas públicas anticipadas que contemplen la adaptación, mitigación y prevención en la presencia de eventos extremos y sus efectos, así como el rescate de los conocimientos locales de los Inuit y respeto a su forma de vida, es necesario considerar tanto el conocimiento tradicional local y el conocimiento científico. Esta sinergia resulta clave para dar soluciones oportunas y construir redes sociales que articulen los actores relevantes y permitan generar propuestas acordes a su contexto social.

Al abordar la problemática desde diferentes perspectivas, resulta interesante estudiar cómo se generan nuevas soluciones. Las prácticas de intercambio de datos deben reconocer las sensibilidades culturales y trabajar en ambas direcciones. Es ideal que exista un intercambio de saberes y asimilación de información, de tal forma que los investigadores (científicos) la compartan con los cazadores, ancianos y comunidad Inuit en general. Al mismo tiempo, estos actores compartan sus observaciones y conocimientos. De esta forma se puede crear un vínculo en el que se vaya descubriendo cómo las observaciones “subjetivas” se conectan con datos científicos “objetivos”. El caso de los Inuit permitió reconocer el respeto que debe existir al enfrentarse a otras formas de ver y vivir en el mundo. De la misma manera, reconocer que al considerar sólo un enfoque de conocimiento, no se reconocen las limitaciones de la propia experiencia, ni se respetan los conocimientos, experiencia directa y observación de los habitantes de la zona.

REFERENCIAS

Aikenhead G. S. (1992). The integration of STS into science education. Theory into Practice, 31: 27-35.

Birket-Smith K. (1924). Ethnography of the Egedesminde District. Meddelesler om GrØnland, Copenhagen.

Feyerabend P. (1987). Farewell to Reason. London, UK: Verso.

Ford J. D., Furgal, C. (2009). Climate change impacts, adaptation and vulnerability in the Arctic. *Polar Res* 28:1–9.

Freeman M. M. R. (1992). The nature and utility of traditional ecological knowledge. *Northern Perspect*, 20: 7–12.

Laccarino M. (2003). Science and culture. *EMBO Report,* 4: 220–223.

Levin, S. A. (1999). Fragile dominion: complexity and the commons. Perseus Books, Reading.

Lynn, K. Daigle, J., Hoffman, J., Lake, F., Michelle, N., Ranco, D., Viles, C., Voggesser, G., Williams, P. (2013). The impacts of climate change on tribal traditional foods. *Climatic Change*, 120: 545–556.

Mazzocchi, F. (2006). Western science and traditional knowledge. Despite their variations, different forms of knowledge can learn fromeach other. *EMBO Report*, 7: 463–466.

Olivé, M. L. (2010). Multiculturalidad, interculturalismo y el aprovechamiento social de los conocimientos. RECERCA. *Revista de Pensament I Anàlisi*, 10: 45–66.

Rasmussen, K. (1927). Across Arctic America: Narrative of the fifth Thule expedition. Reprint, Greenwood Press, NY.

Ray, L.A., Kolden, C.A., Chapin, F.S. III. (2012). A case for developing place-based fire management strategies from traditional ecological knowledge. *Ecol Soc*, 17: 37.

Riedlinger, D., Berkes, F. (2001). Contributions of traditional knowledge to understanding climate change in the Canadian Arctic. *Polar Rec*, 37: 315–328.

Thorpe, N. (2000). Contributions of Inuit Ecological Knowledge to the impacts of climate change in the Kitikmeot Region of Nunavut. Tesis Doctoral. School of Resource and Environmental Management. Simon Fraser University. Canadá.

Wood, A.W., Leung, L.R., Sridhar, V., Lettenmaier, D.P. (2004). Hydrologic implications of dynamical and statistical approaches to downscaling climate model outputs. *Clim. Change*, 62: 189–216.

Determinación del índice de refracción en líquidos, usando el modelo de cuadrados mínimos

Alfaro Fuentes Ricardo, Haydeé Huerta Robles, Margarita Raquel

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
Circuito Interior, Ciudad Universitaria, Colonia Copilco Coyoacán,
Delegación Coyoacán. Ciudad Universitaria, México, D. F., CP 04510.

ralfarof@gmail.com

Fecha de aceptación: 02 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Existen en la literatura una gran cantidad de trabajos entorno a la obtención del índice de refracción, lo más usual en este caso es usando la ley de Snell como medida directa de los ángulos de incidencia o de refracción. Otra manera en la cual se puede obtener el índice de refracción es usando relaciones de la distancia entre las distancias que recorre un haz de luz (láser) con un líquido o sin él, sin embargo este modelo restringe mucho las mediciones que se pueden realizar. En este trabajo se pretende desarrollar un método que determine sistemáticamente los índices de refracción de cualquier líquido aplicando el modelo de cuadrados mínimos, permitiendo que los alumnos aprendan a relacionar modelos matemáticos con conceptos físicos y químicos como un modelo conceptual que se aplique a cualquier área de la química.

Palabras clave: refracción de líquidos, ley de Snell, cuadrados mínimos.

ABSTRACT

In the literature, it is possible to see a great quantity of works above to the obtaining of the index of refraction, in this case using Snell's law as direct measure of the angles of incident or of refraction. Another way in which it is possible to obtain the index of refraction is using relations of the distance among the distances that there crosses a bundle of light (laser) with a liquid or without, nevertheless this model restricts very much the measurements that can be realized. In this work one tries to develop a method that determines systematically the indexes of refraction of any liquid applying the model of minimal squares, allowing that the pupils should learn to relate mathematical models to physical and chemical concepts as a conceptual model who applies himself to any.

Key words: index of refraction, Snell's law, minimal squares.

INTRODUCCIÓN

Los fenómenos ópticos regularmente son una relación del comportamiento de una onda y su interacción con la materia. Cuando la interacción de la luz con los objetos cuya superficie es suave presentan un comportamiento muy regular y definido por lo que es posible emplear relaciones geométricas para poder explicar su comportamiento, tal y como se puede apreciar en la figura 1, en donde se puede observar los fenómenos de reflexión y refracción. En el caso del haz de luz (E) que incide sobre el punto (B) que de acuerdo a una línea normal (D) forma un ángulo Θ; este mismo haz de luz una vez reflejado (F) establece un nuevo ángulo Θ', que como se sabe de acuerdo a la ley de reflexión establece que tanto Θ como Θ' son iguales. En el caso de refracción en donde la luz incidente penetra la superficie (AC), se tiene un haz de luz (G) el cual también de acuerdo a la normal (H) se genera un ángulo Φ, el cual se denomina como ángulo de refracción es diferente al ángulo de incidencia Θ, cumple con la relación de refracción de la luz (Ohanian, 2009).

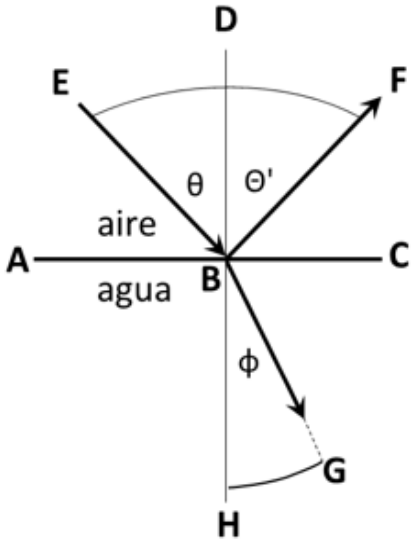


***Figura 1**. Esquema de los fenómenos de reflexión y refracción.*

En este caso de acuerdo a la diferencia de velocidad de la luz con respecto a su propagación por distintos medios, como es el caso de aire, agua o vidrio, son distintas y precisamente aprovechando este comportamiento, se estableció la ley de Snell en donde se establece que los cambios de velocidad de la luz dependen de la naturaleza de las sustancias que atraviesa por lo tanto dependiendo de los ángulos de incidencia y refracción se establece un valor conocido como índice de refracción y que es característico para cada sustancia, tal y como se puede apreciar en la ecuación 1.

$$n_{liq.} = \frac{n_{aire} * sen\ \theta}{sen\ \varphi}$$

***Ecuación 1**. Ley de Snell.*

En la literatura existen varios métodos para la obtención de índices de refracción tal y como lo menciona Szigety *et al.* (2009) en donde ellos destacan que con el uso de materiales sencillos se puede determinar el índice de refracción del agua, sin embargo debido a las características de su material (platos de unicel) solo pueden determinar el índice del agua. Otro trabajo desarrollado por Newburg *et*

al. (2000) presentaron un modelo en donde es posible obtener el índice de refracción de las sustancias usando simplemente las distancias que recorre un haz de luz primero, sin líquido sobre una cuba midiendo solo la distancia del borde de la cuba hasta donde hace contacto con la pared y luego una segunda lectura ya con el líquido a evaluar (agua) midiendo desde el borde la cuba hasta donde llega el haz. El problema en este método es que no considera las limitaciones comunes de un laboratorio de enseñanza al no contar con cubas extremadamente largas para realizar una correcta medición debido a que solo se cumple la relación de las distancias en ángulos menores a 15 grados.

Otra forma con la cual es posible obtener el índice de refracción en las sustancias es empleando dispositivos comerciales denominados “refractómetros” (Mettler - Toledo, Hanna o Euromex), sin embargo aun sin tomar en cuenta el costo de ellos, esta serie de dispositivos solo pueden ser usados en líquidos muy viscosos o de alta densidad, siendo imposible medir líquidos de bajo punto de ebullición o densidad, como son los que se estudiaron en el presente proyecto. Es por ello que se tiene por objetivo principal proponer una metodología experimental alternativa para la determinación de los índices de refracción alternas a las ya existentes y como objetivos secundario determinar realmente otras sustancias (disolventes orgánicos) y mostrar que este procedimiento experimental es una muestra del planteamiento de modelos que nos permiten explicar cualitativa y cuantitativamente fenómenos físicos y químicos.

METODOLOGÍA

Determinación del índice de refracción de líquidos empleando la ley de Snell, figura 2.

El método consiste en:

1. Colocar en un soporte universal, un láser a una cierta altura, montado sobre una pinza de tres dedos que permita modificar el ángulo de incidencia del láser proyectado.
2. Una vez montado el láser se coloca una cuba de vidrio con el líquido a determinar el índice de refracción, la cuba debe de estar llena completamente.
3. El haz de luz se proyecta sobre el líquido procurando que láser haga contacto con el líquido en el centro de la cuba
4. Empleando un transportador determinar el ángulo de incidencia θ con respecto a la normal (línea punteada), es conveniente colocar una placa de vidrio para saber dónde incide el láser y medir con el transportador el ángulo.
5. Una vez medido el ángulo θ y retirado la placa de vidrio se deben de medir las distancias d y h, para determinar el ángulo ϕ empleando el inverso de la tangente.
6. Estas mediciones se repiten para diferentes ángulos, al menos 10.
7. Una vez obtenido los diez pares de datos se grafican colocando en la ordenadas los ángulos y en las abscisas los ángulos ϕ.
8. Comprobada la tendencia lineal de los datos se aplica el modelo de cuadrados mínimos para obtener el valor de la pendiente y la ordenada al origen de la ecuación de la recta generada.
9. De acuerdo a la ley de Snell el índice de refracción, se obtiene por la relación del índice de refracción del aire (que es de uno) entre la pendiente calculada.

Este procedimiento se realizó para cinco diferentes sustancias que fueron: agua, hexano, acetato de etilo, etanol y metanol.

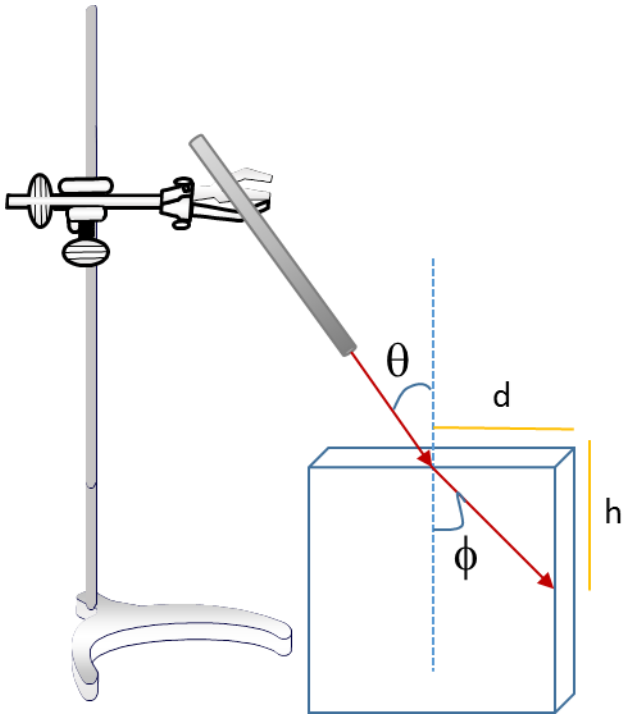


***Figura 2**. Esquema del experimento de refracción.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el caso de la determinación del índice de refracción para el agua, se determinaron 20 determinaciones del ángulo de incidencia θ y se obtuvieron los valores del ángulo de refracción ϕ, los cuales al ser graficados mostraron tener una tendencia lineal (Figura 3), por lo que no hubo necesidad de realizar ningún cambio de variable. Es entonces que con esta tendencia lineal de los datos, empleando el modelo de cuadrados mínimos se logró obtener el valor de la pendiente, con la cual se calculó el índice de refracción del agua. Esto se puedo determinar empleando la ecuación 1, que corresponde a la ley de Snell en la cual se puede apreciar la posibilidad de determinar el índice de refracción de una sustancia empleando la relación entre los senos de θ y ϕ, que corresponde precisamente a las variables que se estudiaron, solo que invertidas por lo tanto podemos plantear como comparación que la pendiente corresponde al índice de refracción del aire dividido por el índice de refracción del aire, por lo tanto y dado que nos interesa obtener el índice de refracción del agua y que el valor del índice para el aire es de 1.00, se obtiene directamente con el inverso de la pendiente (Ecuación 2). La determinación del valor de la incertidumbre de acuerdo al sistema de cuadrados mínimos y al número de cifras significativas es de 0.01. El resultado obtenido por este método muestra que el índice de refracción para el agua es de 1.34±0.01 mientras que el valor convencionalmente verdadero es de 1.33 por lo que podemos analizar que de acuerdo al intervalo de incertidumbre que el método si logra su objetivo al poder obtener un comparable al valor convencionalmente verdadero.

$$n_{agua} = \frac{n_{aire}}{m} = \frac{1.00}{m}$$

***Ecuación 2.** Obtención del índice de refracción del agua*

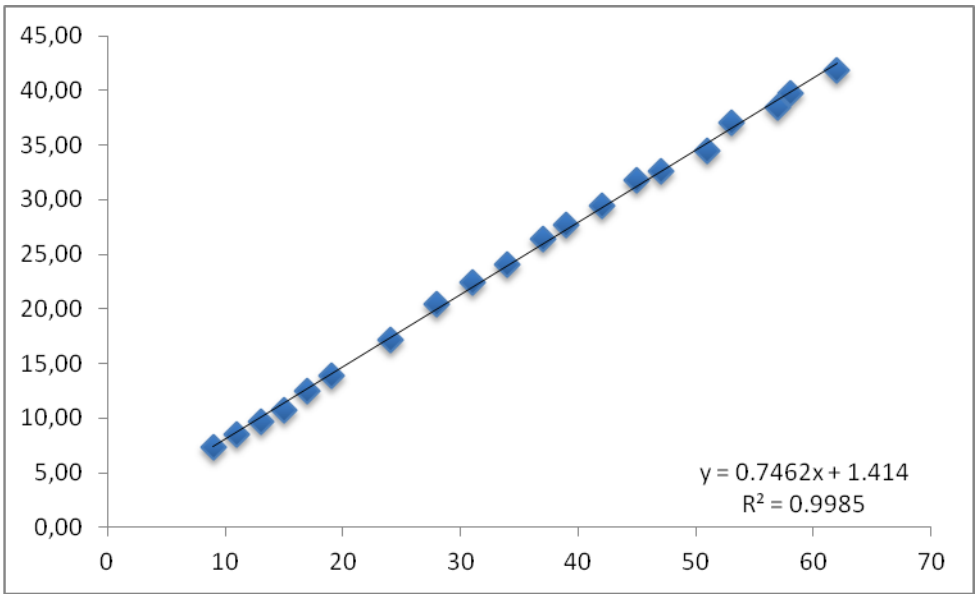


Figura 3. *Determinación del índice de refracción del agua.*

Una vez establecido el procedimiento experimental se obtuvieron los índices de refracción de cuatro líquidos orgánicos (acetato de etilo, hexano, etanol y metanol), los valores obtenidos de estos cuatro disolventes tal y como se aprecia en la tabla 1. Se reportan valores muy cercanos al valor convencionalmente verdadero, exceptuando en el caso del metanol, que es el disolvente con menor punto de ebullición, por lo que se intuye que debido a que se evapora por muy rápido que uno realizo las determinaciones el proceso de evaporación altera las lecturas y por lo tanto el índice de refracción es muy diferente al valor convencionalmente verdadero.

Tabla 1. *Índices de refracción de disolventes orgánicos.*

Sustancia	Índice de refracción	Incertidumbre +/-	Valor convencionalmente verdadero
Acetato de etilo	1.39	0.01	1.37
Hexano	1.33	0.02	1.38
Metanol	1.11	0.13	1.32
Etanol	1.35	0.02	1.36

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos empleando la determinación del ángulo de incidencia y refracción que en su conjunto con los valores convencionalmente verdaderos, nos permite establecer con certeza que es factible obtener los valores de índices de refracción de diversas sustancias líquidas de una manera rápida, con certidumbre y que se puede realizar sin restricciones de los ángulos como es el caso del método desarrollado por Newburg y colaboradores, que establece que solo se puede aplicar en ángulos menores a 15 grados, mientras que el planteado por este trabajo no tiene este tipo de restricción.

REFERENCIAS

Newburg, R., Ruecker, W., Peidle, J., Goodale, D. (2000), Using the small-angle approximation to measure the index of refraction of water, *The Physics Teacher*, 38: 478-479.

Ohanian, H. (2009) Física para ingenierías y ciencias. 3ª Ed. McGraw-Hill.

Szigety, E., Viau, J., Tintori-Ferreira, M. A., Moro, L. (2009). Medición del índice de refracción del agua usando materiales sencillos. *Revista Eureka sobre enseñanza y divulgación de las ciencias*, 6: 146-150.

Objetos de aprendizaje como herramienta digital en el aprendizaje de nomenclatura química

Rodríguez Rodríguez Sara del Carmen, Romero Coronel Graciela

Escuela Nacional de Ciencias Biológicas del Instituto Politécnico Nacional.
Departamento de Química Inorgánica. Prolongación de Carpio
y Plan de Ayala s/n, Col. Santo Tomás. México, D.F., CP 11340.

saracarmenro@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 07 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las nuevas tecnologías, constituyen una fuente que permite variar las formas de hacer para obtener los resultados deseados. Entre los instrumentos más utilizados en el contexto escolar destacamos: los objetos de aprendizaje. Un objeto de aprendizaje es un recurso digital, diseñado y creado intencionalmente, para contener información concreta, con contenidos y actividades de evaluación dispuestos con la intención de ser usados en diferentes situaciones de enseñanza aprendizaje. La idea principal de esta herramienta digital es la posibilidad de que docentes y estudiantes puedan adaptarla conforme sus propias necesidades, inquietudes y estilos de enseñanza y aprendizaje, proveyendo de esta manera una educación flexible y personalizada. Dado que los conocimientos de conceptos básicos de química, como la nomenclatura y formulación de compuestos químicos, es de imperiosa necesidad como medio de expresión química en el área médico-biológica, se diseñó un objeto de aprendizaje con la intención de que el alumno adquiera de manera autónoma dichos conocimientos.

Palabras clave: objetos de aprendizaje, educación flexible, nomenclatura.

ABSTRACT

New technologies are a source that can vary the forms to do to get the desired results. Among the most widely instruments used in the school area include: learning objects. A learning object is a digital resource, designed and created intentionally to contain specific information, with content and evaluation activities, prepared with the intention of being used in different teaching-learning situations. The main idea of this digital tool is the possibility that teachers and students can adapt it according to their own needs, concerns and styles of teaching and learning, thereby providing a flexible and personalized education. As the knowledge of basics of chemistry, such as nomenclature and formulation of chemical compounds, is imperative as a means of chemical expression in the biological medical area, a learning object was designed with the intention that students acquire such knowledge autonomously.

Key words: learning objects, flexible learning, nomenclature.

INTRODUCCIÓN

Las innovaciones tecnológicas han proporcionado a la humanidad canales nuevos de comunicación e inmensas fuentes de información que difunden modelos de comportamiento social, actitudes, valores, formas de organización, etc. Así, en la actualidad la educación en general se enfoca más en “cómo aprender”, en lugar de “qué aprender”. Se promueve la formación de los individuos en habilidades y competencias que les permitirán ser responsables y analíticos con respecto a la capacitación y actualización que requieren para enfrentar los cambios laborales y sociales, así como para el estudio autodirigido. Para muchos autores la educación con medios electrónicos (e-learning) es una promesa para entregar ese conocimiento justo en tiempo y en lugar. La sociedad del conocimiento se centra en aprender rápido y en promover la eficacia operativa y por ello resulta fundamental promover inteligencias múltiples que permitan aprender a vivir, a conocer, a hacer y a ser.

La "sociedad de la información" en general y las nuevas tecnologías en particular inciden de manera significativa en todos los niveles del mundo educativo. Las nuevas generaciones van asimilando de manera natural esta nueva cultura que se va conformando, de manera que para ellos el cambio y el aprendizaje continuo para conocer las novedades que van surgiendo cada día es lo normal. Sin embargo, el uso de las TIC (tecnologías de la información y comunicación) por parte de los alumnos está muy ligado al enfoque educativo que tenga el docente, pues lo que se hace es fomentar la actividad de los estudiantes usando recursos digitales.

Las nuevas tecnologías, sobre todo las situadas en red, constituyen una fuente que permite variar las formas de hacer para obtener los resultados deseados. Entre los instrumentos más utilizados en el contexto escolar destacamos: los objetos de aprendizaje.

Un objeto de aprendizaje (OA) es un recurso digital, diseñado y creado intencionalmente, para contener información concreta, con contenidos y actividades de evaluación dispuestos con la intención de ser usados en diferentes situaciones de enseñanza aprendizaje.

La presencia de objetos de aprendizaje ha generado una nueva forma de pensar acerca del contenido de aprendizaje. El contenido deja de ser un medio para la consecución de un objetivo y se convierte en un objeto con entidad propia, susceptible de ser reutilizado.

La utilización de objetos de aprendizaje como recurso didáctico requiere nuevos enfoques en el diseño, en la metodología docente y en las estrategias de aprendizaje del alumno.

En cuanto a la metodología docente, conviene replantearse los métodos docentes y de evaluación actuales, donde la tradicional “lección magistral” y la pasividad de los estudiantes han sido rasgos sustantivos, para adaptarse a una metodología más activa e interactiva entre profesor-estudiante-recursos. Este cambio obliga a potenciar nuevos roles en el papel del profesor y del alumno. Así, el profesor deja su faceta de experto en contenidos, presentador y transmisor de información y se convierte, fundamentalmente, en un diseñador de medios, un facilitador del aprendizaje y un orientador del estudiante.

METODOLOGÍA

No es posible iniciar ningún proceso de enseñanza que apunte a un aprendizaje significativo sin conocer previamente el contexto y nivel de conocimientos, habilidades, actitudes y valores del estudiante. Por ello, es necesario diagnosticar a través de un examen los conocimientos previos del estudiante con el fin de orientar el proceso de enseñanza.

En la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, nos hemos enfrentado con una problemática al analizar el resultado del examen diagnostico que es aplicado a los alumnos de nuevo ingreso de todas las

carreras. El resultado observado a lo largo de varias generaciones es que aproximadamente el 88% del alumnado carece de los conocimientos básicos de nomenclatura química.

El conocimiento de conceptos básicos de química, como la nomenclatura y formulación de compuestos químicos, son una imperiosa necesidad como medio de expresión química, sobre todo para las carreras del área medico biológicas. La nomenclatura y formulación de compuestos no es un tema considerado dentro del programa de la asignatura de química inorgánica. Sin embargo, nos habíamos dado a la tarea de dar un curso remedial sobre el tema, mismo que es evaluado y que el alumno está obligado a aprobar con un mínimo de calificación de ocho. Como es obvio, esta tarea, nos hacía disponer de tiempo destinado a los temas de nuestra materia, mismo que es indispensable para cumplir con el programa oficial en cada carrera. Por ello, se tomó la iniciativa de diseñar una herramienta digital (objeto de aprendizaje), donde el alumno, de manera autónoma fuera capaz de *asimilar, comprender y manejar*, los conceptos que están íntimamente ligados con los diferentes símbolos, compuestos y fórmulas químicas y con esto llevarlo a alcanzar las siguientes metas:

- Definir, reconocer y clasificar cada uno de los diferentes compuestos químicos.
- Nombrar o formular inequívocamente cada una de las diferentes sustancias químicas.
- Dominar el significado cualitativo y cuantitativo de una formula química.
- Comprender que la formulación de compuestos no es arbitraria, sino que representa la expresión más simple de las propiedades químicas relativas a una sustancia química pura.
- Entender que las fórmulas químicas son una imperiosa necesidad para la expresión química, por tanto, al tratarse de un lenguaje internacional deben regularse y estructurarse adecuadamente.

Así, el objeto de aprendizaje ha sido estructurado de manera que el alumno al navegar a través de los diferentes temas, adquiera en primer término conceptos básicos acerca de las sustancias puras, para posteriormente revisar y comprender las reglas sistemáticas que señala la IUPAC para nombrar y formular los diferentes compuestos químicos inorgánicos. Finalmente el alumno podrá autoevaluarse al responder una serie de preguntas sobre la nomenclatura de compuestos químicos inorgánico obteniendo de forma inmediata el resultado de su autoevaluación.

En las figuras 1 a 3 se presentan unas imágenes de lo que el alumno encuentra durante la utilización de este recurso digital.



Figura 1. *Portada del objeto de aprendizaje.*

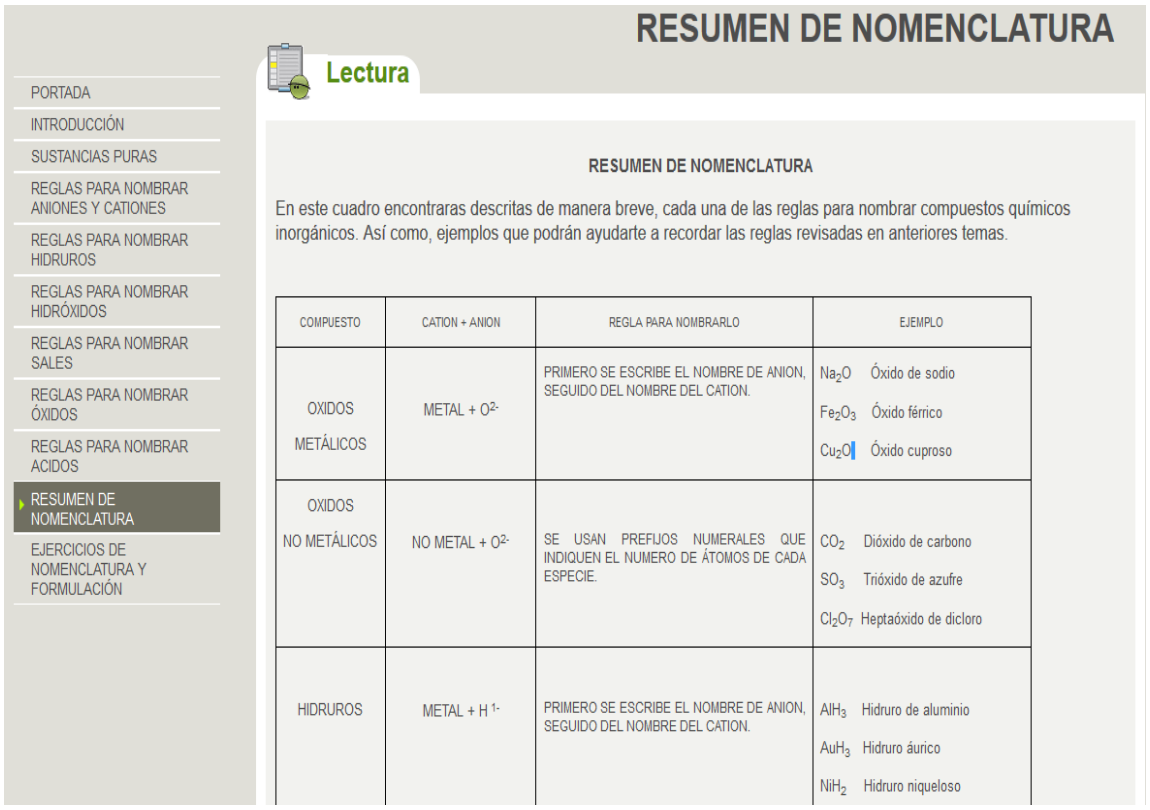


Figura 2. *Resumen de las reglas de nomenclatura estudiadas*.

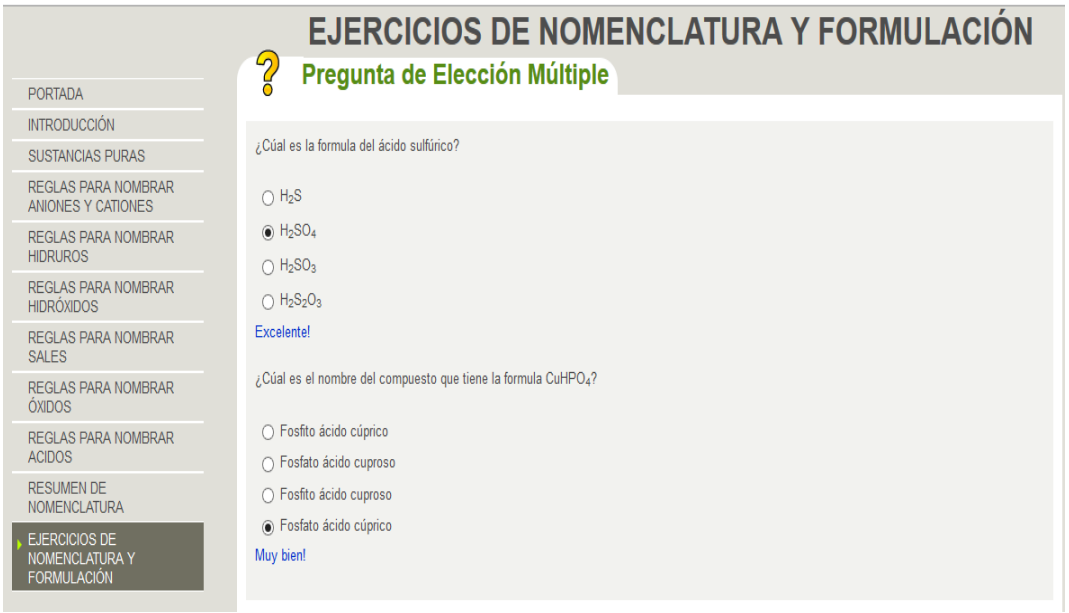


Figura 3. *Imagen de una autoevaluación.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una de las ventajas del uso de los objetos de aprendizaje, es desde luego su reutilización como herramienta de aprendizaje, donde desde el punto pedagógico es posible un rediseño e implementación de la misma para otros posibles contextos de uso.

Es importante destacar que durante el proceso e implementación de este objeto de aprendizaje, se observaron algunas ventajas y desventajas de su uso tales como las que se presentan en el siguiente cuadro.

Ventajas	Desventajas
Un objeto de aprendizaje puede ser reutilizable numerosas veces en diferentes temáticas. Puede ser modificado en cualquier momento para dar vigencia a los contenidos dependiendo de las necesidades. Un objeto de aprendizaje puede ser llevado a cualquier tipo de plataforma o entorno tecnológico educativo. El trabajo y los tiempos de desarrollo e implementación de una materia se reducen. El alumno puede acceder, en cualquier momento al objeto de aprendizaje, adaptándose a su ritmo. Permite que el estudiante adquiera nuevas estrategias de aprendizaje y desarrolle otras habilidades tales como: habilidad informática básica, y habilidad para trabajar de forma autónoma. Se incrementa la motivación del estudiante al hacer más interactivo y significativo el aprendizaje, y hace que el alumno sea más crítico ante la información que existe en internet y que refuerce su autoestima. Incita el desarrollo de procesos mentales superiores; propicia el autoanálisis, regulación de la conducta, la reflexión, y autoconsciencia; estimula la construcción de conocimiento. . Ayuda a comprender y explicar un aprendizaje no convencional y que permite la evaluación. Ayuda a provocar interacciones de aprendizaje entre alumnos.	Algunos puntos débiles que se detectaron surgieron de la inexperiencia de los estudiantes al usar entornos virtuales de forma autónoma. El profesor, en líneas generales, tiene que hacer una sesión introductoria explicando cómo deben navegar por el objeto de aprendizaje. Esta primera sesión es recomendable para grupos que no hayan usado nunca entornos virtuales, facilitando la inmersión del alumnado y el trabajo posterior. Falta de atención por parte de los alumnos. Aunque el objeto de aprendizaje tiene unos apartados y explica paso a paso cómo llevar a cabo la tarea, los alumnos preguntan a menudo aspectos que están publicados en el objeto de aprendizaje pero que no han llegado a leer. Sobre los recursos que se ofrecen, hay que hacer una selección adecuada. Si se pone demasiado material, el alumno no acaba de revisarlo todo; y si hay poca información, muchas veces el estudiante no es suficientemente autónomo para buscar otras fuentes. También puede haber alumnos que no quieran o no sean capaces de asumir el rol activo que propone desarrollar un objeto de aprendizaje, y que no asuman el compromiso y la responsabilidad del aprendizaje autónomo.

Como es evidente hay más ventajas que desventajas en el uso de los objetos de aprendizaje, mismas que se reflejaron al aplicar el examen de nomenclatura química, donde los resultados hablaron por si solos, pues de un 68.8 % de aprobación, en promedio, en semestres anteriores (siete semestres) se elevó a un índice de aprobación de 84.3 % después de utilizar el objeto de aprendizaje.

CONCLUSIONES

Después de analizar los resultados cuantitativos arrojados después del uso del objeto de aprendizaje, se evidencio un aumento del 15.5% de alumnos aprobados en el examen de nomenclatura. Por tanto, se concluye que el uso de este recurso digital fue decisivo en el incremento del número de alumnos, que de manera autónoma pudieron aprender nomenclatura química inorgánica lográndose de esta forma una mejora en el índice de aprobación.

Luego entonces, el resultado fue satisfactorio, muy probablemente debido a las posibilidades que nos brindan los objetos de aprendizaje, tanto a docentes como a estudiantes, de adaptar estas herramientas didácticas conforme a nuestras propias necesidades, inquietudes y estilos de enseñanza y aprendizaje, proveyendo de esta manera una educación flexible y personalizada. Sin embargo, el proceso de invención y desarrollo de nuevas tecnologías no ha finalizado. Cada día surgen nuevas herramientas digitales que combinan los adelantos de muchas disciplinas. Aquí, es donde nuestra aportación como docentes, está íntimamente relacionada con la creación, aplicación y reflexión de herramientas de aprendizaje que hagan un mejor uso de las nuevas tecnologías de la comunicación.

REFERENCIAS

Díaz G. A., Castell P. A. Los objetos virtuales de aprendizaje. 17 de marzo del 2010. Recuperado en mayo del 2015, de http://es.slideshare.net/pablocastell/objetos-virtuales-de-aprendizaje-ova?next_slideshow=1

Enríquez Vázquez, L. LCMS Y OBJETOS DE APRENDIZAJE. Revista Digital Universitaria, 10 de noviembre del 2004, volumen 5, Número 10, pp. 6-8. México, Recuperado en mayo del 2015, de http://www.revista.unam.mx/vol.5/num10/art66/nov_art66.pdf

EUROPEA, VICERRECTORADO DE ESTUDIOS Y CONVERGENCIA. Plan de acciones para la Convergencia Europea (PACE). Recuperado en mayo del 2015, de http://www.aqu.cat/doc/doc_22391979_1.pdf

Rosero P.C., Ospina L. E., Objetos Virtuales de aprendizaje. 27 de agosto del 2010. Recuperado en mayo del 2015, de http://es.slideshare.net/Barranca1958/objetos-virtuales-de-aprendizaje-1?related=1

Villafaña K., Carvajal A. Ventajas y desventajas de los objetos de aprendizaje. 18 de abril del 2013. Recuperado en mayo del 2015, de http://es.slideshare.net/KathyBarraza/ventajas-y-desventajas-de-los-objetos-de-aprendizaje

Microescala en química analítica

Rodríguez Rodríguez Sara del Carmen, Romero Coronel Graciela

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Química Inorgánica. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n, Colonia Santo Tomás. México, D.F., CP 11340.

gcoronel@hotmail.com

Fecha de aceptación: 02 de agosto del 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Es importante que el estudiante a lo largo de su proceso educativo adquiera un conocimiento básico de las tecnologías que contribuyen a los cambios de forma positiva, es por esto que se plantea la microescala como una alternativa de trabajo en el laboratorio. La microescala en química se basa en el respeto al medio ambiente y en la prevención de la contaminación, acompañada por el uso de material de vidrio pequeño y la significativa reducción de desechos, en la cual el peso empleado para sólidos es menor a 1 gramo y el volumen menor a 2 mL. Adaptando la técnica para titulaciones potenciométricas ácido-base en medio no acuoso y el empleo de los electrodos POSAI para reducir el volumen de 50.0 mL a 1.0 mL en comparación con la técnica que reporta la Farmacopea, se estableció la metodología experimental para llevar a cabo las microvaloraciones que pueden ser instrumentadas con mucho éxito en los laboratorios de las escuelas.

Palabras clave: microescala, titulación potenciométrica, medio no acuoso.

ABSTRACT

It is important that the students, throughout their education, to acquire a basic knowledge of the technologies that contribute to changes in a positive way, so microscale becomes an alternative laboratory technique. Microscale chemistry is based on respect for the environment and prevention of pollution, accompanied by the use of small glass material and significant waste reduction, in which the weight of samples used for solids is smaller than 1 gram and the volume smaller than 2 mL. Adapting the technique of acid-basic potentiometric titration in non-aqueous medium and the use of POSAI electrodes reducing the volume from 50.0 mL reported in the Pharmacopoeia technique to only 1 mL, experimental methodology was established to carry out the microtitration that can be implemented with great success in the laboratories of schools.

Key words: microscale, potentiometric titration, non-aqueous medium.

INTRODUCCIÓN

El mundo actual genera cambios constantes en las sociedades, que las induce a un mejoramiento continuo en cuanto a la ciencia y la economía, lo cual se refleja en la búsqueda de un manejo responsable de los recursos y la generación de un menor impacto ambiental.

La educación debe desarrollar un pensamiento acorde con la evolución de las sociedades, siendo la ciencia una de las herramientas claves en la búsqueda permanente de nuevas alternativas de trabajo.

Al ser la química una ciencia, debe ir paralela a estos cambios, proponiendo nuevas alternativas en el manejo y la utilización de los productos químicos, así como el tratamiento de los residuos producidos. Los proyectos ecológicos cada día adquieren mayor relevancia y son parte de los modelos educativos debido a que son generadores en menor escala de desechos y residuos que incrementan el problema de la contaminación ambiental.

En las universidades donde se enseñan profesiones relacionadas con la Química, el problema de la contaminación ambiental se ve incrementado. Se ha desarrollado una estrategia que consiste en reducir los niveles de desechos en la experimentación; a esta estrategia se le ha denominado experimentación a nivel microescala (Torres y Castrellón, 2000).

Es de suma importancia que el estudiante a lo largo de su proceso educativo adquiera un conocimiento básico de las tecnologías que contribuyen a los cambios de forma positiva, es por esto que se plantea la microescala como una alternativa de trabajo en el laboratorio.

Este tipo de trabajo experimental busca un cambio cultural en la forma tradicional de la práctica experimental en docencia, fomenta la creatividad e inventiva en el diseño de materiales de laboratorio, enfoca la observación de los alumnos, reduce el nivel de riesgo en el manejo de sustancias tóxicas, minimiza el número de accidentes en el trabajo experimental, disminuye la cantidad de desechos generados en los laboratorios y además se adquiere el mismo conocimiento en la enseñanza experimental con técnicas en macro y en microescala.

La microescala en química es una técnica que se basa en el respeto al medio ambiente y en la prevención de la contaminación acompañada por el uso de material pequeño de vidrio, en la cual el peso empleado para sólidos es menor a 1 gramo y el volumen menor a 2 mL, lo que constituye una significativa reducción de reactivos y por consiguiente de desechos y costos.

Es importante destacar que la microescala se ha implementado sin comprometer los estándares en educación ni el rigor analítico y sus técnicas son “amigables” con las aplicaciones industriales.

Las técnicas a nivel microescala cada día adquieren mayor relevancia en la enseñanza experimental de la química con respecto a la escala convencional ya que ha demostrado su gran utilidad en los siguientes aspectos prácticos. (Baeza, 2006).

- Reducción en el uso de productos químicos y por tanto reducción de residuos en su origen.
- Reducción en los costos tanto de compra de reactivos como recogida y reciclado de productos y residuos.
- Aumento considerable de la seguridad e higiene en el laboratorio, como:
  - Mejora en la calidad del aire del laboratorio.
  - Menor exposición a productos químicos tóxicos.
  - Menor peligro de fuego y explosiones.
  - Menor número de accidentes por derramamiento de productos químicos.
- Reducción en el tiempo de experimentación.
- Reducción del gasto de agua.
- Reducción de gas o electricidad en el calentamiento.
- Menor cantidad de vidrio roto.

- Mayor espacio de almacenamiento.
- Menor tiempo de preparación de reactivos.
- Mejor preparación de los estudiantes, al adquirir destreza en el manejo de materiales y productos, y al desarrollar habilidades que no es posible adquirir al operar a escala normal, así como ganar tiempo que es posible dedicar al análisis e interpretación de resultados.

El profesional con este tipo de formación se halla mentalmente preparado para abordar el reto del desarrollo de nuevos procesos químicos, más limpios y a la medida de las necesidades del momento que la sociedad está demandando.

Desde el punto de vista docente la enseñanza de la Química Analítica a Microescala con equipo producido con materiales de bajo costo conlleva las siguientes ventajas formativas: (Baeza, 2006)

- Mayores habilidades operativas
- Reforzamiento conceptual
- Autonomía Tecnológica
- Resultados equivalentes
- Creatividad
- Conciencia Ecológica

Nuestro objetivo es probar que la metodología a microescala puede ser realizada por estudiantes, adaptando las metodologías convencionales por medio de la reducción de las concentraciones y volúmenes de las soluciones usadas en el análisis, sin perder el rigor analítico de la técnica y respetando el medio ambiente.

También pretendemos modificar la visión de los profesores respecto al uso de las metodologías a microescala en los laboratorios de Química Analítica, motivándolos a cuestionarlas, con la idea de mejorarlas e invitarlos a participar en el proyecto para cambiar progresivamente el uso de las técnicas convencionales por técnicas a microescala.

Las titulaciones no acuosas son importantes dentro de la Química Analítica, por todas las expectativas de resultados posibles que se pueden generar.

En la USP encontramos un gran número de substancias que se cuantifican por medio de una valoración potenciométrica, en estas técnicas la cantidad a determinar generalmente es entre 100 y 500 mg y 50 mL de disolvente. Una de las desventajas de las titulaciones ácido-base en medio no acuoso es el alto costo de los disolventes y en algunos casos su toxicidad, y de acuerdo a las nuevas directrices de la química analítica se requiere adecuar las técnicas a micro escala con alícuotas mínimas.

En las titulaciones cuantitativas el punto de equivalencia puede detectarse con mayor precisión en forma potenciométrica cuando se imposibilita el empleo de indicadores visuales. La versatilidad de la Potenciometría para cuantificar especies químicas es muy amplia y se puede adaptar fácilmente para trabajar a microescala, reduciendo tanto el volumen de reactivos como el tamaño del material de vidrio, lo que se ve limitado por la dimensión de los electrodos.

Los electrodos POSAI por las siglas: Película de Óxido Sobre Acero Inoxidable (Rosales y Pérez 1998) representan una alternativa por el bajo costo en su elaboración, para la realización de determinaciones potenciométricas, dado que del mismo modo que el electrodo de vidrio, estos electrodos se basan en la ecuación de Nernst, que para el caso particular del Fe^0/ FeO (fierro cero/óxido ferroso) se tiene:

$$E = E^{\circ}_{Fe} + \frac{0.0592}{2} \log \frac{[FeO]\,[H^+]^2}{[Fe^{\circ}]\,[H_2O]}$$

$$E = E^{\circ}_{Fe} + \frac{0.0592}{2} * 2 \log [H^+]$$

$E_T = E^{o}_{Fe} + 0.0592 \log [H^+]$

$E_T = E^{o}_{Fe} - 0.0592\ pH$

De acuerdo con esto el electrodo POSAI es un electrodo sensible a la concentración de iones H^+, por lo que se puede utilizar en titulaciones potenciométricas ácido-base (Romero *et al*., 2012).
Se ha comparado el funcionamiento de los electrodos POSAI con el electrodo de vidrio en titulaciones potenciométricas ácido-base en medio no acuoso y se ha demostrado que funcionan de manera equivalente por lo que el electrodo de vidrio puede ser sustituido por el electrodo POSAI que, además de ser de bajo costo, se puede diseñar de acuerdo a las necesidades de cada experimentación (Pérez *et al*., 2004).

Las titulaciones en medio no acuoso empleadas en la cuantificación de sustancias que presentan un K_a o K_b inferior a 10^{-7} tienen el inconveniente de ser costosas y generar desechos contaminantes. Todas las sales de amonio, se comportan como ácidos débiles, si suponemos que se ioniza completamente la sal de amonio, en ácido acético, la titulación con ácido perclórico es en realidad una titulación del anión básico, por lo que gran parte de las sales de amonio de ácidos orgánicos débiles pueden ser determinadas por este tipo de titulación.

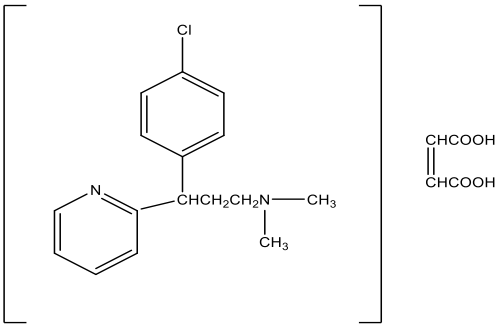
Hemos de observar que los ácidos débiles que no pueden ser valorados con bases fuertes en medio acuoso pueden determinarse si se efectúan las valoraciones con disolventes más básicos que el agua. Un disolvente más básico que el agua aumentará la fuerza de un ácido débil porque este disolvente tiene mayor afinidad por protones (Pietrzyk y Frank, 1983).

El anión básico acetato captura el protón del ácido fuerte ($HClO_4$) para formar ácido acético, el cual se encuentra ligeramente ionizado.

En el mecanismo de la titulación, se puede ver que la determinación tendrá éxito si el anión puede combinarse con el protón para dar lugar a un ácido débilmente ionizado y así la mayor parte de las sales de amonio de ácidos orgánicos (ácidos débiles) puedan determinarse por este tipo de titulación (Cejudo y Soria, 2001).

$$RNH_3^+ + CH_3COO^- + H^+ + ClO_4^- \rightleftharpoons RNH_3^+\ ClO_4^- + CH_3COOH$$

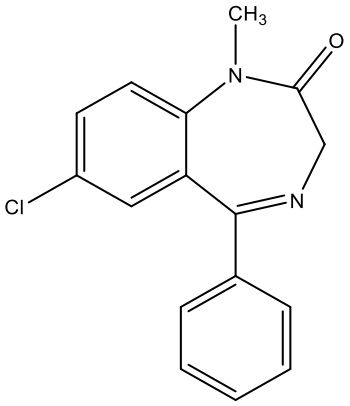
El maleato de clorfenamina (Figura 1) que presenta dos nitrógenos básicos en su estructura, cuyas basicidades se pueden explicar proponiendo hibridaciones diferentes. El nitrógeno que forma parte de la amina terciaria (hibridación sp^3) es más básico que el que forma parte de la piridina (hibridación sp^2), cuantificándose ambos, por medio de una valoración ácido base en medio no acuoso.



PM 390.87g/mol Peso equivalente (390.87g/mol)/2 eq =195.43 g/mol eq

Figura 1. *Estructura del maleato de clorfenamina.*

El diazepam (Figura 2) contiene dos nitrógenos básicos, siendo el de mayor basicidad el nitrógeno de la imina, ya que el nitrógeno de la amida es menos básico por estar el par de electrones deslocalizado a través del grupo carbonilo y el núcleo aromático, por lo que la reacción ácido base en medio no acuoso solo se efectúa con el nitrógeno de la imina.



PM 284.75g/mol Peso equivalente (284.75g/mol)/1 eq = 284.75g/mol eq

Figura 2. *Estructura del diazepam.*

METODOLOGÍA

Las técnicas de valoración empleadas fueron las recomendadas por la US Pharmacopeia (USP, 1980), disminuyendo la cantidad de reactivos necesarios para dichas determinaciones, por lo que los métodos se consideran a microescala dado el tamaño de la muestra que se analizó en el intervalo de 1 a 5 mL (Helm *et al*., 2009).

Valoración de maleato de clorfenamina en un producto farmacéutico

Se midió la masa de 20 tabletas con el propósito de obtener el valor estimado (valor promedio) que corresponde a una sola tableta. Posteriormente se pulverizaron y homogenizaron las 20 tabletas. Se midió la cantidad de polvo que contiene 2 mg de maleato de clorfenamina en tabletas. Se transfirió a un tubo de ensayo de 15 mm de ancho y 50 mm de alto, se adiciona 1 mL de ácido acético glacial, se coloca un electrodo POSAI como electrodo indicador y un puente salino conectado a un vaso de precipitado que contiene una solución de nitrato de potasio al 5% y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Con una bureta de 5 mL se realizaron adiciones consecutivas de ácido

perclórico 0.0227 N con la correspondiente medición del potencial (Figura 3). Los valores de volumen del titulante (mL) adicionado con respecto a la valoración del potencial producido a lo largo de la titulación se trazaron en una gráfica (Figura 4a). De la gráfica se obtuvo el punto de inflexión que representa el volumen en el punto de equivalencia que se emplea en los cálculos para determinar el contenido de maleato de clorfenamina. La valoración se realizó por quintuplicado



Figura 3. *El dispositivo donde se efectúan las titulaciones potenciométricas.*

Valoración de diazepam en un producto farmacéutico

Se midió la masa de 10 tabletas con el propósito de obtener el valor estimado (valor promedio) que corresponde a una sola tableta. Posteriormente se pulverizaron y homogenizaron las 10 tabletas. Se midió la cantidad de polvo que contiene 5 mg de diazepam en tabletas, se transfirió a un tubo de ensayo de 15 mm de ancho y 50 mm de alto, se adiciona 1 mL de anhídrido acético, se coloca un electrodo POSAI como electrodo indicador y un puente salino conectado a un vaso de precipitados que contiene una solución de nitrato de potasio al 5% y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia (Figura 3) y se procedió como en la valoración anterior. De la gráfica (Figura 4b) se obtuvo el punto de inflexión que representa el volumen en el punto de equivalencia que se emplea en los cálculos para determinar el contenido de maleato de clorfenamina. La valoración se realizó por quintuplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El peso promedio de las tabletas de maleato de clorfenamina fue de 227.7 mg. Cada tableta contiene 4 mg de maleato de clorfenamina; para cada valoración se pesaron 113.8 mg del polvo obtenido de las 20 tabletas, correspondiente a 2 mg de maleato de clorfenamina. El volumen de equivalencia de ácido perclórico 0.0227 N fue de 0.45 mL (Figura 5a) obteniéndose valores de 2 mg.

El peso promedio de las tabletas de diazepam fue de 170.8 mg Cada tableta contiene 10 mg de diazepam, para cada valoración se pesaron 85.4 mg del polvo obtenido de las 10 tabletas, correspondiente a media tableta y a 5 mg de diazepam. En la cuantificación de diazepam contenido en las tabletas se obtuvieron valores de 5.2 mg con un volumen de equivalencia de 0.81 mL de ácido perclórico 0.0227 N como se muestra en la figura 5b

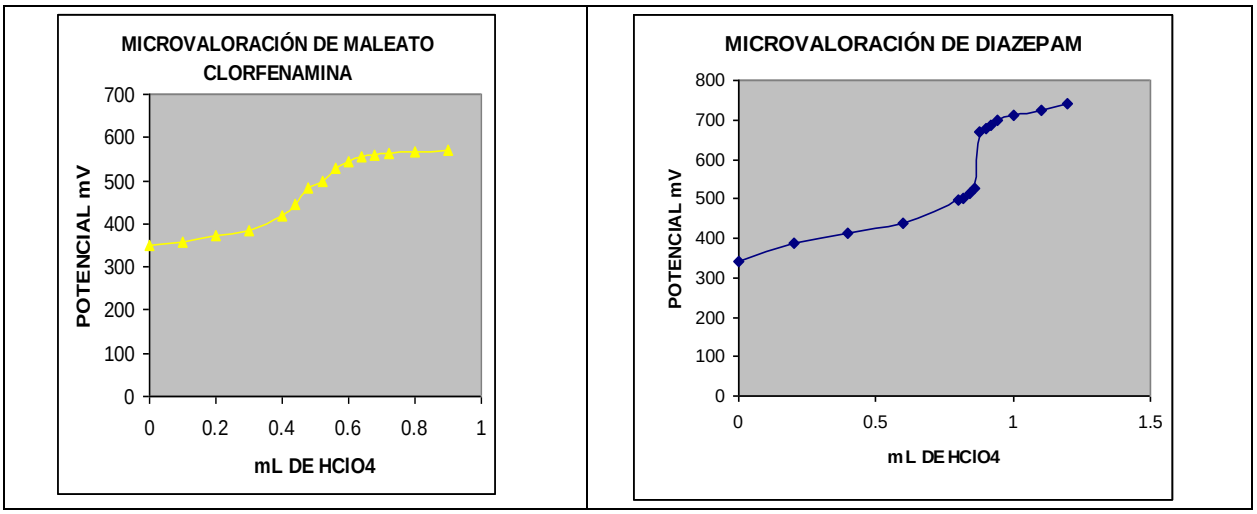


Figura 4. *(a) Gráfica de los potenciales obtenidos con respecto al volumen de ácido perclórico adicionado en la valoración de maleato de clorfenamina. (b) Gráfica de los potenciales obtenidos con respecto al volumen de ácido perclórico adicionado en la valoración de diazepam.*

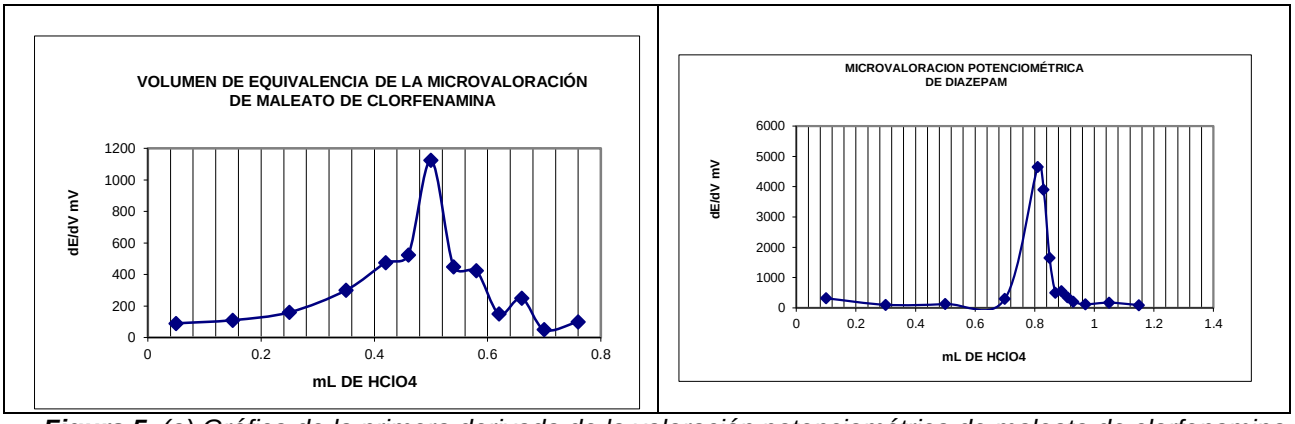


Figura 5. *(a) Gráfica de la primera derivada de la valoración potenciométrica de maleato de clorfenamina. (b) Gráfica de la primera derivada de la valoración potenciométrica de diazepam.*

CONCLUSIONES

- Con la adaptación de la técnica y el empleo de los electrodos POSAI se pudo reducir el volumen de 50.0 mL a 1.0 mL, en comparación a la técnica tradicional de análisis que reporta la Farmacopea.
- Se obtuvieron los resultados esperados, lo que nos indica que las microvaloraciones son tan confiables como las metodologías convencionales.
- Se utilizó un volumen total de 2 mL de disolventes por valoración, comprobándose que con esta metodología los productos de desechos se minimizan considerablemente.
- Se estableció la metodología experimental para llevar a cabo las microvaloraciones que pueden ser instrumentadas con mucho éxito en los laboratorios de las escuelas

REFERENCIAS

Baeza A. (2006). Química Analítica a Microescala Total. La Ciencia más allá del Aula. Facultad de Química, UNAM México. Recuperado 20 de junio de 2015. http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Documento_de_apoyo:QUIMICA_ANALITICA_TOTAL_2172.pdF

Cejudo, U.B.L., y Soria A. O. (2001). Volumetría aplicada a productos farmacéuticos. 1ª. Ed., Universidad Autónoma Metropolitana. México, p. 69-75.

Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM) 8ª.Ed. México.

Helms, I., Jalase, L., Vilbaste, M. Leito, I. (2009). Micro-Winkler titration method for dissolved oxygen concentration measurement. Anal. Chim. Acta: 648: 167-173.

Ibáñez, J. G. (2000). La Química en microescala en México: hacia una panorámica general. Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, 11: 168-171.

Pérez, S. J. De J., Rincón, A S., Romero, C. G., López, A. A. (2004). Micropotenciometría (en volumen) de ampicilina en medio no acuoso, utilizando como electrodo indicador, una película de óxido sobre acero inoxidable 316 (POSAI-316). Revista Cubana de Química.16: 61-65.

Pietrzyk, D.J.; Frank, C.W. (1983). Química Analítica, 2ª ed. México Interamericana, 194-202.

Rincón, A. S. y Pérez, S. J. De J. (2003). Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación. Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, 14: 148-151.

Romero, G.; López, A.; Rincón, S.; Pérez, J. De J.; Pescador, J.; Pérez, A. (2012). Comparación entre Electrodos POSAI y Electrodos Comerciales en la Titulación Potenciométrica de Sulfametoxasol y Trimetoprima: Avances en Ciencias e Ingeniería 3: 107-114.

Rosales, V. G., Pérez, S. J. J., (1998). Estudio Potenciométrico del Ácido Fluorhídrico con Electrodos POSAI 316. *Revista de la Sociedad Química de México* 42: 82.

Skoog, D.A., West D.M., Holler F.J., Crouch S. R. (2005). Fundamentos de Química Analítica. 8a. Ed., Thomson México, p. 605-607, 632.

Torres E. E., Castrellón S. A. J. P. (2000). Minimización del Impacto Ecológico Empleando Microescala en los Laboratorios de Enseñanza Química. Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, 11: 262-265.

United States Pharmacopeia (1980). Twentieth Revision, Mack Publishing Company. 744–751 p.

Wingrove S. A., Caret L. R. (1984). Química Orgánica. Harla Harper and Row Latinoamericana.

Ventajas de cursar unidades de enseñanza aprendizaje intertrimestrales

Soto Téllez María de la Luz, Roa Limas Carlos, Hernández Martínez Leonardo, Chávez Martínez Margarita, Fernández Sánchez Lilia, Pereyra García Yazmín

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

mlst@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 02 de agosto de 2015. Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se describen por primera vez, las diferencias entre el aprovechamiento escolar de llevar cursos intertrimestrales intensivos, de dos semanas, y el sistema trimestral tradicional de once semanas en Unidades de Enseñanza Aprendizaje (UEA) del Tronco General de Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco (UAM-A). Se compararon los resultados de las calificaciones obtenidas de cuatro grupos; dos de la UEA Laboratorio de Reacciones Químicas (LRQ) (33 y 25 alumnos) y dos de la UEA Laboratorio de Estructura y Propiedades de los Materiales (LEPM) (31 y 28 alumnos). Se observó que los alumnos desarrollaron mejores habilidades cognitivas empleando un aprendizaje constructivista para el aprovechamiento de las UEA, ya que no tienen la presión de una carga académica tradicional, en la que cursan hasta cuatro, ponen mayor atención en su preparación y también logran adelantar créditos curriculares. Se obtuvo que el aprovechamiento escolar de los estudiantes es más significativo con esta modalidad y, también, puede aligerar la carga académica del siguiente trimestre.

Palabras clave: curso intertrimestral, curso tradicional, reacciones químicas, habilidades cognitivas.

ABSTRACT

In this paper are described in the first time, the differences between the scholar achievement of taking Intensive courses in two weeks, and the traditional quterly system, that is, eleven weeks in Teaching and Learning Unities (UEA) of the general trunk of engineering at the Universidad Autónoma Metropolitana campus Azcapotzalco (UAM-A). The results were compared according the qualifications obtained in four groups: two of the Teaching and Learning Units (UEA) Laboratory of Chemical Reactions (LRQ) (33 and 25 students) and two of Laboratory of Structure and Properties of Materials (LEPM) (31 and 28 students). It was observed that students developed better cognitive skills using a constructivist learning for a better improvement of the UEA, as they have not the pressure of a traditional academic load, which enrolled up to four, they pay more attention to their preparation and credits forward achieve curriculum. It was obtained that school achievement of students is more significant with this mode, and could lighten the course load of the next quarter.

Key words: quarter course, traditional course, chemical reactions, cognitive skills.

INTRODUCCIÓN

Este trabajo surgió debido a que con el inicio de trabajos de mantenimiento del edificio donde se ubican los laboratorios de docencia del Tronco General de las carreras de ingeniería de la UAM-A, se ofrecieron cursos intensivos a los estudiantes para que no fueran afectados en su ritmo académico a fin de cumplir a tiempo con el plan de estudios de las diferentes licenciaturas.

Debido a lo anterior el Jefe del Departamento de Ciencias Básicas, convocó a una reunión para discutir la planeación de dichos cursos y ofreció la alternativa de recuperar el tiempo que llevaría la rigidización del edificio, por lo que se llegó al acuerdo de impartir los cursos de laboratorio del tronco general durante el período intertrimestral, utilizando una semana de diciembre 2014 y una de enero 2015 impartiéndose en cada una de estas semanas las prácticas contenidas en el manual de la UEA, Laboratorio de Reacciones Químicas (LRQ) (Ángeles *et al*., 2013) y del manual de Laboratorio de estructura y propiedades de los materiales (LEPM) (Ávila *et al*., 2004).

Para ello se estableció una programación de prácticas calendarizadas a efectuarse una cada día para poder cubrir el número de ellas de acuerdo a los manuales de laboratorio correspondientes y existentes para estos cursos. Durante la realización de las prácticas se observó la buena disposición por parte de los estudiantes ya que no tenían que preocuparse por ninguna otra UEA, pues se dedicaban únicamente al laboratorio y, los comentarios que ellos expresaron al final del curso fueron: No hay presión de otras materias, existe mayor atención, adelantan créditos, el laboratorio no se vuelve tan pesado y hostigante, dedican solo 2 semanas, aprovechan el tiempo vacacional, y desahogan la carga durante el siguiente trimestre, entre otros comentarios. Con estas apreciaciones de los estudiantes se observó claramente su disposición para cursar las UEA en periodos intertrimestrales del calendario lectivo de la UAM- Azcapotzalco. Al término de este tiempo se observó un mayor aprovechamiento de los estudiantes.

El objetivo del presente estudio es señalar las ventajas, importancia y beneficios de la oferta de cursos intertrimestrales a los alumnos de la UAM-A así como mostrar a las autoridades educativas correspondientes los beneficios que se han observado como resultados de esta modalidad de cursos.

METODOLOGÍA

Un curso intertrimestral es aquella modalidad de enseñanza aprendizaje donde se toman asignaturas o UEA, en el caso de la UAM-A correspondientes a un plan de estudios y en un periodo extraordinario del calendario escolar oficial, para tratar de solucionar posibles demoras de un plan de estudios. La forma en que se trabaja, tomando como ejemplo las UEA experimentales, es realizando las prácticas de laboratorio diariamente, y en este caso se impartieron durante la tercera semana de diciembre después de finalizar el trimestre de septiembre a diciembre, esto es del 2014 en otoño (14O).

Para este estudio se analizaron cuatro grupos, dos de la UEA Laboratorio de Reacciones Químicas (LRQ), uno en la modalidad intertrimestral, con clave de grupo CAT-02 con 33 alumnos del trimestre 15I, invierno y, otro en la modalidad trimestral tradicional con clave de grupo CTG-81 con 25 alumnos del trimestre 14P y, dos de la UEA Laboratorio de Estructura y Propiedades de los Materiales (LEPM), también uno de la modalidad intertrimestral con clave de grupo CTG-05 con 31 alumnos del trimestre 15I, invierno y, el otro del trimestral tradicional con clave de grupo CTG-02 con 28 alumnos del trimestre 14P. Respecto a las asignaturas correspondientes a la modalidad tradicional, se tomaron para el estudio las correspondientes a un trimestre anterior, del mes de mayo al mes de julio, es decir del trimestre 2014 primavera (14P). En las asignaturas de la modalidad tradicional, las prácticas correspondientes de laboratorio se realizan una cada semana, hasta completar el número de prácticas contenidas en el Manual de la UEA correspondiente, generalmente se realizan de ocho a nueve

sesiones. Los grupos de la modalidad intertrimestral realizan las sesiones prácticas una por día hasta completar las nueve u ocho sesiones correspondientes del manual de prácticas.

Debido a que el manual de reacciones químicas contiene nueve prácticas, comenzaron las actividades de la modalidad intertrimestral en la segunda semana de diciembre a partir del 17 de diciembre, en el que se presentó la actividad de organización del curso y formas de evaluación realizando las primeras tres prácticas del 18 al 20 de diciembre. Las restantes, cinco prácticas se realizaron de lunes a viernes en la tercera semana del mes de enero de 2015.

Para la optimización de este curso se formaron equipos de alumnos y a quienes se les solicitó preparar una presentación por equipo de cada práctica para incentivar el trabajo colaborativo y las habilidades de comunicación en términos de los procesos cognitivos de aprendizaje de los alumnos y de nuevos procedimientos metodológicos para promover el aprendizaje. Al mismo tiempo tenían que trabajar en la elaboración de una bitácora (Soto *et al.*, 2010) individua en la cual se tenían que considerar los objetivos de la práctica, fundamento teórico, así como, un diagrama de flujo del desarrollo experimental. Con lo anterior se puede sugerir, que como han demostrado varias investigaciones (Díaz Barriga, 2006), es posible lograr un aprendizaje significativo de los estudiantes de este curso.

Con esta información se presentaban al laboratorio y se completaba la información con los datos experimentales derivados de la experiencia. Enseguida se realizaban los cálculos correspondientes y finalmente generaban las conclusiones de esa práctica. Con la información completa y la práctica concluida, el profesor evaluaba el desempeño de los alumnos en forma individual y por equipo y generar la calificación respectiva.

Al inicio del laboratorio se les indicó la forma de como se les evaluaría, proceso que consiste en ponderar:

Participación en su presentación 2 puntos, bitácora 4 puntos (trabajo individual), examen 2 puntos, entrega de reporte por escrito y en equipo 2 puntos, lo que da una calificación total de 10.

Cabe aclarar que las calificaciones no se dieron a conocer al alumno al término de las dos semanas de prácticas, éstas fueron consideradas para el primer trimestre de enero a abril del 2015 en invierno (15I). Al finalizar el trimestre correspondiente se asientan las calificaciones obtenidas por cada estudiante en las actas para tal fin y poder llevar el registro escolar correspondiente al trimestre que finaliza. Las calificaciones promedio de las UEA pueden ser No Aprobatorias (NA, de 0.0 a 5.99), Suficiente (S, de 6.0 a 7.49), Bien (B, de 7.5 a 8.99) y Muy Bien (MB, de 9.0 a 10).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En lo que respecta a las presentaciones de prácticas por equipo se observó que los alumnos prepararon con alta calidad sus exposiciones y por consiguiente adquirieron y consolidaron el conocimiento necesario para llevarlas a cabo

En cuanto al aprovechamiento académico reflejado mediante la evaluación que obtuvo cada estudiante, en esta única ocasión de modalidad intertrimestral comparada con la tradicional, por el momento puede observarse, en la tabla 1 que contiene los resultados de las calificaciones de dos grupos de la UEA Laboratorio de Reacciones Químicas, uno del curso intertrimestral y el otro de un curso trimestral tradicional de once semanas. Se observa una diferencia considerable en el porcentaje de calificaciones Bien (B), donde se obtuvieron 57.6% de B en el curso intensivo intertrimestral contra 36% del curso normal y además resultó un parecido en los porcentajes obtenidos de calificaciones Muy Bien (MB), pero una gran diferencia en las calificaciones No Aprobatorias (NA) entre ambos cursos.

Tabla 1. *Datos obtenidos del cálculo de los porcentajes de calificaciones obtenidas de un curso intertrimestral y uno trimestral tradicional de Laboratorio de Reacciones Químicas.*

UEA	No. Alumnos	% MB	% B	% S	% NA
Grupo CAT-02 de LRQ, 15I Intertrimestral	33	33	57.6	6	3.03
Grupo CTG-81 de LRQ, 14P Trimestral	25	36	36	4	24

Se puede observar de la Tabla 1 que el número de alumnos en el curso intertrimestral 15I fue de 33 y en el curso normal 14P fue de 25 alumnos. Se observa que se obtuvo mejores resultados de calificaciones en el Grupo CAT-02, con un porcentaje mucho menor de reprobados

También se obtuvo que en el curso intertrimestral fue más significativo el proceso enseñanza-aprendizaje.

De los resultados obtenidos se puede afirmar que la forma en que se trabajo sirvió como herramienta para inducir a los alumnos a aprender significativamente en estas UEA.

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos de aprovechamiento académico de dos grupos de la UEA Laboratorio de Estructura y Propiedades de los Materiales, un grupo del trimestre 14P con 28 alumnos, llevado en un curso normal y otro grupo, el 15-I con 31 alumnos, cursado en un período intertrimestral intensivo.

Tabla 2. *Calificaciones obtenidas de un curso normal y uno intensivo de Laboratorio de Estructura y Propiedades de los Materiales.*

UEA	No. Alumnos	% MB	% B	% S	% NA
Grupo CTG-05 de LEPM, 15I Intertrimestral	31	45.16	45.16	3.22	6.45
Grupo CTG-02 de LEPM, 14-P Trimestral	28	28.57	35.71	25	10.71

De los resultados mostrados en la tabla 2, se observa un porcentaje de aprovechamiento (o de calificaciones aprobatorias) de 93.54 % en el caso del grupo que cursó la UEA en la modalidad intertrimestral (15I) mientras que en el grupo que cursó la UEA en la modalidad trimestral o tradicional (14P), las calificaciones aprobatorias fueron de 89.28 %. Se obtuvo mayor porcentaje de calificaciones MB y de calificaciones B, en el grupo que cursó la UEA en la modalidad intertrimestral.

Con base en los resultados mostrados en ambas tablas, se puedes observar que los porcentajes de calificaciones No Aprobatorias (NA) son menores al cursar las UEA en la modalidad intertrimestral.

CONCLUSIONES

En cuanto a las ventajas que se apreciaron con la aplicación del curso intertrimestral intensivo, se pueden enfatizar los siguientes aspectos:

- Los estudiantes centraron su atención en estas UEA al no tener en ese período la preocupación, responsabilidad y dedicación a otras UEA.
- Al no tener la presión de otras asignaturas la dedicación a estas UEA fue mayor en cuanto a la investigación previa para cada práctica, el análisis de los resultados, observaciones y registros en bitácoras para traducirlos al informe o reporte que se entrega a la semana siguiente.
- En cuanto al avance académico de cada estudiante se adelantan créditos y se cuenta con mayor tiempo en el desarrollo del trimestre ordinario para destinarlo a otras UEA o necesidades académicas escolares.

- La participación de los alumnos durante el desarrollo de cada práctica es más activa, lo que denota que le destinaron mayor tiempo en la investigación y preparación que preceden a la fecha de realización de la práctica.
- Por el alto número de alumnos inscritos para estas UEA de Laboratorio de Reacciones Químicas y de la UEA Laboratorio de Estructura y Propiedades de los Materiales, en período intertrimestral se observó claramente una alta disposición de los estudiantes para cursar estas Unidades de Enseñanza Aprendizaje (UEA) en este período del calendario escolar.
- Por lo tanto se recomienda aprovechar los periodos comprendidos entre cada trimestre a fin de obtener las ventajas observadas.
- Es factible que al contar como académicos con un mayor número de éstas experiencias docentes se visualicen resultados evaluativos de los alumnos más significativos.

REFERENCIAS

Ángeles B.D., Cid R. A., García A. J., Loera S. S., May L. M., Olvera N. O., Pereyra R. C., Soto T. M. (2013). Manual de Laboratorio de Reacciones Químicas. Departamento de Ciencias Básicas. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Editorial UAM-A. México.

Ávila J. M., Cid R. A., Elorza G. M.E., Fernández S. L., González C. M.C., Hernández M. L., Luna R. M.T.A., Raygoza M. M.I., Roa L. J.C.F., Solís C. H.E., Soto T. M.L., Tapia C. J. (2004). Grupo de investigación en la enseñanza de la química. Manual de laboratorio de estructura de los materiales. Departamento de Ciencias Básicas. División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Editorial UAM-A. México.

Díaz-Barriga Arceo, F., Hernández Rojas, G. (2006). Estrategias docentes para un aprendizaje significativo. 2ª Edición, Editorial Mc Graw Hill, D.F. ISBN 970-10-3526-7Soto T. M.L., Fernández

S.L., Hernández M.L., Roa L.J.C.F. (2010). Fortalezas y Debilidades de llevar una bitácora en las UEA´s del Laboratorio de Química del tronco general en la UAM-A. Memorias del I Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química., Vol. 1. Número 1. pág. 245. ISBN: 978-607-477-367-5.

Aula virtual como apoyo al curso de estructura atómica y enlace químico

Soto Portas María Lídice

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

masp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 02 de agosto del 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El uso de las tecnologías de información y comunicación (TIC) es indispensable en la formación de ingenieros actualmente. El uso de ambientes virtuales de aprendizaje facilita el proceso de enseñanza aprendizaje. Se propone el uso de un Aula virtual, en la plataforma Moodle, como apoyo a un curso de Química. Ésta permite una organización sencilla de los contenidos, el monitoreo del trabajo de los alumnos y la posibilidad de incorporar recursos adicionales relacionados con el programa de estudios. Resulta de particular importancia, para los alumnos, la posibilidad de revisión de las tareas una vez concluido el plazo límite para la resolución de éstas. Lo anterior ofrece la posibilidad de revisar las deficiencias y trabajar los temas con antelación a las evaluaciones parciales. La incorporación del Aula virtual como apoyo permite mejorar el desempeño de los estudiantes.

Palabras clave: TIC, ambientes virtuales de aprendizaje, aula virtual, Moodle.

ABSTRACT

The use of information and communication technologies (ICT) is essential in the learning process of engineers currently. The use of virtual learning environments (VLE) facilitate the teaching-learning process. I propose the use of a virtual classroom, on the Moodle platform to support a Chemistry course. This allows easy organization of contents, monitoring students' work and the possibility of incorporating additional resources related to the curriculum. It is particularly important for students, the possibility of reviewing the tasks once the deadline for the resolution of these concluded. This provides the possibility of reviewing the shortcomings and working issues prior to the partial evaluations. The incorporation of the virtual classroom as a support improves the performance of students.

Key words: ICT, virtual learning environments, virtual classroom, Moodle.

INTRODUCCIÓN

En la década de 1990 surge la *Educación a distancia* como una opción para la Educación superior, básicamente, gracias al desarrollo de las *Tecnologías de información y de comunicación (TIC´s).* Representa un área de enorme potencial y se incluye en las Agendas de Desarrollo nacional. Los recursos educativos abiertos (open educational resources, OER) iniciaron en el 2001 como iniciativa del Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT). Permiten el acceso libre desde cualquier parte del mundo y en cualquier momento a cursos y recursos pedagógicos no disponibles localmente. Las únicas limitantes son la Brecha tecnológica y las deficiencias en infraestructura del usuario (Altbach, 2009).

Las TIC´s representan una herramienta útil y de gran potencial para mejorar el proceso de enseñanza aprendizaje. Una gran cantidad de información se encuentra actualmente disponible en línea; discernir la veracidad o pertinencia de ésta es, en algunos casos, difícil para los estudiantes.

Un ambiente virtual de aprendizaje (virtual learning environment, VLE) es un programa diseñado para apoyar el proceso de enseñanza aprendizaje. Posee herramientas para proveer la información, la comunicación, la formulación de cuestionarios, la entrega de tareas, el monitoreo de recursos, la administración de grupos, la evaluación, el desarrollo de foros, de conversaciones en línea (chats), y de blogs. Facilita el llamado aprendizaje electrónico (e-learning) (Weller, 2007).

Existen diferentes plataformas de aprendizaje electrónico, unas comerciales, WebCT y blackboard; y otras, de acceso libre (open source software, OSS), Moodle, Ilias, Atutor, y Claroline.

La plataforma Moodle (Modular Object Oriented Dynamic Learning Environment) se utiliza ampliamente en todo el mundo (Gogan, 2015). Tiene la ventaja de haber sido concebida para hacer énfasis en el aprendizaje a través de experiencias activas e interactivas y multisensoriales a través de recursos multimedia (Brandl, 2009)

Se han publicado diversos trabajos reportando el uso de plataformas con contenidos de Ciencias Básicas: Martín-Blas y Serrano-Fernández (2009), Calzada *et al* (2014), Oproiu (2015).

La Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco provee el acceso a la plataforma Moodle, para el desarrollo de cursos en línea, y ha promovido cursos para la capacitación de los docentes interesados en el uso de este recurso.

En este trabajo se presenta el desarrollo y uso de un ambiente virtual de aprendizaje, denominada *Aula virtual* en la plataforma Moodle para el curso de Estructura atómica y enlace químico, obligatorio en los 10 Planes de estudio de las carreras de Ingeniería impartidas en la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. El objetivo es proveer a los estudiantes el uso de una herramienta que facilite el proceso enseñanza aprendizaje.

METODOLOGÍA

La plataforma Moodle permite la organización de la información a partir de diferentes formatos, en este caso se utiliza el Semanal. El curso se encuentra disponible en la dirección http://cbienlinea.azc.uam.mx/moodle dentro de la categoría Ciencias Básicas apartado Química.

El Aula virtual dispone de una Sección General en donde se proporcionan los enlaces a diferentes sitios con información fundamental para el desarrollo del curso:

- Tabla periódica
- Sitio de la IUPAC
- Revistas de divulgación científica

En la primera semana se incluye:

- La información sobre la organización del curso: porcentaje de las actividades sobre la calificación final, la fecha de las evaluaciones y la escala de calificaciones.
- El programa de estudio.
- Una encuesta que permite al alumno conocer el tipo de aprendizaje predominante en su caso.
- Video: 100 descubrimientos más importantes de la Química.
- Notas periodísticas relacionadas con hechos recientes vinculados con la Química.
- Tabla periódica de la IUPAC para el trabajo en la clase.

Se considera de particular importancia realizar la encuesta para que el alumno sea consciente sobre el tipo de aprendizaje que predomina en su caso: visual, auditivo, lecto-escritor, kinestésico o multimodal.

Se puede observar en algunos alumnos una actitud de poco interés hacia el estudio de la Química, esto puede relacionarse con la forma en que fue abordada en niveles anteriores. Para motivar y mostrar la importancia de la Química en todas las áreas disciplinares de la Ingeniería y en la vida cotidiana se propone el video y leer al menos una de las notas periodísticas de hechos que tienen lugar en la semana de inicio del curso.

El formato del contenido de las semanas, figura 1, incluye el esquema siguiente:

- Documento en formato pdf con la información referente al tema a desarrollar.
- Cuestionarios, con preguntas teóricas o prácticas acordes con el tema desarrollado.
- Apoyos adicionales, incluye videos, sitios web, notas periodísticas relacionadas con una temática específica.



Figura 1. *Captura de pantalla mostrando la organización de la información.*

Los documentos con la información de los temas indican al alumno los objetivos que debe alcanzar en cada caso (Figura 2). La información contenida es desarrollada a partir de la bibliografía recomendada en el Programa de estudios; se hace hincapié en los puntos que presentan mayor dificultad a los alumnos. Es un recurso importante en el caso de que al alumno no le sea posible asistir a la clase.

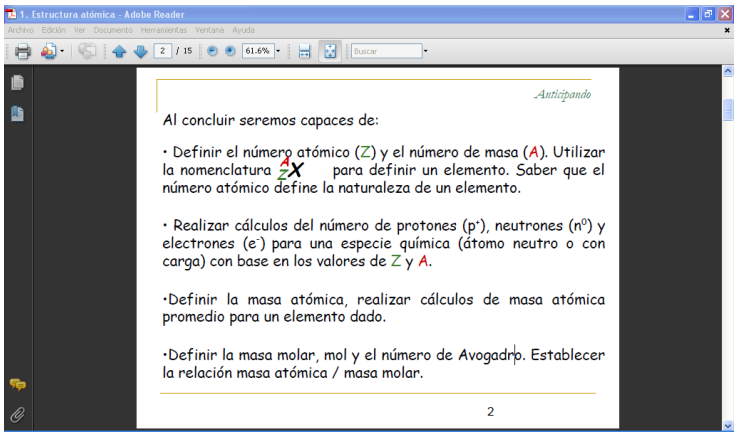


Figura 2. *Captura de pantalla indicando los objetivos que debe lograr el alumno. Tema: Número de masa, número atómico, masa atómica, masa molar.*

Los cuestionarios están disponibles una vez que los conceptos evaluados en ellos se han cubierto en clase. Se incluyen preguntas del tipo verdadero o falso, opción múltiple, relación de columnas y respuesta numérica (Figuras 3a y 3b). El alumno tiene posibilidad de dar respuesta en dos ocasiones sin límite de tiempo. La única restricción es la fecha límite para dar respuesta a éste, una vez cumplida se tiene la posibilidad de verificar las respuestas y se dispone de la resolución para poder identificar los posibles errores.

Los apoyos adicionales permiten al alumno obtener información sobre un tema en particular; ya sea para profundizar en él, o para fortalecer los conocimientos y habilidades que adquirió en otros cursos y son necesarios para su buen desempeño en el curso.

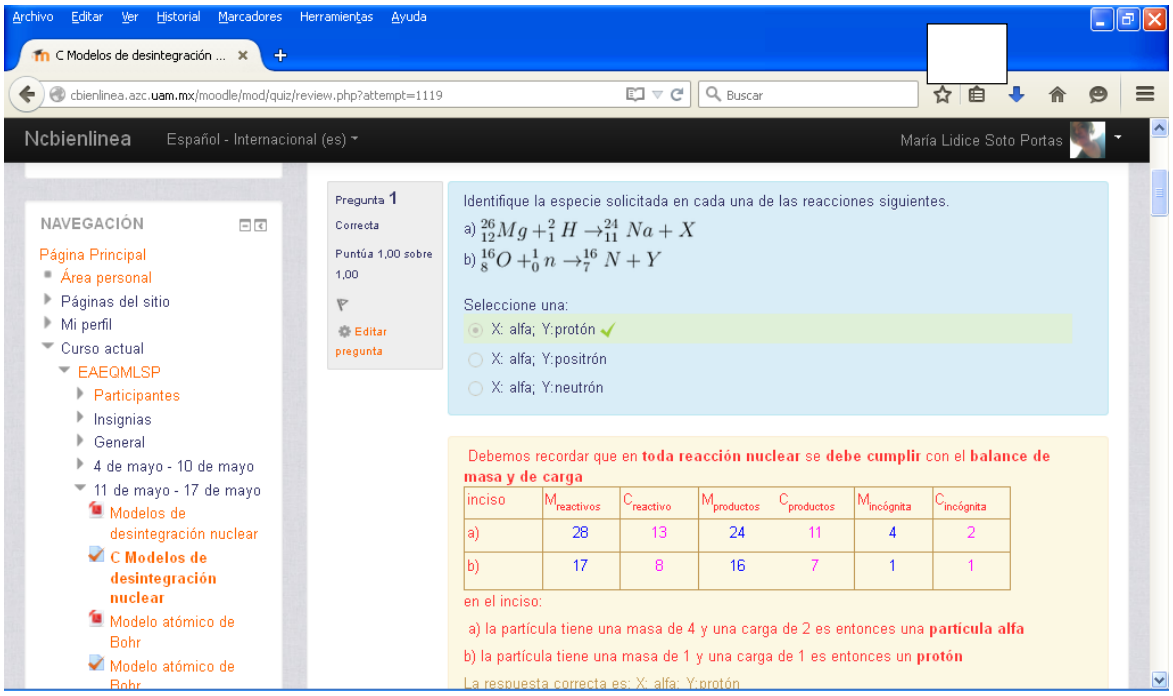
La plataforma permite monitorear los recursos disponibles para los alumnos permitiendo conocer la actividad de éstos de manera individual o grupal. Se dispone adicionalmente de histogramas referentes a las puntuaciones obtenidas en cada uno de los cuestionarios.

Una ventaja adicional, es la comunicación que puede establecerse entre el profesor y el alumno dentro de la plataforma.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Primero se debe señalar la posibilidad de acceso a la información en cualquier momento y lugar por parte de los alumnos. En la etapa inicial del uso de la plataforma el acceso al internet no era tan flexible como lo es ahora. El acceso a los teléfonos inteligentes permite a los alumnos, actualmente, consultar la información disponible en línea durante la clase. Debe señalarse el esfuerzo en infraestructura que se ha realizado por parte de la Universidad para permitir el acceso vía inalámbrica a la red en los salones de clase. Anteriormente, los alumnos que no disponían de una computadora en casa tenía que acudir a cafés internet para poder cumplir con sus tareas; representando una dificultad para aquellos que tenían que cumplir adicionalmente con una jornada laboral.

La plataforma permite una mejor organización de la información y manejo de las calificaciones, admite además modificación de los contenidos. Se han implementado mejoras y recursos para permitir al alumno una mayor comprensión y desempeño. Al mismo tiempo, han manifestado interés por compartir información y recursos que el profesor puede incorporar al curso.



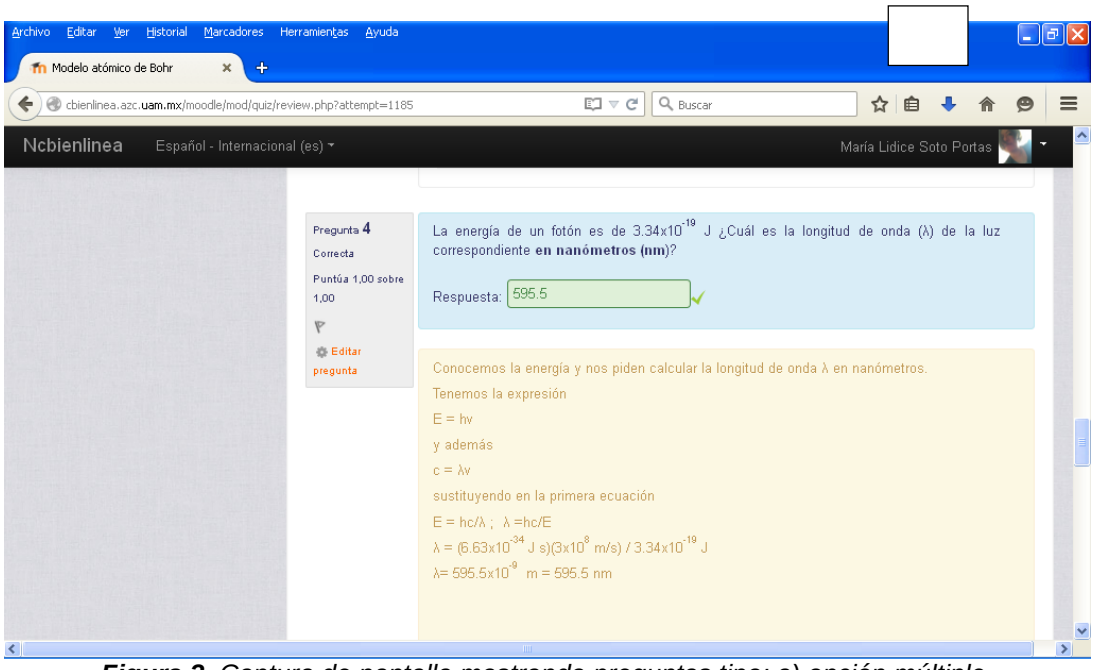


***Figura 3**. Captura de pantalla mostrando preguntas tipo: a) opción múltiple, b) numérica. Ambas con retroalimentación.*

Se dispone de dos intentos para dar respuesta a los cuestionarios. Lo anterior conduce a los alumnos a emplearlos buscando obtener la puntuación más alta posible. Esto implica, la revisión del trabajo buscando las equivocaciones. La plataforma permite a todos los alumnos interesados verificar los resultados de sus tareas e identificar los errores cometidos y evitarlos en la evaluación parcial. Es una herramienta invaluable para el docente puesto que al no contar con ella resulta imposible revisar y calificar manualmente más de 100 alumnos. La plataforma se muestra como una posibilidad para las

evaluaciones parciales de los alumnos, permitiendo reducir los tiempos necesarios para la revisión y calificación y el ahorro de recursos no renovables.

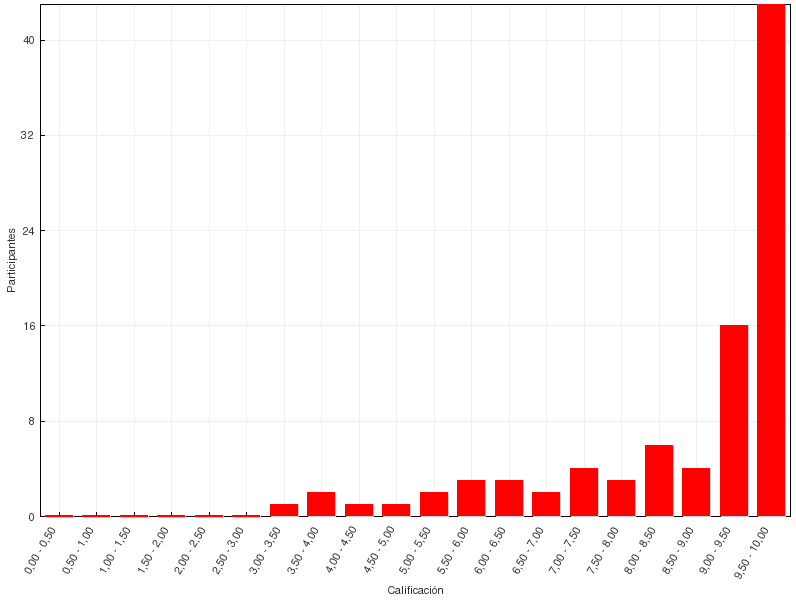


Figura 4. *Histograma de calificaciones para el cuestionario Desintegraciones nucleares.*

No existe un estudio comparativo con grupos que desarrollan simultáneamente el curso con o sin el apoyo de la plataforma. Sin embargo, se puede afirmar que los índices de aprobación se han incrementado a partir de la incorporación de ésta. Se observa también que las nuevas generaciones presentan menor dificultad para el manejo de los recursos dentro del Aula.

Los alumnos manifiestan el interés por contar con cursos en los cuales se tenga la información en la plataforma como apoyo.

CONCLUSIONES

El uso del Aula virtual resulta exitoso tanto para los alumnos como para el profesor.

Al profesor, le permite organizar de una manera simple los contenidos del programa. Los resultados de los cuestionarios son inmediatos al concluir el plazo para darles respuesta; es posible realizar un monitoreo para detectar los problemas que enfrentan los alumnos y puntualizar en clase antes de concluir el plazo. Se puede dar un seguimiento personalizado a los estudiantes que encuentran mayores dificultades con los contenidos. En caso necesario se proponen cuestionarios adicionales que permitan la preparación de la evaluación global para la acreditación del curso.

Al alumno, le permite organizar, en función de sus necesidades, el tiempo para revisar los contenidos y dar respuesta a los cuestionarios. Resulta muy atractiva la posibilidad de revisar sus resultados e identificar los errores con la resolución que se presenta. Permite incorporar las TIC´s al proceso de aprendizaje.

De manera general, la incorporación del Aula virtual permite mejorar el desempeño de los alumnos en razón seguimiento puntual que puede darse a los alumnos.

En perspectiva se plantea, de acuerdo con los resultados obtenidos hasta el momento, la necesidad de incorporar recursos que permitan a los alumnos reforzar conocimientos de otras disciplinas necesarios para el desarrollo de los contenidos del curso. Además, incluir una sección en donde se muestren los errores comúnmente cometidos por los estudiantes al momento de solucionar un problema en particular.

REFERENCIAS

Altbach, P.G., Reisberg, L., Rumbley, L. E., (2009). Trends in Global Higher Education: Tracking an Academic Revolution. A Report Prepared for the UNESCO 2009 World Conference on Higher Education. UNESCO.

Brandl, K., (2005). Are you ready for Moodle? Language Learning and Technology, 9: 16-23.

Calzada, V., Lecot, N., García, M.F., Cabrera, M., Camacho, X., Tassano, M., Castelli, R., Czerwonogora, A., Goicochea, E., González M., Cabral, P., Cerecetto, H., (2014). Cursos masivos: ampliando expectativas. Educación Química, 25: 254-257.

Gogan, M. L., Sirbu, R., Draghici, A., (2015). Aspects concerning the use of Moodle platform – Case of study. Procedia Technology, 19: 1142-1148.

Martín-Blas, T y Serrano-Fernández, A., (2009). The role of new technologies in the learning process: Moodle as a teaching tool in Physics. Computers and Education, 52: 35-44.

Oproiu, G.C., (2015). A Study about Using E-learning Platform (Moodle) in University Teaching Process. Procedia - Social and Behavioral Sciences, 180426-180432.

Weller, M., (2007). Virtual learning environments: Using, choosing and developing your VLE. London: Routledge.

Juegos didácticos en el laboratorio de química analítica I

López-Santiago Norma Ruth[1,2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental Av. Universidad 3000, México, D.F., CP 04510.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Analítica. Av. Universidad 3000, México, D.F., CP 04510.

nruthls@yahoo.com

Fecha de aceptación: 02 de agosto del 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se planteó durante 4 semestres a estudiantes del Laboratorio de Química Analítica I, Facultad de Química-UNAM, elaborar juegos didácticos con los temas vistos en la clase, esto con el objetivo de despertar en ellos su creatividad y reforzar sus conocimientos, en este trabajo se presentan los resultados de dichas actividades. De dichas acciones se desprende que llevar a cabo actividades lúdicas dentro del laboratorio despierta en los estudiantes inquietudes en torno a pensar en aprender a través de la diversión. Las clases se impregnan de un ambiente lúdico y relajado que permite a cada estudiante desarrollar sus propias estrategias de aprendizaje.

Palabras clave: actividades lúdicas, química analítica.

ABSTRACT

He was raised for 4 semesters students of the laboratory of chemical analytics I, Faculty of chemistry-UNAM, develop educational games with themes seen in the class, with the goal of awakening in them their creativity and enhance their knowledge in this work presents the results of such activities. These actions indicate that carry out recreational activities within the laboratory arouses students concerns in turning thinking about learning through fun. Classes will permeate a fun and relaxing environment that enables each student to develop their own learning strategies.

Key words: ludic activities, analytical chemistry.

INTRODUCCIÓN

Desde tiempos remotos se ha considerado el juego como un elemento intrínseco a la personalidad humana, como un potenciador del aprendizaje, el participar una actividad lúdica es un ejercicio que proporciona alegría y satisfacción, su valor para la enseñanza es el hecho de que se combina la colaboración, la colectividad, el entretenimiento, la creatividad, la competición y la obtención de resultados en situaciones problemáticas reales (Martínez González, 2015).

La relación entre juego y aprendizaje es natural; ambos vocablos consisten en superar obstáculos, encontrar el camino, entrenarse, deducir, inventar, adivinar y llegar a ganar, para avanzar y mejorar, el hacer actividades lúdicas durante el desarrollo de la clase es una estrategia que se puede utilizar en cualquier nivel o modalidad del educativo, ya que posee de un objetivo educativo que es la apropiación por parte del jugador, de los contenidos fomentando el desarrollo de la creatividad. El uso de esta estrategia persigue una cantidad de objetivos que están dirigidos hacia la ejercitación de habilidades en determinada área. Las actividades lúdicas son atractivas y motivadoras, capta la atención de los alumnos hacia la materia (Chacon, 2015; Andreu Andrés & García Casas, 2000)

La actividad lúdica es atractiva y motivadora, capta la atención de nuestros alumnos hacia la materia reforzando la motivación hacia un final satisfactorio: ganar. En ese sentido el binomio juego-aprendizaje alcanza un status holístico que potencia los resultados docentes. Se juega para ganar, se gana si se aprende y, si aprendes, ganas. (Andreu Andrés & García Casas, 2000).

En este sentido se planteó durante 4 semestre a estudiantes del Laboratorio de Química Analítica I que se imparte en la Facultad de Química-UNAM, elaborar un juego didáctico con los temas vistos en la clase en este trabajo con el objetivo de despertar en ellos su creatividad y reforzar sus conocimientos, en este trabajo se presentan los resultados de dichas actividades.

METODOLOGÍA

La metodología seguida fue la siguiente:

1. **Solicitud de la actividad lúdica.** Al inicio del semestre solicitó a los estudiantes que integraran equipos de 2 o 3 integrantes. Como proyecto final del semestre harían un juego de mesa o una actividad lúdica que estuvieran relacionado con alguno de los temas de la materia: 1) Equilibrios de óxido-Reducción (Redox), Equilibrios acido base, Equilibrios de intercambio de partículas y Equilibrios heterogéneos (Solubilidad, extracción e intercambio iónico).
2. **Selección de la actividad y tema por parte de los estudiantes. La** actividad seleccionada debería cumplir con reforzar el conocimiento de alguno de los temas de la materia, contar con instructivos y en su caso con las preguntas y respuestas del tema seleccionado.
3. **Desarrollo de la actividad.** A lo largo del semestre los estudiantes contaron con listado de bibliografía de apoyo, a lo largo del semestre los equipos de estudiantes que así lo requirieron y lo solicitaron contaron el apoyo de la profesora. A excepción del grupo 05 del semestre 2012-2 (Ya que fue el 1er grupo donde se realizó esta actividad, los demás estudiantes pudieron ver los juegos elaborados por sus predecesores y se les comentaron las fortalezas y las debilidades de los mismos.
4. **Aplicación de las actividades lúdicas.** Siempre se dejó para las clases finales de cada semestre. Los días de la aplicación de las actividades cada equipo explico en consistía el juego y cual eran los objetivos académicos que se cubrían con sus actividad.
5. **Recolección de impresiones.** Al término de cada jornada de actividades se recogían las impresiones de cada actividad.

Grupos participantes. Estas actividades se llevaron a cabo con la participación de los estudiantes del grupo 05 de Laboratorio de Química Analítica I de la Facultad de Química-UNAM, durante los semestres: 2012-2, 2013-2, 2014-1 y 2015-2.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Actividades seleccionadas

En la tabla 1 Se presenta un resumen de la mancuerna Tema-Actividad más escogidas por los estudiantes.

Tabla 1. *Mancuernas Tema-Actividad*

Tema	Juego	Dinámica
Ácido-Base	Lotería (3)	Tarjetas preguntas y en los tableros las respuestas
	Memorama	Muy específico de estructuras de compuestos farmacéutico
	Twister para dedos	Tarjetas con preguntas sobre ácido-base
Redox	Colocar los nombres a las figuras	Usual
	Dados Redox	Problemas para resolver
	Domino	Estados de oxidación
	Serpientes y escaleras	Estados de oxidación
	Crucigrama	Usual
	Lotería	Usual
	Juego de la oca	Usual, según el color de la casilla se resuelve un problema o se contesta una pregunta para poder avanzar
Intercambio de partículas	Sistema de intercambio de partículas	Rally de formación de complejos en un tablero
	Lince	Pregunta en una tarjeta y se busca la imagen de la respuesta en el tablero
Equilibrios heterogéneos	Crucigrama (Intercambio iónico)	Preguntas y respuestas
	Sequence (Solubilidad)	Preguntas en tarjetas y tablero con respuestas
Temas Mixtos	Rompecabezas equipos de laboratorio (3)	Reconocer los equipos
	Memorama (Redox, Ácido-Base y solubilidad)	Pregunta-imagen
	Memorama (Redox, ´ Ácido-Base y complejos)	Pregunta o problema-respuesta
	Ahorcado	Preguntas

Durante los semestres que se realizó esta actividad los estudiantes prepararon 22 juegos didácticos, el Tema más seleccionado para hacer la actividad lúdica fue el de equilibrio de óxido-reducción (REDOX), el juego más elaborado fue el de la lotería, seguido de Memorama (Figura 1).

Los estudiantes manifestaron que la selección tanto del juego como del tema con el que trabajarían tuvo que ver con la dificultad que plantea trasladar los conceptos de la materia al juego, y los pasos para realizarlo, en algunos caso antes de la entrega hubo equipos que optaron por cambiar de tema o del juego en el que habían pensado originalmente, se dieron cuenta que es suma importancia conocer las características que debe tener un juego para que sea didáctico y cuál sería el más adecuado para un determinado tema. Esto resulto muy gratificante ya que uno de los objetivos que se perseguían con esta actividad era el de generar este tipo de inquietudes en torno a la importancia que conlleva utilizar dicha estrategia dentro del aula y fue reto para ellos el hecho de pensar en aprender de forma

agradable, tal como lo plantean diversos autores generar un aprendizaje efectivo a través de la diversión (Andrés & García Casas, 2000; Chacon, 2015). En la figura 2 se muestran algunos de los juegos elaborados por los estudiantes.

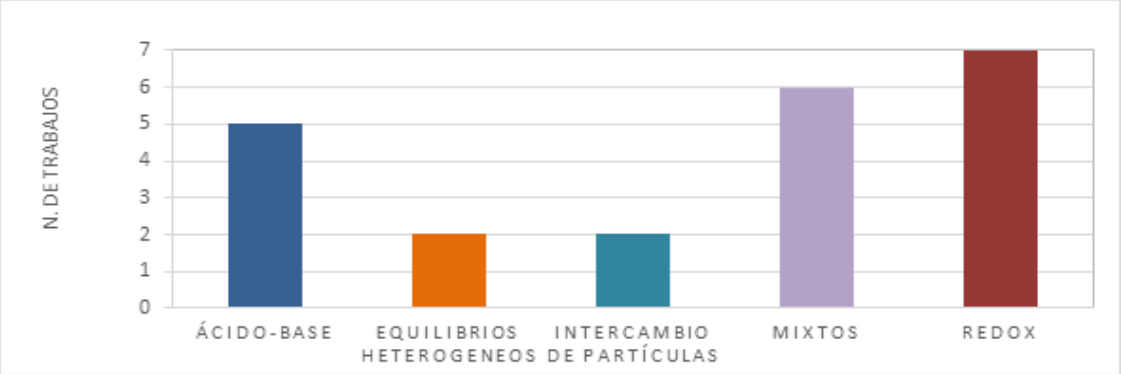


Figura 1.*Estadística de los temas por juegos elaborados*



Figura 2. *Ejemplo de los juegos elaborados*

Aplicación de las actividades lúdicas

Siempre se dejó para las clases finales de cada semestre la presentación y aplicación de los proyectos lúdicos. Los días de la aplicación de las actividades cada equipo explico a sus compañeros en consistía el juego y cual eran los objetivos académicos que se cubrían con sus actividad. Desde el inicio el simple hecho de pensar en "jugar" en el laboratorio provocó en los estudiantes una mezcla de preocupación (por saber si habrían elaborado bien el juego) y de emoción. Las clases se impregnaron de un ambiente lúdico y relajado que está demostrado permite a cada estudiante desarrollar sus propias estrategias de aprendizaje, a la vez de divertirse y/o ganar el juego (Andreu y García, 2000).

La clase fue completamente de ellos como docente el papel de conducir e incluso de facilitadora-conductores del proceso de enseñanza-, disfrutar de verlo divertirse y aprender en un ambiente amistoso y cordial, cargado de conocimientos y deseo preponderante de demostrar lo que aprendieron, es decir, ganar los juegos. Quedó de manifestó que lo juegos activan los mecanismos de aprendizaje. En la figura 3 se muestran algunas fotografías de los días de la aplicación.



***Figura 3**. Ejemplo de los juegos elaborados*

Recolección de impresiones

Las opiniones de los estudiantes acerca de este proyecto se presentan en la tabla 2. De dicho cuadro se desprende que de forma general esta actividad les pareció una estrategia diferente, muy divertida e interesante de reforzar sus conocimientos y convivir con sus compañeros.

***Tabla 2.** Impresiones recolectadas*

Punto	Opinión
Parte académica	Ayudaron a recordar los temas vistos Reforzar los conocimientos Integración de conocimientos
Parte lúdica	Fueron divertidos Interacción con los compañeros Ayuda a la creatividad Pensar para ganar La creatividad de los estudiantes vista como una forma de distinta de comprender los temas Aprender y salir de lo convencional Para el aprendizaje lúdico se requiere más tiempo de juego y conocimiento de las reglas Fomentan el trabajo en equipo
Elaboración	Contaban con los conocimientos Dificultad de empatar el juego con el tema Concebir la idea

CONCLUSIONES

Llevar a cabo actividades lúdicas dentro del laboratorio despertó en los estudiantes inquietudes en torno a pensar en aprender a través de la diversión.

Desde el inicio el simple hecho de pensar en "jugar" en el laboratorio provocó en los estudiantes una mezcla de preocupación (por saber si habrían elaborado bien el juego) y de emoción. Las clases se impregnaron de un ambiente lúdico y relajado que está demostrado permite a cada estudiante desarrollar sus propias estrategias de aprendizaje, a la vez de divertirse y/o ganar el juego. Quedo de manifestó que lo juegos activan los mecanismos de aprendizaje.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece al Proyecto PAPIME PE 200914 "Mejoramiento de la enseñanza en el laboratorio de Química Analítica I (CLAVE 1402) de la Dirección General de Asuntos del Personal Académico (DGAPA) de la UNAM.

A los estudiantes de los grupos 05 de los semestres 2012-2, 2013-2, 2014-1 y 2015-2

REFERENCIAS

Andreu Andrés, M., & García Casas, M. (2000). Actividades lúdicas en la enseñanza de LFE: el juego didáctico. Memorias del Primer Congreso Internacional de Español para fines específicos, 121-125. Obtenido de:

http://cvc.cervantes.es/ensenanza/biblioteca_ele/ciefe/pdf/01/cvc_ciefe_01_0016.pdf

Chacon, P. (14 de 05 de 2015). http://grupodidactico2001.com/PaulaChacon.pdf. Obtenido de http://grupodidactico2001.com/PaulaChacon.pdf

Martínez González, L. (14 de 05 de 2015). @-Scholarum. Obtenido de http://genesis.uag.mx/escholarum/vol11/ludica.html

Sección 2. QUÍMICA AMBIENTAL

Contenido

CALIDAD DEL AGUA 193

Determinación del índice de calidad de agua (ICA) en el embalse de la espol guayaquil ... 194

Simulación hidrológica y de calidad del agua de la cuenca "Presa Guadalupe" 204

CALIDAD DEL AIRE 212

Contribución al estudio del síndrome del edificio enfermo causado por el sistema de aire acondicionado. Estudio de caso: auditorio Salvador Padilla Alonso, ESIA-UZ 213

QUÍMICA AMBIENTAL 220

Caracterización de los catalizadores de Co/ZSM-5 para la producción de biodiésel 221

Estudio de la actividad catalítica de Ag/Al_2O_3-ZrO_2 sobre la oxidación del M-Cresol 227

Adsorción de iones cobre (II) utilizando tres mezclas de adsorbentes (bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo) 234

Remoción de Pb (II) utilizando mezclas de bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo en un sistema acuoso 244

Evaluación del efecto fungicida de una especie vegetal tradicional de la sierra nororiental del Estado de Puebla 255

Desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno presente en diésel con catalizadores VO_x/MCM-41 261

Actividad de la miel de abeja y avispa en el crecimiento de *Staphylococcus aureus, Escherichia coli y Salmonella typhi* 270

Efecto de medicamentos genéricos y de patente sobre *Salmonella typhimurium* 279

Producción de bajo costo de carbón activado de cáscara de coco 287

QUÍMICA AMBIENTAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS 295

Sorción de fenol mediante un composito de Fe-Cu 296

Síntesis de biolubricantes biodegradables a partir de aceite de soya 300

Ozonación de los colorantes textiles negro reactivo 5 y rojo directo 81 en ausencia y presencia de sulfato de sodio como aditivo 305

QUÍMICA ANALÍTICA 313

Aplicación de la química analítica en el estudio de metales en alimentos 314

Titulación potenciométrica de sulfametoxazol y trimetroprima a microescala 323

Elaboración de electrodos prototipo basados en compósito para potenciometría de halogenuros y pseudohalogenuros 332

Uso de la irradiación infarroja en el acoplamiento Suzuki-Miyaura usando un complejo ciclopaladado 341

Determinación de cumarinas con actividad antioxidante por cromatografía de líquidos de alta resolución 350

Evaluación de agentes enmascarantes para abatir interferencias en la determinación de plomo por generación de hidruros-fluorescencia atómica 355

Análisis de plomo y cadmio en productos de panificación comercial por espectroscopía de absorción atómica 366

QUÍMICA BIOLÓGICA 372

Estudio Molecular de la inhibición de la adhesión entre las bacterias anaerobias y el acero al carbón SAE 1018 373

QUÍMICA DE SUELOS 383

Obtención del grado de degradación de un suelo aguacatero por agricultura tradicional en una zona Michoacana 384

Medición de As, Cu, Fe, Pb y Zn en suelos y sedimentos en zonas mineras contaminadas 395

RESIDUOS PELIGROSOS 405

Diagnóstico de peligrosidad de residuos del laboratorio de química analítica en la UAM Azcapotzalco 406

TRATAMIENTO DE AGUAS 414

Evaluación de la producción y aumento de la pureza de hidrógeno en el tratamiento electroquímico de aguas superficiales, empleando energía fotovoltaica 415

Biodegradación del efluente de una industria de resinas fenólicas con hongos de podredumbre blanca-estudio preliminar 425

Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en efluentes provenientes de la minería de oro 434

Estudio de la biodegradación de acetato de dodecilamina 442

Evaluación de la calidad y propuesta de tratamiento del agua proveniente de la mina "Dos Carlos" en Pachuca, Hidalgo 450

Remoción de DBO_5 de aguas residuales municipales en un humedal artificial 458

Tratamiento fisicoquímico del agua de una unidad habitacional en la ciudad de México . 465

Remoción de iones Ca^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2} y Pb^{+2} mediante la filtración de una membrana de polipropileno modificada con quitosano 471

CALIDAD DEL AGUA

Determinación del índice de calidad de agua (ICA) en el embalse de la espol guayaquil

Díaz Ramos Uriel Eduardo[1,2], Monroy Mendieta Ma. Magdalena[1], Díaz Méndez Rosario Berenice[1], Chávez Martínez Margarita[1], Soto Téllez María de la Luz[1], Hernández Martínez Leonardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2] Escuela Superior Politécnica del Litoral Campus Gustavo Galindo Velasco, Facultad de Ingeniería Marítima, Ciencias Biológicas, Oceánicas y Recursos Naturales (FIMCBOR). Km. 30.5 Vía Perimetral. Guayaquil, Ecuador.

Uriel5570@hotmail.com

Fecha de aceptación: 10 de junio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El presente trabajo de investigación muestra el estudio de algunos parámetros físicos y químicos que determinan el índice de calidad de agua del embalse de la Escuela Superior Politécnica del Litoral (ESPOL) del Campus Gustavo Galindo Velasco de la ciudad de Guayaquil, Ecuador. Posteriormente se incluye una descripción de la metodología utilizada para determinar la calidad de agua del embalse, con el propósito de exponer los resultados obtenidos, realizar discusiones, y concluir de manera clara en qué estado se encuentra el embalse y qué actividades pueden ser efectuadas en el mismo.

Palabras clave: embalse oligotrófico, índice de calidad del agua, impactos antropogénicos, oxiclina, anóxica.

ABSTRACT

This paper shows the study of some physicochemical parameters that determine the quality index of the water reservoir of Escuela Superior Politecnica del Litoral (ESPOL), Campus Gustavo Galindo Velasco, of the city of Guayaquil, Ecuador. Interdisciplinary importance to related careers that use the water resources of the University is highlighted. A description of the methodology used in determining the quality of water of the reservoir is included, and they are presented, in order to realize discussions, and conclude clearly the dam´s state and the activities that can be performed in it.

Key words: oligotrophic reservoir, water quality index, anthropogenic impacts.

INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la definición del Diccionario de la Lengua Española, un lago es una "gran masa permanente de agua depositada en depresiones del terreno". Una definición operacional orientada a la gestión, establece como límite inferior de lago un volumen de unos 1000 m^3 (Meybeck, 1995).

Existen tres tipos fundamentales de lagos en función del grado de eutrofia que presentan: Oligotróficos, con poca concentración de nutrientes y/o elementos, Mesotróficos, con mediana concentración de nutrientes y elementos, Eutróficos, con alta concentración de nutrientes y elementos.

Originalmente los términos oligotrófico y eutrófico tenían un significado cualitativo para describir dos tipos de ambientes distintos (figura 1), pero luego se desarrolló una escala basada en la concentración de clorofila, que permite dar al tema un enfoque cuantitativo. Desde entonces ha sido aceptado por la comunidad científica que el grado de trofismo de un cuerpo de agua se cuantifica como la concentración media anual de clorofila de ese ambiente (Thienemann, 1982).



***Figura 1**. Comparación de un mismo lago con diferente clasificación, el del lado izquierdo presenta una clasificación oligotrófica y el del lado derecho una clasificación eutrófica.*

Usualmente los problemas de calidad del agua en lagos y embalses son debidos a procesos de eutrofización causados por descargas de: aguas residuales urbanas, aguas residuales industriales, escorrentía urbana y agrícola con fertilizantes naturales o artificiales, que producen altas cargas de nutrientes, procedentes de la acuicultura.

En general la calidad del agua de embalses ha recibido mayor atención en las últimas décadas debido al incremento que existe en descargas de pesticidas, incluyendo también nutrientes, sólidos en suspensión y desperdicios que provocan un decline en la salud del embalse, (Chapman, 1998).

El lago ESPOL ubicado en el sector de la Prosperina, Guayaquil-Ecuador de la cordillera Chongón Colonche, se ve influenciado por 2 estaciones: 7 meses de sequía, temporada seca y 5 meses de lluvias intensas, temporada húmeda por ser un bosque tropical.

La topografía del ecosistema es plana y ondulada, de tal modo que las tierras más altas no superan los 300 metros de altitud.

Fue construido en el año de 1990, en las proximidades de la Facultad de Ingeniería Marítima y Ciencias Biológicas, Oceánicas y Recursos Naturales (FCMBOR), posee una altura máxima entre 17 y 20 metros de profundidad. Su longitud es de 300 metros de largo, con un muro de contención de 14 metros de ancho. Puede embalsar 380.000 m^3, y la profundidad del reservorio puede variar tanto en la época seca como en la época lluviosa. (Cadena y Yánez A, 2002).

El embalse de la universidad ha sido de interés de parte de la comunidad estudiantil y profesorado debido al presunto deterioro de su calidad de agua, lo que afectaría las funciones que viene desarrollando para las diversas carreras de la Facultad de Ingeniería Marítima y Ciencias del Mar (FIMCM), también para prácticas de producción agropecuaria y uso recreativo, como la práctica de kayak.

El suelo del lago es limo-arcilloso con sedimento muy fino. El lago recibe cargas de sedimento directamente de escorrentías o escurrimientos, principalmente en invierno debido a la presencia de las lluvias, por lo que en esta época se observa mayor cantidad de partículas en suspensión, lo que no ocurre en verano en que el agua permanece mucho más transparente. Además de este efecto, el aporte de sedimento contribuye con materia orgánica, la cual termina depositada en el fondo. (Cadena y Yánez A, 2002).

En el verano el nivel del agua baja entre 1 a 1.20 metros y se recarga en forma natural en la época lluviosa, justamente cuando fueron tomadas las muestras. Cuenta con un volumen de 350,000 m^3 en promedio anual.

La vegetación más representativa que se encuentra en el sector, es típica de un bosque seco tropical. Varias de las especies que forman parte del bosque protector de ESPOL forman parte del entorno del lago que no ha sido intervenida y mantiene su vegetación original.

El contorno del lago (un 46% aproximadamente) posee una vegetación conocida como *Typha latifolia* y que se caracteriza porque vive a orillas del cuerpo de agua o apenas sumergida, comúnmente se le conoce como “Cola de Gato”.

En el lago existe una microflora constituida por fitoplancton y plantas acuáticas conocidas como macrófitas o plantas acuáticas. La clase de microalgas encontradas en el lago son: *Nitzdria paradoxa, Coscinodiscus nitidus, Coscinodiscusy excentricus.*

La fauna representativa en el lago son los peces: Tilapias, chames, carpas, viejas y langostas.

El Índice de Calidad del Agua (ICA) indica el grado de contaminación del agua a la fecha del muestreo y se expresa como porcentaje de agua pura; el agua altamente contaminada tendrá un ICA cercano o igual a cero por ciento, en tanto que en el agua en excelentes condiciones el valor del índice será cercano a 100%.

Un resultado de ICA cercano a 100% indica que se puede utilizar el agua: para consumo humano, agricultura, pesca, uso industrial y cualquier tipo de uso recreativo (Dinius, 1987).

El objetivo principal de la investigación es realizar mediciones de los parámetros asignados para obtener el ICA del Lago ESPOL, analizar los datos obtenidos, para determinar las posibles causas que afecten su calidad.

METODOLOGÍA

Para un muestreo adecuado se tomaron en cuenta los siguientes criterios:

Accesibilidad: El punto de muestreo debe estar en un lugar fácilmente accesible al lago para transportar las muestras con los equipos y materiales de muestreo.

Representatividad: Significa la forma en que se deben seleccionar las muestras, el cuerpo de agua debe tener una velocidad y apariencia física que sea lo más homogénea posible.

Seguridad: El punto de muestreo, sus alrededores y las condiciones meteorológicas deben garantizar la seguridad de las personas responsables del muestreo, para minimizar los riesgos de accidentes y de lesiones personales.

El método utilizado para determinar la calidad de agua fue propuesto por Brown (1970) y desarrollado por la Fundación de Sanidad Nacional de EE.UU. (NSFel por sus siglas en inglés).

El ICA analiza en total 9 parámetros: pH, Turbidez, Temperatura, Oxígeno Disuelto, DBO, Fosfatos, Nitritos, Coliformes Fecales y *E. coli*, (solo utilizar un microorganismo no utilizar los dos), los cuales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. *Parámetros físicos y químicos analizados.*

.

Naturaleza del parámetro	Tipo de parámetro	Método y/o técnicas
Físico	pH Turbidez Temperatura Oxígeno Disuelto% (OD)	Medición *"in situ"*
Químico Utilizar solo un microorganismo *	Demanda bioquímica de oxigeno (DBO) Fosfatos Nitritos Coliformes fecales* E.coli *	Análisis de laboratorio

Se establecieron 6 estaciones para muestreo y toma de parámetros (Figura 2), para obtener la información necesaria del ICA, y se tomaron muestras de agua en 3 diferentes niveles del lago (superficie, medio y fondo) de cada una de las estaciones.

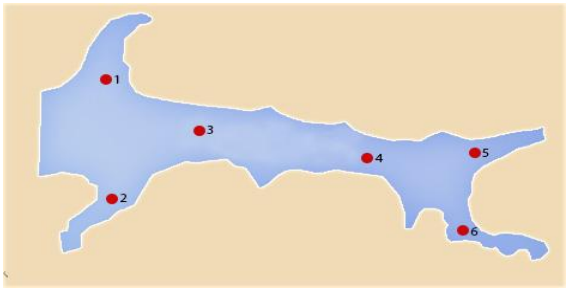


Figura 2. *Ubicación geográfica del área de estudio con las respectivas estaciones de muestreo, correspondiente al lago del campus de la ESPOL mencionada.*

En cada estación se tomaron volúmenes de 2,5 litros de agua, por triplicado, requeridos por el laboratorio para su análisis. En total fueron 18 muestras de agua con sus respectivas coordenadas (Tabla 2).

Tabla 2. *Coordenadas satelitales (Latitud/Longitud) de cada estación del embalse.*

Estación	Latitud	Longitud
1	2°8'41.30"S	79°57'42.30"O
2	2°8'44.94"S	79°57'46.35"O
3	2°8'44.37"S	79°57'43.55"O
4	2°8'47.84"S	79°57'42.07"O
5	2°8'51.53"S	79°57'39.23"O
6	2°8'52.97"S	79°57'37.05"O

Las temperaturas ambientales de la región son variables a lo largo del año, las más altas o cálidas, corresponden a la estación lluviosa “Invernal” en los meses de enero a mayo con una temperatura de 38 °C y las más bajas son en verano, es decir de Junio a Diciembre de 18.5°C. La temperatura en el lago varía entre los 22 °C y 25 °C.

La termoclina Es una región de agua subsuperficial (por debajo de la superficie) que tiene el mayor gradiente (cambio) de temperatura. También se define como un plano imaginario dentro del lago que se encuentra principalmente a nivel intermedio entre las 2 profundidades donde la disminución de la temperatura en mayor, (Hutchinson, 1957).

El valor obtenido en el lago ESPOL se encuentra entre los 3 y 5 metros de profundidad.

La concentración de Oxígeno Disuelto en la superficie u oxiclina se encuentra cerca de valores de saturación, observándose entre los 4 a 5 metros, con una profundidad mayor a estos valores la condición es casi anóxica o sin oxígeno. La profundidad varía de acuerdo al lugar, la topografía es muy variable en el lago.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 3 se presentan los datos obtenidos del pH de las 6 estaciones por triplicado (superficie, medio y fondo), en la que se observa que a medida que la profundidad aumenta el pH es más ácido. En promedio el pH de la superficie es 5,41, en la parte media el pH es de 5,04 y en el fondo presenta 4,96.

Podemos decir que las plantas del lago se ven afectadas en el proceso de fotosíntesis, ya que la acidez del agua provoca la disminución de los nutrientes como el fósforo, por lo que podemos concluir-que el lago es bajo en nutrientes, por lo tanto es oligotrófico.

Tabla 3. Los** niveles bajos de pH provocan un déficit en las plantas**.

pH			
ESTACIÒN	**Superficie**	**Medio**	**Fondo**
1	5,02	4,6	5,94
2	5,4	5,46	4,6
3	6,12	4,9	5,5
4	4,75	4,75	4,5
5	5,58	6,6	4,73
6	5,6	4,16	4,5
Promedio	5,41	5,04	4.96

El valor del pH de las aguas naturales oscila generalmente entre 6 y 9, dependiendo de la naturaleza del sustrato y de los tipos de suelos de la cuenca de captación.

Influyen también, como es evidente, las reacciones químicas que tienen lugar en el agua y la intensidad de los procesos biológicos como la fotosíntesis y la respiración, además de posibles aportes externos de contaminantes específicos que pudieran modificarlo.

En la figura 3 se trazan los valores de pH registrados en cada estación de acuerdo a su profundidad durante el muestreo. En la gráfica podemos observar valores de pH bajos con tendencia en su mayoría hacia la región ácida.

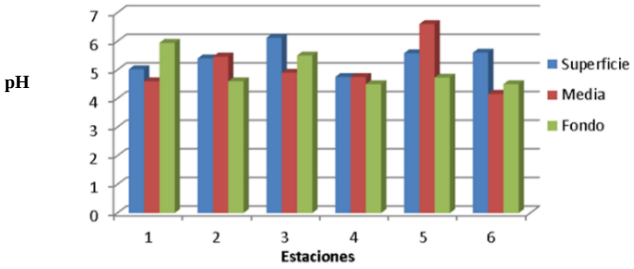


Figura 3. *Datos de pH registrados en cada estación de acuerdo a su profundidad durante el muestreo.*

A continuación se muestra en la figura 4 la relación de los datos obtenidos de las temperaturas registradas en las muestras en relación con la profundidad de las 6 diferentes estaciones del lago: superficie, medio, fondo y promedio.

Las relaciones de temperatura y profundidad de las diferentes estaciones son las esperadas puesto que su temperatura disminuye con la profundidad, por efecto de la radiación solar (Figura 4).

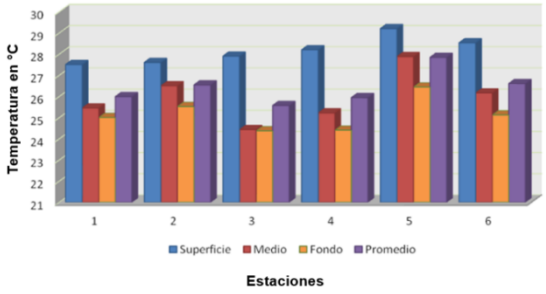
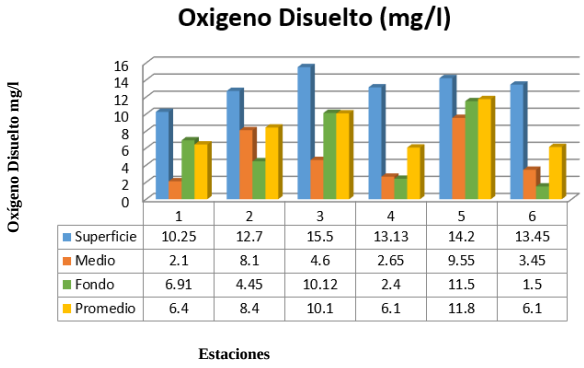


Figura 4. *Temperaturas registradas en cada estación de acuerdo a su profundidad durante el muestreo.*

El oxígeno disuelto en el agua y la temperatura de la misma son dos factores íntimamente relacionados entre sí, a medida que aumenta la temperatura en el agua disminuye la concentración del oxígeno. Lo anterior es importante para el metabolismo de los organismos que presentan respiración aeróbica en los ecosistemas acuáticos.

En la figura 5 observamos la relación de los datos de las temperaturas con respecto al oxígeno disuelto en las diferentes estaciones de muestreo en mg/L así como su promedio.



	1	2	3	4	5	6
Superficie	10.25	12.7	15.5	13.13	14.2	13.45
Medio	2.1	8.1	4.6	2.65	9.55	3.45
Fondo	6.91	4.45	10.12	2.4	11.5	1.5
Promedio	6.4	8.4	10.1	6.1	11.8	6.1

Figura 5. *Concentraciones de oxígeno disuelto en el lago (mg/L) en relación a la temperatura de las estaciones de muestreo.*

La turbidez del agua es producida por materias en suspensión,como arcilla,cieno o materias orgánicas e inorgánicas finamente divididas, compuestos orgánicos, plancton y otros microorganismos.

La turbidez es una expresión de la propiedad óptica que origina que la luz se disperse y absorba en vez de transmitirse en línea recta a través de la muestra.

En la figura 6 se presentan los resultados de turbidez para las 6 estaciones de muestreo se expresa en Unidades Nefelométricas de Turbidez (UTN).

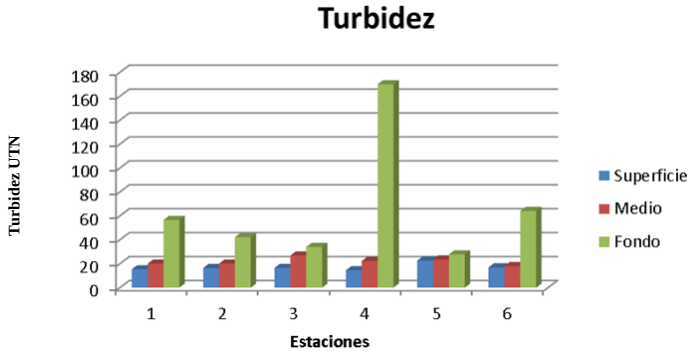


Figura 6. *Turbidez registrada en cada estación de acuerdo a su profundidad durante el muestreo (UTN).*

Se observa que a mayor profundidad mayor tubidez .esto se debe a que a mayor profundidad existe mayor sedimentacion, de materiales en suspension.

Los coliformes representan un indicador biológico de las descargas de materia orgánica. El número de organismos coliformes en los excrementos humanos es grande. Su presencia en el agua es considerada como un índice evidente de contaminación fecal y sus unidades son: número más probable (NMP), el agua contiene organismos patógenos y refleja la intervención humana en ese proceso de contaminación (Wong Chang, 1996).

En el lago se analizaron coliformes fecales tomando muestras de 100 mL en cada una de las 6 estaciones por triplicado (superficie, medio y fondo) y los resultados se observan en la figura 7.

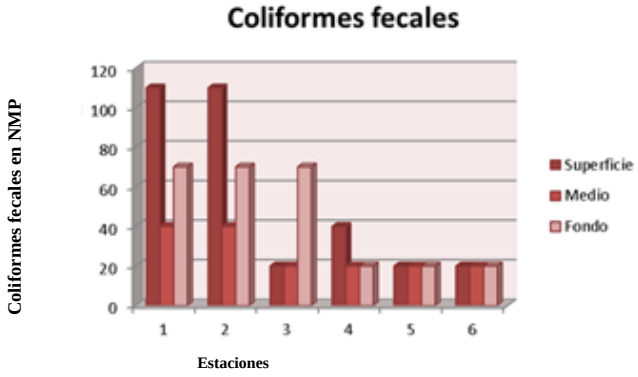


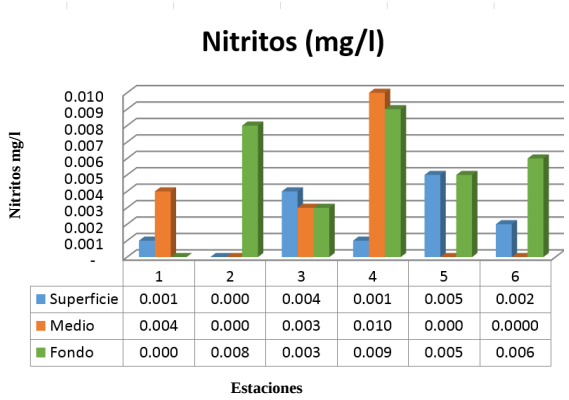
Figura 7. *Resultado del estudio de Coliformes Fecales en cada estación.*

De acuerdo a la profundidad del muestreo, se observa que en la estación 1 y 2 se obtuvo mayor concentración de Coliformes Fecales NMP/100 mL.

Los resultados muestran un incremento en el NMP de coliformes fecales en las estaciones 1 y 2 en la superficie. Este aumento se supone que se debe a la cercania de un punto de preparación y venta de alimentos que se consumen en el lugar y que cuenta con WC.

El nitrógeno es uno de los nutrientes fundamentales que afectan la productividad de aguas dulces, su ciclo en sistemas acuáticos es complejo ya que puede presentarse en varios estados de oxidación y su concentración es también alterada por la fijación de N_2 atmosférico, la asimilación, y la desnitrificación o reducción del nitrato (NO_3^-) a N_2.

En el lago de la ESPOL se determinó además la cantidad de nitritos presentes y los resultados de estos estudios se muestran en la figura 8, donde se observa que tiene una baja concentración por el proceso de reducción de nitratos hasta nitrógeno gaseoso: $NO_3^- \rightarrow NO_2^- \rightarrow NO \rightarrow N_2O \rightarrow N_2$



	1	2	3	4	5	6
Superficie	0.001	0.000	0.004	0.001	0.005	0.002
Medio	0.004	0.000	0.003	0.010	0.000	0.0000
Fondo	0.000	0.008	0.003	0.009	0.005	0.006

Figura 8. *Valores de Nitritos (mg/L) registrados en cada estación de acuerdo a su profundidad durante el muestreo. Se obtuvieron bajas concentraciones en cada una de las 6 estaciones.*

Se observa en la figura 8 que se obtuvieron bajas concentraciones de nitritos en la estaciones 1 y 2, aunque en el medio y en el fondo fueron relativamente más altas y en las demás estaciones la concentración fue variable.

El fósforo constituye en muchos sistemas acuáticos una limitante de la producción primaria de nutrientes y es la primera causa de los procesos de eutrofización de las aguas.

Enseguida se presentan los resultados del análisis de fosfatos del lago-ESPOL (Figura 9).

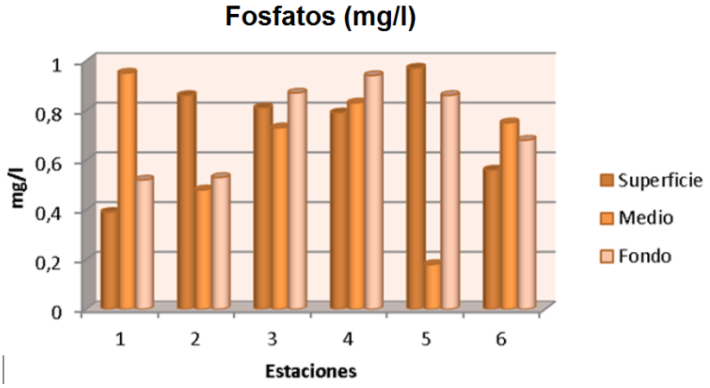


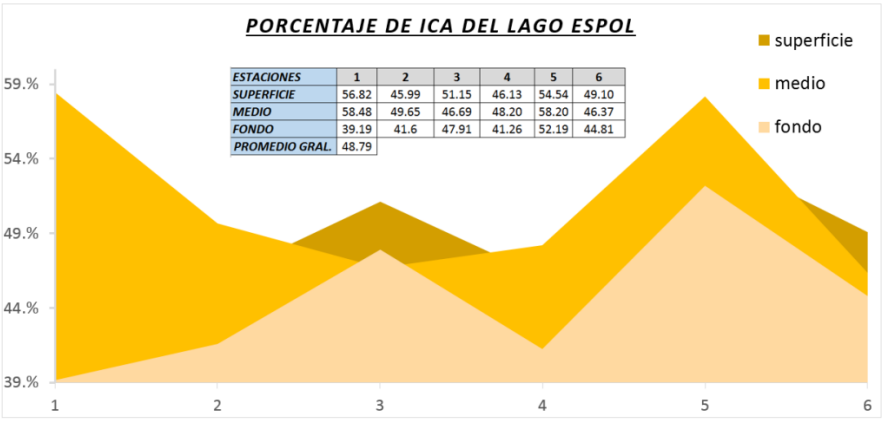
Figura 9*. Datos de Fosfatos registrados en cada estación de acuerdo a su profundidad durante el muestreo***.**

Se observa en la figura 9 que las concentraciones de fosfatos obtenidas en las 6 estaciones varían de acuerdo a la profundidad del muestreo, no se observan resultados contantes. En general los resultados de fosfato fluctuaron de 0.2 a 0.9 mg/L.

Para determinar el índice de calidad de agua (ICA) del lago ESPOL, se realizó un análisis mediante los parámetros proporcionados por Brown (1970).

Se correlacionaron los resultados de las 9 mediciones (pH, turbidez, temperatura, OD, DBO, nitritos, coliformes fecales y/o *E. coli*), ingresándolos en una plantilla de valores en Excel para determinar el ICA del lago ESPOL.

En la figura 10 se presenta la gráfica del resultado del ICA en relación con las 6 estaciones de muestreo (Superficie, Medio, Fondo).



ESTACIONES	1	2	3	4	5	6
SUPERFICIE	56.82	45.99	51.15	46.13	54.54	49.10
MEDIO	58.48	49.65	46.69	48.20	58.20	46.37
FONDO	39.19	41.6	47.91	41.26	52.19	44.81
PROMEDIO GRAL.	48.79					

Figura 10. *Porcentaje de ICA del lago ESPOL*

En la figura 10 se observa que los resultados de ICA caen en un intervalo de 39% a 58% lo que resultó de haber trazado los valores obtenidos de las 18 muestras, correspondientes a las 6 estaciones muestreadas por triplicado: superficie, medio y fondo.

En la figura 11 se presenta un mapa detallado del ICA con los 6 puntos de muestreo y una tabla en la misma figura que representa el rango de ICA de excelente (100-91%,color azul) a muy malo (1-25%,en color rojo) donde podemos considerar que de acuerdo a los análisis de laboratorio de las 18 muestras, las condiciones fisicoquímicas generan un índice de calidad malo, en amarillo paja, en el embalse; también muestra, del lado derecho, un gráfico con los porcentajes de calidad resultantes.

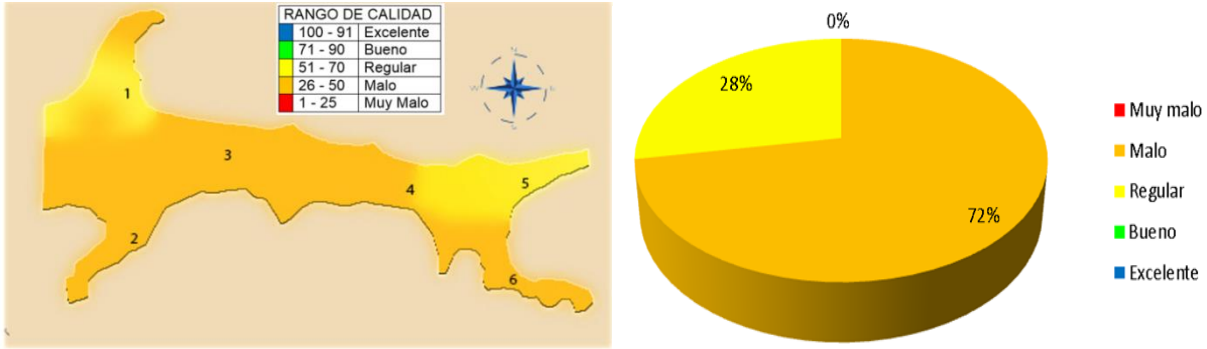


Figura 11. *Mapa del ICA global del lago ESPOL y porcentaje de calidad.*

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de los 9 parámetros fisicoquímicos estudiados para determinar el ICA del lago ESPOL se obtuvo un resultado de 48.79% en promedio lo que indica un índice de calidad malo.

Por lo anterior, no se recomienda utilizar el agua del lago ESPOL PARA consumo humano, agricultura, pesca, uso industrial. Solo se recomienda para uso recreativo en lancha o kayak.

Para aumentar la calidad del agua en el lago se recomienda implementar más sistemas de aeración y evitar la contaminación por aguas residuales provenientes de zonas comerciales cercanas al lago.

REFERENCIAS

Brown, R. M., mcclelland, N. I., Deininger, R. A., & Tozer, R. G. (1970). A WATER QUALITY INDEX-DO WE DARE.

Cadena, M., Yánez, A. (2002) “Evaluación del Potencial Turístico Recreativo del Lago de la ESPOL”. Tesis de Grado. Escuela Superior Politécnica del Litoral. Guayaquil- Ecuador.

Chapman, D. (1998). Water quality assessment: A guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring. E & FN SPON. 11 New fetter Lane, London EC4P 4EE.

Dinius, S. 1987. Design Of An Index Of Water Quality”, Water Res. Bull., 23: 833-843

Hutchinson, G. E. (1958). A Treatise on Limnology. Vol. 1: Geography, Physics, and Chemistry.

Meybeck, M., (1995). River discharges to the oceans: an assessment of suspended solids, major ions and nutrients. UNEP.

Thienemann, A., & Utermöhl, H. (1982). Die Binnengewässer Mitteleuropas: Eine Limnologische Einführung (Vol. 1). Stuttgart: E. Schweizerbart.

Wong Chang, I., & Barrera-Escorcia, G. (1996). Implicaciones ecológicas de la contaminación microbiológica en la zona costero-marina. Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias. Universidad Autónoma de Campeche. EPOMEX Serie Científica, 369-376.

Simulación hidrológica y de calidad del agua de la cuenca "Presa Guadalupe"

Ramírez Cerón Guadalupe, Meléndez Estrada Jorge, Lee Faviel Hilda del Carmen

Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura U-Zacatenco. Edificio de Posgrado e Investigación.
Unidad Profesional Adolfo López Mateos s/n. Colonia Lindavista Zacatenco.
México, D.F. CP 07738.

guadaluperamrez@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 2 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se llevó a cabo una simulación del comportamiento hidráulico en la cuenca de la Presa Guadalupe con el fin de dar alternativas para realizar una adecuada planeación a mediano y largo plazo del uso racional del agua en la cuenca. Para ello se requirió del estudio hidrológico de la zona, incluyendo el sistema de drenes que descargan sus aguas en el cuerpo de la presa, los humedales existentes, los acuíferos y el embalse mismo. De igual manera es de suma importancia realizar estudios de calidad del agua, ya que se usan como datos de entrada del modelo "Storm Water Management Model SWMM, y así lograr una simulación que contemple diversas variables y nos dé un resultado con mayor aproximación a la realidad de las condiciones que presenta la cuenca hidrológica en la que se encuentra la "Presa Guadalupe".

Palabras clave: comportamiento hidráulico, estudio hidrológico, modelo SWMM, cuenca hidrológica.

ABSTRACT

It is intended to carry out a simulation of the hydraulic behavior in the basin of Guadalupe Dam in order to provide an alternative for proper planning in the medium and long term rational use of water in the basin. To do so requires the hydrological study of the area, including the system of drains that discharge into the body of the dam, existing wetlands, aquifers and the reservoir itself; so it is critical studies of water quality, since they are used as input SWMM model, and thus achieve a simulation that includes various variable by and give us a result most closely to the reality of the conditions presented watershed where is the "Presa Guadalupe basin".

Key words: hydraulic behavior, hydrological study, SWMM model, basin.

INTRODUCCIÓN

La problemática ambiental presente en la cuenca desde hace muchos años incide de manera grave y directa sobre un recurso cada vez más limitado, el agua, y de forma general en la calidad de vida de la población que radica en la cuenca.

Los ecosistemas brindan valiosos servicios ambientales para el bienestar y desarrollo socioeconómico del hombre y están estrechamente vinculados al ciclo hidrológico por lo cual se debe procurar su recuperación y evitar su degradación para que puedan continuar cumpliendo esa importante tarea.

Uno de los problemas al cual se enfrenta, es el cambio de uso de suelo y la pérdida del recurso forestal en la parte alta de la cuenca, por ello existe una amenaza de la subsistencia de esta unidad hidrológica y el cambio de uso de suelo intensifica la pérdida de cubierta vegetal y forestal, por lo que se agravan los problemas de erosión y pérdida de suelo.

A pesar de los problemas del deterioro ambiental que se tiene en la cuenca "Presa Guadalupe" desde hace varias décadas, no se han realizado trabajos suficientes de conservación de suelo y agua, por lo que todavía se presenta una problemática importante sobre todo en la parte media y baja, destacándose lo siguiente: tala clandestina, incendios, alteración y degradación de los ecosistemas y de la biodiversidad, formación de cárcavas, erosión hídrica y eólica, azolvamiento de presas, depósitos de agua y drenajes, contaminación de aire, suelo y agua, alteración de los regímenes hídricos, incremento de la torrencialidad de las corrientes y el aumento de los picos de avenidas, reducción de infiltración del agua en el terreno y la recarga de acuíferos, incremento de la mancha urbana y descarga de agua residuales y de residuos sólidos en los cauces.

El problema de la cuenca de la Presa Guadalupe data de la década de los ochenta, pero fue hasta 1991 que comenzaron las labores para combatir el problema ecológico del lugar. El año que marca un gran avance para dicha cuenca es 1996, pues ante la situación que presentaba, el Gobierno del Estado de México, a través de la Secretaría de Ecología, así como los gobiernos municipales conurbados a la presa, realizaron diversos programas ambientales en donde implementaron actividades para evitar la contaminación de la misma.

La cuenca de la Presa Guadalupe merece vivir y no sólo por el interés de los habitantes del lugar, pues forma parte de un ecosistema que alberga a especies de aves en las que se presupone que ocho de ellas están en categoría de riesgo y otras en peligro de extinción, como el pato real, el halcón peregrino, la lagartija cornuda que es endémica de la zona, igual que el pato mexicano.

Por ello debemos de proponer acciones que permitan atacar la problemática de la cuenca de la Presa Guadalupe y con ello proteger y recuperar el área forestal. En éste trabajo se contempla la realización de acciones de conservación de suelo, tales como la construcción de presas gaviones, terrazas, subsuelo, zanjas trinchera y la producción y plantación de árboles forestales.

La cuenca de la Presa Guadalupe, es una de las microcuencas que se ubican dentro del Valle de México y que aún conserva elevados valores ecológicos como sus zonas boscosas y sus recursos hídricos. En la parte alta dichos recursos tienen una calidad importante, sin embargo, en la parte baja y media de la cuenca están siendo gravemente afectados por actividades antropogénicas.

El presente trabajo forma parte de las acciones que se han emprendido para la protección, preservación y en lo posible la recuperación del equilibrio ecológico de la cuenca, tiene como finalidad la elaboración de un plan de acciones orientado a conservar y recuperar los suelos y las zonas verdes de la Cuenca de la Presa Guadalupe.

En dicho plan se incluye un diagnóstico detallado donde se definen las propuestas que enfatizan las acciones de control de erosión de suelos, protección y recuperación de las áreas forestales, ya que estos elementos son determinantes para el ciclo del agua, y para preservar otros recursos valiosos

que son estratégicos para mantener el equilibrio de los ecosistemas, donde los más tangibles sin duda, son los bosque y los recursos hídricos, asimismo se estiman las inversiones necesarias para ejecutar dicho plan (Secretaria de Medio Ambiente, Estado de México, 2007).

METODOLOGÍA

Recopilación bibliográfica y diseño de la estrategia de trabajo

Esta actividad, consistió en reunir la suficiente información bibliográfica sobre la "Cuenca Presa Guadalupe", específicamente sobre las principales aportaciones de agua naturales de la zona, las cuales son los ríos: Campeste, Xinte, San Idelfonso y San Pedro, para tener el conocimiento suficiente de la transformación que ha sufrido esta zona a través del tiempo y su situación actual, para posteriormente poder diseñar la estrategia de trabajo.

La consulta se realizó en diversas bibliotecas de los diferentes centros educativos a nivel superior como el Instituto Politécnico Nacional: ESIA Zacatenco y Tecamachalco, Universidad Autónoma Metropolitana unidad Xochimilco, la Biblioteca Central de la UNAM, el Instituto de Biología de la Universidad Nacional Autónoma de México (IBUNAM), consultas en el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática (INEGI), boletines emitidos por la Comisión de la Cuenca Presa Guadalupe, el Plan de Recuperación Ecológica de la subcuenca de la Presa Guadalupe realizado por el Estado de México, Programa Hídrico de gran visión de la cuenca Presa Guadalupe realizado por CONAGUA y la CCPG, consultas a través de INFOMEX, y la invaluable colaboración de la Comisión de Aguas del Estado de México.

Visita en el área de estudio

Con esta visita a la Presa Guadalupe se hizo un reconocimiento general del área, identificando las descargas y los escurrimientos que aportan su caudal a la presa, para posteriormente realizar un plan de muestreo adecuado, que permitió recolectar muestras de agua representativas del sistema lagunar y caracterizar la calidad del agua, esto con el fin de hacer un comparativo con la información de la base de datos de proyectos que se llevan a cabo actualmente en la Comisión de Aguas de Estado de México.
Para llevar a cabo el muestreo se consultó la norma NMX-AA-003-1980 "Aguas residuales–Muestreo". Esta indica las medidas de calidad y seguridad para realizarlo.

Caracterización de agua

Ya con las muestras obtenidas y trasladadas el laboratorio, se procedió a realizar las pruebas necesarias para conocer las características físicas, químicas y biológicas de la misma. Dichas características son las especificadas en las normas NOM-001-SEMARNAT-1996, NOM-002–SEMARNAT-1996, NOM-003-SEMARNAT-1997. Una vez teniendo la caracterización del agua, se realizó el análisis estadístico de calidad del agua para cargar los parámetros requeridos al modelo SWMM.

Para comenzar a trabajar con el modelo, fueron requeridos los valores de parámetros como: Sólidos Suspendidos Totales (SST), Demanda Biológica de Oxígeno (DBO), Demanda Química de Oxígeno (DQO), Fósforo Total (PT), Fósforo Disuelto (PD), Nitrógeno Total (TKN), Óxidos de Nitrógeno (NOx), Cobre (TCu), Plomo (TPb), Zinc (TZn).

Determinación de las características hidráulicas de la zona

A la par de la caracterización de agua, se trabajó con la caracterización física e hidráulica de la cuenca, es decir, del sistema de escurrimientos y la presa.

Simulación Hidrológica y de calidad de Agua con el modelo SWMM

Una vez procesada la información del medio físico del área de estudio y los parámetros de calidad del agua, se continuó con la simulación hidráulica y de calidad del agua de la Laguna San Gregorio.

Obtención y análisis de resultados

De los resultados obtenidos se analizó el comportamiento hidráulico de la cuenca lagunar con el fin de definir los aspectos que se pueden manipular a fin de mejorar dicho comportamiento hidráulico en pro de la calidad del agua de la zona.

Formulación de propuestas para realizar una adecuada planeación del uso racional del agua en la cuenca

Una vez definidos los aspectos que se pueden mejorar cambiar, se formularon alternativas para mejorar la calidad del agua de la zona y realizar una adecuada planeación para el uso racional del agua.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Diagnóstico general de los cauces principales

Para realizar el diagnóstico general de los cauces principales de cada una de las microcuencas, se realizó un recorrido a lo largo de los cauces principales, dentro de los cuales se muestrearon 9 puntos en Arroyo Chiquito y Las Palomas, 16 en Santa Ana y San Pedro y 39 en Xinté, los cuales fueron referenciados con coordenadas geográficas tomadas con navegador GPS. En el muestreo se obtuvieron datos como altura, ancho y huella máxima del cauce, condiciones del fondo y paredes del cauce, así como las condiciones de vegetación predominante. En la tabla 1 se muestran las características generales de los principales cauces.

Estudio Hidrológico

El análisis hidrológico es parte fundamental en el proyecto de obras que están involucradas en el proceso de control de los escurrimientos, protección y conservación del suelo, obras de conducción y en general de toda infraestructura hidráulica.

Se recopiló información que se encontró en diversas fuentes, y el orden de ejecución fue la siguiente:

I) Información bibliográfica existente relacionada con la problemática de la zona de estudio.

II) Delimitación de la Cuenca de la Presa Guadalupe mediante cartas topográficas editadas por el INEGI con técnicas convencionales y contrastando los resultados obtenidos con técnicas actuales, usando cartas digitalizadas en formato vectorial que se procesaron con software especializado para tal fin, tales como el ArcView GIS 3.2a, Idrisi Kilimanjaro y SWAT.

III) Identificación y revisión de los registros de estaciones hidrométricas y climatológicas dentro o cercanas (en la periferia) a la cuenca en los boletines de la CONAGUA y en la base de datos ERIC2.

IV) Análisis y procesamiento estadístico de los registros históricos de la lluvia, obtenidos de las estaciones definidas como de influencia en la cuenca.

V) Una vez determinadas las alturas de precipitación para diferentes períodos de retorno, las cuales servirán para diseño, se procedió a determinar la altura de precipitación promedio en la cuenca.

VI) Con la altura de lluvia promedio en la cuenca el siguiente paso fue determinar los caudales de diseño.

***Tabla 1**. Características generales de los principales cauces. (Lee, 2008)*

Microcuenca	Arroyo Chiquito	Las Palomas	Santa Ana	San Pedro	Xinté
Altura promedio del cauce(m)	2.4	1.8	2.15	2.34	2.5
Altura máxima (m)	7.0	3.0	6.0	6.0	7.0
Altura mínima (m)	1.0	0.5	1.0	0.6	0.5
Ancho promedio del cauce (m)	4.4	6.0	6.9	5.31	5.2
Altura de la huella máxima (m)	0.4-2.0	0.3-2.0	0.3-1.5	0.3-2.5	0.3-1.5
Pendiente	Baja a Media	Baja a Media	Baja a Media	Baja a Media	Baja a Media
Observaciones	Cantos rodados de 0.10-0.8 m	Cantos rodados de 0.10-1.2m	Cantos rodados de 0.10-1.2m	Fondo del cauce arenoso con presencia de roca y piedra	Cantos rodados de 0.10-1.0 m

Para efectos de su estudio se consideró dividir la cuenca de drenaje en cinco microcuencas que se denominaron de acuerdo al nombre del cauce principal de cada una de ellas, estas son: 1. San Pedro; 2. Arroyo Chiquito; 3. Las Palomas; 4. Santa Ana; y 5. Xinté. En la figura 1 se observan los principales drenajes de la cuenca (Lee, 2008).

.

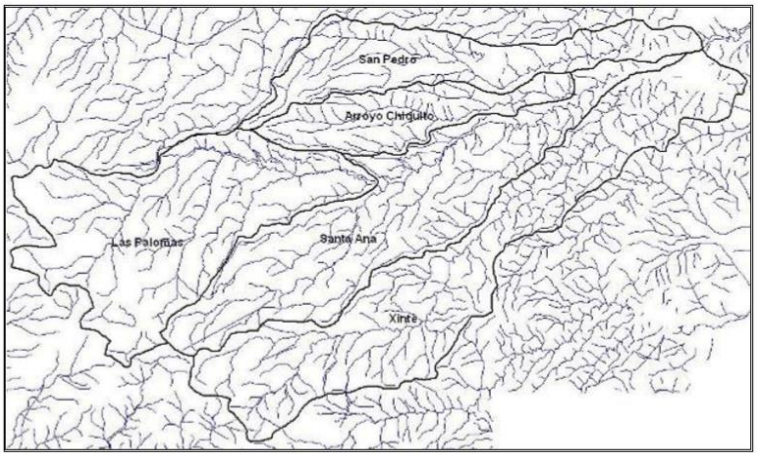


***Figura 1.** Drenaje de la cuenca. Se muestra la manera en que se nombraron las microcuencas en relación a los principales cauces de la cuenca Presa Guadalupe. (Lee, 2008).*

Tabla 2. *Estaciones que se analizaron para el estudio hidrológico de la cuenca de la presa Guadalupe.*

Estación	**Presa Guadalupe**	**Presa Iturbide**	**Presa la Concepción**	**Presa Las Ruinas**	**San Luis Ayucan**	**Presa Santa María Magdalena Cahuacan**	**Santiago Tlazala**
Ubicación	19°38'00" 99°15'00"	19°31'45" 99°27'54"	19°41'35" 99°18'10"	19°34'55" 99°16'42"	19°29'40" 99°21'45"	19°36'45" 99°25'00"	19°33'30" 99°25'00"
Municipio	Cuautitlán	Isidro Fabela	Tepotztlan	Atizapán	Jiltozingo	Villa Nicolás Romero	Isidro Fabela
Tipo de información que registra	Pluvió metro y pluvió grafo	Pluvió metro y pluvió grafo	Pluvió metro y pluvió grafo	Pluvió metro y pluvió grafo	Pluvió metro y pluvió grafo	Pluvió metro y pluvió grafo	Pluvió metro y pluvió grafo

Caracterización del agua en los cauces

Para poder determinar los parámetros de calidad del agua adecuados y certeros para la aplicación al modelo SWMM, se revisaron estudios de calidad del agua existentes en la cuenca, dichos estudios fueron realizados en los puntos de muestreo y aforo del agua, llevando a cabo muestreos compuestos de 24 hrs, en 4 puntos estratégicos de la cuenca los cuales son: 1. Derivadora San Ildefonso 2. Xinté 3. Campestre y 4. Cortina de la presa Guadalupe.

Con las características de la cuenca se realizó una simulación con ayuda del modelador SWMM mismo que proporciona una visión del comportamiento de dicha cuenca en aspectos hidráulicos, hidrológicos y de calidad del agua.

En la tabla 3 se muestra un resumen de los muestreos, así como un análisis de los resultados obtenidos.

Tabla 3. *Resumen de los datos de calidad del agua e hidráulicos en los diferentes puntos de muestreo.*

Parámetros	NOM 001 ECOL 1996	Derivadora San Ildefonso [a]	Xinté2[a]	Campestre[a]	Cortina de la Presa Guadalupe [a]	Suma Total [a]	Proyecto Calidad del agua
		Kg/día	Kg/día	Kg/día	Kg/día	Kg/día	mg/l
Grasas y Aceites	15	246.88	3312.99	618.82	1246.23	5424.92	8.2
SST	75	2558.39	81046.36	7336.35	3320.96	94262.06	142.46
DBO	75	464.29	125698.8	12947.79	10544.92	149655.8	232.5
DQO	-	10102.49	255982	29996.53	21744.41	317825.4	480.34
Nitrógeno Total	40	287.89	1355.369	366.76	1532.01	3542.029	5.35
Alcalinidad Total	-	282.77	31883.64	2625.8	36003.56	70795.77	110.91
Fosforo Total	20	47.57	11.11	59.82	98.75	217.25	0.49
Zinc	10	1.61	15.93	2.23	42.82	62.59	0.09
SAAM	-	36.763	791.41	43.46	255.19	1126.823	1.7
Gasto (m^3/día)		12578.11	199145.8	12980.74	436968.17	661672.8	7658.25

a. Estudio de Calidad del Agua realizado para el proyecto de la Planta Potabilizadora "Presa Guadalupe", Sistema de Aguas del Estado de México.

Simulación en SWMM

El *Stormwater Management Model* (Modelo de Gestión de Aguas Pluviales) de la EPA (SWMM) es un modelo dinámico de simulación de precipitaciones, que se puede utilizar para un único acontecimiento o para realizar una simulación continua en periodo extendido. El programa permite simular tanto la cantidad como la calidad del agua evacuada, especialmente en alcantarillados urbanos.

Asimismo, SWMM es capaz de seguir la evolución de la cantidad y la calidad del agua de escorrentía de cada cuenca, así como el caudal, el nivel de agua en los pozos o la calidad del agua en cada tubería y canal durante una simulación compuesta por intervalos de tiempo.

Pasos en la utilización de SWMM

Generalmente, cuando se rueda SWMM para modelar la escorrentía sobre un área de estudio se siguen los siguientes pasos:

1. Especificar un conjunto de opciones de trabajo y de propiedades de los objetos por defecto.
2. Dibujar una representación gráfica de los objetos físicos del sistema que se va a estudiar.
3. Editar las propiedades de los objetos que componen el sistema.
4. Seleccionar el conjunto de opciones para el análisis.5. Ejecutar la simulación.
6. Ver los resultados de la simulación.

Para efectos del dibujado y localización del sitio, se pretende usar imágenes satelitales de Google Earth y con ayuda de programas como AutoCad y Global Mapper se pudo georreferenciar y exportar la imagen al programa SWMM para enseguida vaciar la información hidrológica, hidráulica y de Calidad del agua; esto nos dio como resultado una simulación de las condiciones de la misma (Figura 2)



Figura 2. *Simulación satelital usando Google Earth, AutoCad y Global Mapper de la cuenca Presa de Guadalupe*.

CONCLUSIONES

Se logró una simulación, en la medida de lo posible, cercana a la realidad de las condiciones de la Cuenca de la Presa Guadalupe para identificar ciertos aspectos vulnerables de la misma, tales como el gasto constante y adecuado a lo largo de los cauces, así mismo con el tirante de la presa Guadalupe, la calidad del agua en todo el flujo hidráulico etc. y dar alternativas para mejorar dicho comportamiento. Estas alternativas traerán como consecuencia mejorar de forma significativa la calidad del agua de la zona y mantener un gasto adecuado en la cuenca, para que pueda ser utilizada para fines recreativos o aprovecharla para riego, ya que una vez que se mejore la calidad del agua en la cuenca y dadas las características de esta agua se puede usar para este fin. Dada la versatilidad del método usado, es posible su aplicación a diversos sitios como un método de análisis completo y confiable que permita visualizar el comportamiento hidráulico y de calidad de agua de cualquier cuenca.

REFRERENCIAS

Lee Faviel Hilda del Carmen. (2008). Plan de Manejo para el Control de la Erosión del Suelo para la Protección y Recuperación Forestal de la Cuenca Presa Guadalupe. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura- Zacatenco. IPN. México D.F. 197 P.

NOM-OO1-ECOL-1996. Norma Oficial Mexicana, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas residuales en aguas y bienes nacionales. Publicada en el Diario Oficial de la Federación, el enero 6 de 1997. México. 31 p.

Secretaría de Medio Ambiente del Estado de México. (2007). Plan de Recuperación Ecológica de la Cuenca Presa Guadalupe, 2007. Estado de México.

Storm Water Management Model (SWMM). (2014). Recuperado el 1 de noviembre del 2014, de http://www.epa.gov/nrmrl/wswrd/wq/models/swmm/

CALIDAD DEL AIRE

Contribución al estudio del síndrome del edificio enfermo causado por el sistema de aire acondicionado. Estudio de caso: auditorio Salvador Padilla Alonso, ESIA-UZ

Téllez Montes Yazmín de las Nieves, Meléndez Estrada Jorge, Ávila Moreno Javier

Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura U-Zacatenco. Edificio de Posgrado e Investigación. Unidad Profesional Adolfo López Mateos s/n. Colonia Lindavista Zacatenco. México, D.F. CP 07738.

jmelendeze@ipn.mx

Fecha de aceptación: 31 de julio ded 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se evaluó el Síndrome del Edificio Enfermo, aislando al Sistema de Aire Acondicionado (SAA) del Auditorio Salvador Padilla Alonso de la ESIA–UZ del IPN. Se realizaron dos muesteos en diferentes épocas del año bajo condiciones de operación con usuarios presentes. Para el muestreo, se involucraron los parámetros al interior del recinto: temperatura, compuestos orgánicos volátiles (COV), monóxido de carbono (CO), humedad, velocidad del aire y partículas suspendidas totales. Las mediciones *in situ* en ambos muestreos, arrojaron mínimas concentraciones de CO y COV que no ponen en riesgo la salud de los ocupantes. Sin embargo, existió una diferencia de temperaturas y humedad en diferentes zonas del auditorio. Así mismo, se aplicaron encuestas al 50% de los asistentes, obteniéndose que los parámetros de confort que debe controlar el SAA están fuera de los valores normativos. Esto impacta directamente a los asistentes ya que 80% de ellos manifestó mareo, síntomas de tensión como ansiedad e irritabilidad, molestias y/o dolor en vías respiratorias, ojos y garganta.

Palabras clave: síndrome del edificio enfermo, sistema de aire acondicionado, PST.

ABSTRACT

Sick Building Syndrome was assessed, isolating the Air Conditioning System (SAA) from the Auditorium Salvador Padilla Alonso of ESIA-UZ. Two samples were taken in different seasons under operating conditions with users. For sampling, parameters are involved into the enclosure: Temperature, Volatile Organic Compounds (COV), carbon monoxide (CO), humidity, air velocity and total suspended particles. Measurements *in situ* in both sampling, indicated minimum concentration levels of CO and COV, both not threaten the health of the occupants. However, a difference of temperature and humidity was located in different areas into the auditorium. Also, different surveys were applied to 50% of the attendees, obtaining comfort parameters that should control the SAA are outside the normative values. This directly impacts to attendees since 80% of them said having symptoms of dizziness, stress such as anxiety and irritability, discomfort and/or pain in eyes and throat.

Key words: sick building syndrome, air conditioning system, TSP

INTRODUCCIÓN

No es ninguna novedad la relación existente entre la aparición de enfermedades respiratorias, malestar general o irritaciones oculares o faríngeas asociados a los sistemas de aire acondicionado. Un mal diseño, una mala distribución del sistema, uso inadecuado o mal mantenimiento de éstos contribuye a lo que comúnmente se define como el Síndrome del Edificio Enfermo (SEE), que ha sido definido por la Organización Mundial de la Salud (OMS) como un conjunto de síntomas originadas o estimuladas por la contaminación en espacios cerrados. El SEE es un conjunto de molestias y enfermedades originadas por la mala ventilación, la descompensación de temperaturas, las cargas iónicas y electromagnéticas, las partículas en suspensión, los gases y vapores de origen químico entre otros (Meggs *et al*., 2002). Así pues, es necesario dotar al edificio de un sistema de ventilación natural o mecánica para alcanzar niveles aceptables de calidad del aire interior.

La Sociedad de Ingenieros de Calefacción y Aire Acondicionado (ASHAE) publicó una serie de tasas de ventilación recomendadas para diferentes instalaciones en función de su uso y ocupación media. ANSI/ASHRAE Standard 62.1 y ANSI/ASHRAE Standard 62.2. Asimismo, para garantizar un mínimo de ventilación, la Asociación Española de Normalización y Certificación publicó en 2008 la normativa UNE-EN 13779/2008 que tiene por objetivo -establecer criterios de ventilación para mantener una calidad aceptable del aire en los locales provistos de instalaciones de ventilación y climatización, destinadas al bienestar de las personas.

La salud de personas que laboran dentro de complejos de oficinas y/o edificios es muy importante; ya que sobre ellos recae la productividad y el desempeño laboral logrado y el éxito de una empresa. La medición de los niveles de dióxido de carbono (CO_2) en un edificio permite detectar la existencia de problemas de calidad de aire por carga química pero también puede utilizarse en estudios relacionados tanto con el suministro de aire como en su distribución a las zonas ocupadas del edificio (Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España, 2000). Un número de enfermedades bien identificadas, como la *Legionella*, el *asma, la neumonitis por hipersensibilidad* y fiebre de humidificador *(fiebre de Pontiac)*, han sido trazadas directamente a los problemas específicos de construcción. Éstos se llaman las enfermedades relacionadas con la construcción. La mayoría de estas enfermedades se pueden tratar, sin embargo, algunos plantean riesgos graves para la salud y pueden requerir tiempos de recuperación prolongados después de salir del edificio.

A veces, los ocupantes del edificio experimentan síntomas que no encajan en el patrón de cualquier enfermedad en particular y son difíciles de rastrear. Las personas pueden quejarse de uno o más de los siguientes síntomas: sequedad de las mucosas o ardor en nariz, ojos y garganta, estornudos, nariz tapada o secreción nasal, fatiga o letargo, dolor de cabeza, mareos, náuseas, irritabilidad y falta de memoria. Estos síntomas pueden o no estar relacionados con la mala calidad del aire interior. La mala iluminación, el ruido, la vibración, la incomodidad térmica, la ergonomía y el estrés psicológico también pueden causar o contribuir a estos síntomas. No hay una sola manera en la que aparecen estos problemas de salud.

Actualmente se acepta de forma general que los edificios que carecen de ventilación natural presentan riesgo de exposición a contaminantes. Sin embargo, aún no se ha propuesto el estudio y evaluación de los sistemas de aire acondicionado como el factor principal causante del SEE. Muchos de los estudios realizados a edificios enfermos, identifican al sistema de aire acondicionado como uno de los principales factores causantes de este síndrome. Sin embargo, no se ha realizado un estudio ni evaluación independiente de estos que proponga medidas de mitigación que ayuden a mejorar la calidad del aire en el interior de las edificaciones.

De aquí la importancia que tiene este estudio, de poder evaluar la eficiencia y eficacia de los sistemas de aire acondicionado, de uso en el Auditorio Salvador Padilla Alonso de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura Unidad Zacatenco (ESIA-UZ) mediante un análisis cualitativo y cuantitativo a

parámetros de confort en dos épocas del año (invierno – verano), así como identificar los componentes nocivos a la salud que genera y/o no controla el Sistema de Aire Acondicionado (SAA) utilizado en dicho Auditorio.

METODOLOGÍA

1. Identificación del problema

Cuando más del 20% de los ocupantes de un edificio presentan síntomas que afectan a su salud o bienestar, estamos frente a un caso de SEE. El factor más importante causante de éste síndrome es un SAA deficiente o inadecuado; ya que se convierte en: i) la fuente de los contaminantes del aire interior albergando hongos, bacterias y polvo entre otros contaminantes en los diferentes componentes del sistema; y II) una fuerza que transporta los contaminantes desde la fuente hacia las personas afectadas. Debido a esto, se identificó al SAA como el principal factor causante del SEE en el auditorio de la ESIA-UZ y se tomó la decisión de evaluarlo de forma independiente.

2. Delimitación del área de estudio

Para delimitar el área de estudio, se determinó realizar los muestreos en un lugar que no se encontrara alejado del laboratorio en donde se procesarían las muestras recolectadas. al analizar las áreas públicas dentro de la Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura Unidad Zacatenco (ESIA-UZ), se encontró que durante muchos años, diferentes generaciones de alumnos y docentes se han quejado de sufrir los mismos malestares al tener que ocupar el auditorio en mención.

3. Validación del area de estudio

Para validar el área de estudio, se realizó un levantamiento en campo en donde se revisó el estado actual del SAA del Auditorio Salvador Padilla Alonso.

4. Experimentación del área de estudio

Se realizaron 2 muestreos en diferentes estaciones del año y se estableció la influencia del medio exterior al interior del recinto. Para poder llevar a cabo el estudio, se necesitó que la capacidad del auditorio estuviera cubierta casi en su totalidad; por lo que la toma de muestras se programó simultáneamente con eventos propios de la ESIA-UZ para tener condiciones reales.

Para evaluar el confort térmico se recurrió al empleo de cuestionarios para recabar la percepción de cada persona y registrar las condiciones ambientales intramuros del espacio ocupado. Esto se hace bajo condiciones climáticas reales, en edificios normales y con los ocupantes de costumbre. Para esto el auditorio se zonificó en 9 secciones de forma tal que en caso de así requerirse realizar los contrastes respectivos de acuerdo a la sintomatología presentada por sus ocupantes de acuerdo a las zonas establecidas. En la Tabla 1 se enlista el material y equipo contemplado de acuerdo a los parámetros evaluados.

5. Preparación técnica del lugar de muestro

Se prepararon y adecuaron los conductos de succión para 3 equipos de Aire Acondicionado Tipo Mini-Split (los de peores condiciones) en el área del evaporador para muestra individual. El aire caliente pasa por el evaporador para que se dé una transferencia de energía, generando así, que el aire que sale por la inyección, sea enfriado. En el exterior del auditorio, se montó un tren de muestreo para la determinación de partículas totales y extracción de grasas y aceites.

Tabla 1. *Equipo utilizado en la toma de muestras.*

PARÁMETRO A EVALUAR	EQUIPO REQUERIDO
. Partículas Totales . Grasas y Aceites	Filtros a peso constante. Portafiltros Gasómetro Conductos de succión (mangueras seccionadas) Conexiones (coples, "T´s", codos y de estrella) Caja fría Impactores L´s y U´s de vidrio Manómetros compuestos con kit de Mangueras (presión positiva y negativa) Bomba de Succión (presión negativa) Válvula de control Guantes estériles
. Monóxido de Carbono (CO) . Oxígeno (O_2)	TESTO (Analizador de productos de la combustión)
. Humedad	Higrómetro
. Temperatura	Termómetros de Mercurio
. Partículas Respirables PM_{10}	Bombas laborables Cassettes Filtros
. Compuestos orgánicos volátiles (COV)	Cromatógrafo de gases.

6. Procedimiento de muestreo

Se realizaron los muestreos de los minisplits en el siguiente orden 2, 4 y 6. Se conectaron los equipos por medio de mangueras para medir la succión e inyección a cada uno. Se consideró 1 filtro por equipo. Se cambió cada 5 minutos el filtro y la conexión de la línea de vacío en el interior del recinto. Se tomó la medición de temperatura y humedad relativa así como la velocidad por cambio de aire en área de accesos cada 10 min.

Se obtuvo la concentración de CO y O_2 cada 10 min en puntos establecidos. Se tomó concentración de COV cada 10 min en puntos señalados y 10 min antes del evento y 10 min después. Se tomaron 6 muestras de globo cada 20 min con bombas laborales en puntos señalados.

RESULTADOS

La temperatura de bulbo seco es el parámetro de medición más útil para establecer las condiciones de confort al interior de cualquier recinto, pero para la estimación de la magnitud de la incomodidad o estrés térmico, se deben encontrar otros índices, que reconozcan e incluyan: la humedad del aire, la temperatura y el movimiento del aire (Sexto, 2005).

Para evaluar el confort térmico este se evaluó mediante la aplicación de cuestionarios, para recabar la percepción de las personas y simultáneamente, registrar las condiciones ambientales intramuros del espacio ocupado. Para esto se utilizó una escala de 7 niveles desarrollada por ASHRAE. Dicho cuestionario se aplicó a 117 estudiantes de nuevo ingreso, los cuales el 69% corresponde al sexo masculino y el 31% es del sexo femenino. La edad varió desde los 17 hasta los 28 años de edad. Siendo el 51% de 18 años (Figura 1).

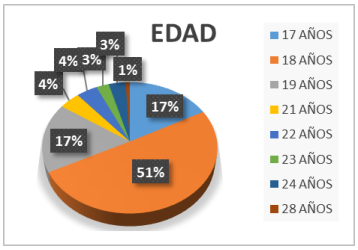


Figura 1. *Clasificación de la muestra por edad.*

De acuerdo con la norma ISO 7730, el umbral de las condiciones de confort higro-térmico fueron en invierno de 22 ºC y en verano 24, 5 ºC. Considerando la existencia de movimiento del aire al interior del recinto, la velocidad media fue de 0,15 m/seg en invierno y 0,25 m/seg en verano (Tabla 2). Por otra parte, el valor recomendado para la humedad relativa estuvo entre el 30 y 50%. Si esta es mayor a 70% existe el riesgo de proliferación de hongos, bacterias y microorganismos, pero si ésta es menor al 30% los síntomas a presentar es sequedad de mucosas principalmente (UNE-EN ISO 7730:2006).

Tabla 2*. Comparativo de temperatura y humedad en muestreos*

MUESTREO 1		Temperatura	Valor recomendado
	Máxima	27 °C	Periodo invernal
	Mínima	20°C	Temp. = 22°C
		Humedad	
	Máxima	68.1%	Humedad del 30 al 50 %
	Mínima	39.37%	
		Velocidad	Vel. < 0.15 m/seg
		25-100 m/seg.	
MUESTREO 2		Temperatura	Periodo Primavera - Verano
	Máxima	29.3 °C	Temp. = 24.4 °C
	Mínima	27°C	
		Humedad	Humedad del 30 al 50%
	Máxima	37.8%	
	Mínima	50.4%	
		Velocidad	Vel< 0.25 m/seg
		60 – 110 m/seg	

Como se aprecia en la tabla 2, sin importar el periodo estacional; los valores registrados en ambos muestreos se encuentran fuera de los valores recomendados por la UNE-EN ISO 7730:2006. Los parámetros cuantificados durante los muestreos a excepción de la temperatura y la humedad, todos están por abajo del límite de detección del método utilizado.

En los cuestionarios aplicados a los estudiantes se observa que la sensación térmica se encuentra entre calurosa con un 43% y ligeramente cálida con un 40%. Que al contrastarlo con las mediciones realizadas en el segundo muestreo, se puede apreciar que la diferencia entre el valor recomendado y el máximo y el mínimo registrado va de 4.9 °C a 2.6 °C (Figura 2). El 70% de los encuestados identificó la falta de ventilación.

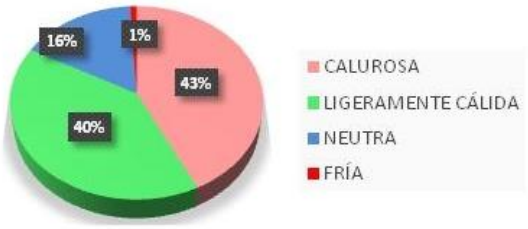


Figura 2. *Clasificación de la muestra por edad*

El 29% de los encuestados detectó olores al entrar al recinto, sin embargo es un porcentaje considerable que nos da un indicador de que el aire en el interior del auditorio es de mala calidad. Algunos gases y vapores ocasionan incomodidad sensorial debido a olores e irritaciones que pueden producir ansiedad y estrés, especialmente cuando sus fuentes no están identificadas.

En cuanto al ruido, el 55% de la muestra identifica a micrófonos, bocinas, conversaciones y al sistema de aire acondicionado como fuente de ruido. Mientras que el 9% identifica al sistema de ventilación, como la principal fuente de ruido. La norma ISO 1996.2 recomienda un nivel de decibeles entre 60 y 70. Un sonido de baja frecuencia y tonos puros puede causar irritabilidad y molestias.

El 98% de los encuestados reporta algún síntoma ocular siendo el principal sequedad ocular. Respecto a los síntomas nasales, el 80% de la muestra experimenta alguna molestia. En cuanto a la sintomatología en garganta, el 73% reportó sensación de sequedad durante el evento y el 84% sensación de sed debido a que la temperatura del recinto sale de los valores de confort establecidos.

Considerando los síntomas dolorosos, de tensión y trastornos generales, se observa que gran parte de la población se ve afectada. La encuesta reporta 40% con síntomas de debilidad, 38% con ansiedad y el 33% con agotamiento. Estos síntomas afectan directamente al rendimiento y a la salud de los ocupantes, por lo que las actividades efectuadas dentro de este auditorio no llegan a cumplir plenamente su objetivo debido a que los ocupantes se encuentran bajo los efectos del SEE. La última pregunta de la encuesta arrojó datos sobre trastornos generales. Resultando que el 31% tiene dificultad para concentrarse y el 30% tiene mareos.

Estos resultados tienen implicaciones importantes: en primer lugar se observa que: la sintomatología presentada y registrada por los usuarios del auditorio; corresponde a las características de un edificio enfermo; ya que de acuerdo a la OMS se requiere que al menos el 20% de la población reporte síntomas para catalogarlo como SEE. En la figura 3 se presenta una gráfica que registra las respuestas de los encuestados que como se puede apreciar, el 20% se rebasa notablemente.

CONCLUSIONES

El estudio del Síndrome del Edificio Enfermo (SEE) es sumamente complejo, y el factor de la calidad del aire interior es un aspecto relevante. Actualmente la OMS estudia al SEE como una mezcla sinérgica de factores que incluyen los materiales de construcción, el material de acabados en su interior, la cantidad y material de los muebles, el nivel de ruido, y la ventilación entre otros factores. En el estudio de caso del auditorio Sandoval Padilla Alonso, no existe una sensación de confort en la atmosfera de este recinto dado que el sistema de aire acondicionado no es eficaz ni eficiente por los malestares ocasionados por el ambiente tan viciado monitorado en ambas temporadas. La recirculación de aire se da únicamente por las puertas propiciadas por el sistema de extracción forzada. Los parámetros evaluados a excepción de la temperatura y la humedad, están por abajo del límite de detección del método utilizado.

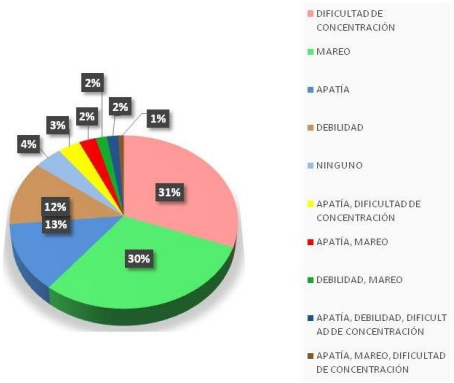


Figura 3. *Trastornos generales reportados en los cuestionarios*

Los parámetros encontrados fuera de norma fueron humead y calor generando malestar por sudoración en la población del interior del recinto, por lo que no existe una sensación de confort en el Auditorio Salvador Padilla Alonso de la ESIA-UZ en las dos épocas del año que se muestrearon. Asi mismo el sistema de aire acondicionado utilizado para este auditorio no resulta eficaz ni eficiente de acuerdo a los resultados obtenidos en la evaluación experimental. Aun si estos sistemas de aire acondicionado instalados en el auditorio operaran eficazmente, no sería posible mitigar el Sindrome del Edifico Enfermo en su totalidad.

REFERENCIAS

Meggs P., Boldú J., I. Pascal. (2002). Associated Diseases Sick Building Syndrome. Occup. *Environ. Med*, 61: 185-190.

Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales de España. (2000). Síndrome del edificio enfermo: factores de riesgo. Nota Técnica de prevención (NTP) 289. España. p.213.

UNE-EN ISO 7730. (2006). Ergonomía del ambiente térmico. Determinación analítica e interpretación del bienestar térmico mediante el cálculo de los índices PMV y PPD y los criterios de bienestar térmico local (ISO 7730:2005). *España. p. 316.*

SEXTO FELIPE LUIS. (2005). *Síndrome del Edificio Enfermo, Ruido y Vibraciones como Factores de Riesgo.* Tesis de Doctorado, Universidad de la Habana. Cuba.

QUÍMICA AMBIENTAL

Caracterización de los catalizadores de Co/ZSM-5 para la producción de biodiésel

Núñez Francisco[1], Wang Jin An[1], Chen Lifang[1], Tzompatzi Francisco[2], Flores Sergio Odín[1]

[1]ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Politécnico, s/n, Col. Zacatenco
México, D. F., CP 07738.

[2]Departamento de Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa,
Av. San Rafael Atlixco No. 186, Iztapalapa, México, D.F., CP 09340.

jwang@ipn.com

Fecha de aceptación: 15 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las zeolitas como ZSM-5 ácidas impregnadas con metales de transición resultan muy atractivas para reacciones de transesterificación y esterificación. Las zeolitas fueron impregnadas con cobalto, ya que se ha reportado que metales de transición como cobalto, hierro, níquel y cobre, favorecen la producción de ésteres metílicos y minimizan la producción de glicerina, además de tener un bajo costo. En la literatura se ha mencionado que al tener en mayor porcentaje al silicio en la zeolita esta se vuelve más hidrofóbica, por otra parte esta característica permite que las zeolitas puedan resistir temperaturas mayores a 200 ºC disminuyendo la perdida de cristalinidad y aumentando la actividad catalítica, por lo que, en esta investigación se utilizaron dos zeolitas ZSM-5 con diferente relación atómica de (Si/Al) =50 y (Si/Al) =150, de zeolyst international para observar este fenómeno. Las zeolitas se impregnaron con 1, 5 y 10 % de cobalto, posteriormente fueron oxidadas a 500 ºC con una rampa de 5 ºC/min durante 10 horas y a las cuales se les realizaron pruebas de isotermas de adsorción de nitrógeno (método Brunauer Emmett-Teller (BET), espectroscopía infrarroja de piridina (FTIR) y difracción de RX. Para observar su actividad se realizaron pruebas en un reactor PARR INSTRUMENT CO. A una temperatura de 160 ºC y a presión generada durante 3 horas de reacción.

Palabras claves: rsterificación, transesterificación, zeolitas, reactor Parr

ABSTRACT

Zeolites such as ZSM-5 acidic impregnated with transition metals are very attractive for esterification and transesterification reactions. Zeolites were impregnated with cobalt, because it has been reported that transition metals such as cobalt, iron, nickel and copper, favor the production of methyl esters and minimize the production of glycerol, in addition to having a low cost. In the literature that mentioned has been to have a greater percentage the silicon in the zeolite is becomes more hydrophobic. On the other hand, this feature allows the zeolites are capable of withstanding temperatures greater than 200 ºC decrease the loss of crystallinity and increasing the catalytic activity. So, in this study, two ZSM-5 zeolites were used with different atomic ratio (Si/Al) = 50 and (Si/Al) = 150, from Zeolyst International to observe this phenomenon. The zeolites impregnated have been with 1, 5 and 10 per cent of cobalt, subsequently were oxidized to 500 ºC with a ramp of 5 ºC/min for 10 hours and which were tested by nitrogen adsorption isotherms (Brunauer Emmett-Teller (BET) method), pyridine adsorption infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction. To observe their activity tests carried out in a reactor PARR INSTRUMENT Co. at a temperature of 160 ºC and a pressure generated during 3 hours of reaction.

Key words: Esterification, transesterification, zeolites, reactor Parr

INTRODUCCIÓN

La producción mundial de Biodiéseldemuestra que este biocombustible ha emergido como una alternativa real y complementaria al diésel del petróleo tal y como lo demuestran los datos de producción del año 2014 para los Estados Unidos y los países de la Unión Europea, los cuales fueron de 2.7×10^6 y 42.5×10^6 toneladas métricas, respectivamente (National BiodiéselBoard, 2011; European BiodiéselBoard, 2014). Comparado con el diésel de petróleo, el Biodiésel reduce las emisiones de partículas, monóxido de carbono, no contiene hidrocarburos aromáticos ni azufre, no es tóxico, es altamente biodegradable y es renovable, ya que representa un ciclo del CO_2 en gran parte cerrado (aproximadamente del 78 %) pues es derivado de biomasa (Jain *et al.,* 2011).

El Biodiésel es un combustible que está formado por ésteres mono-alquilados de ácidos grasos de cadena larga derivados de aceites y grasas vegetales o animales que reúnen las especificaciones ASTM D6751 y es designado como B100 según la Sociedad Americana para la Prueba de Materiales (ASTM). El método más común para la obtención de Biodiéseles la transesterificación de triglicéridos de aceite vegetal con metanol y un catalizador ya sea ácido o básico produciendo metil ésteres y glicerol como subproducto.

Las zeolitas como ZSM-5 ácidas impregnadas con metales de transición resultan muy adecuadas para reacciones de transesterificación y esterificación (Narasimharao *et al*., 2007). Las zeolitas ZSM-5 fueron impregnadas con cobalto, ya que se ha reportado que metales de transición del grupo II como cobalto, hierro, cobre, etc., favorecen la producción de ésteres metílicos y minimizan la producción de glicerina sub-producto no deseado además de que estos materiales suelen ser baratos minimizando con esto los costos de producción (Narasimharao *et al.,* 2007). En este trabajo se utilizaron zeolitas ZSM-5 de Zeolyst International con dos diferentes relaciones molares, ya que han reportado que al tener en mayor porcentaje al silicio en los compuestos aluminio-silicatos se vuelve más hidrófobicos, lo cual permite que las zeolitas puedan resistir temperaturas mayores a 200 ºC y con esto disminuir la pérdida de cristalinidad y aumentar la actividad del catalizador (Zapata *et al*., 2012, zapata et al., 2013). Por otra parte se utilizó ácido oleico como reactivo en la esterificación para la producción de Biodiésel, el cual fue introducido junto con el alcohol metílico y el catalizador de Co/ZSM-5, en un reactor batch, la temperatura de reacción fue de 160 ºC con agitación a 650 rpm, y presión generada, y las muestras fueron analizadas por cromatografía de gases.

METODOLOGÍA

La zeolitas utilizadas en este trabajo fueron zeolitas ZSM-5 con relación atómica (Si/Al)=50 y (Si/Al)=150 de la compañia Zeolyst International. A estas zeolitas se les realizaron pruebas de isotermas de adsorción de nitrógeno (método Brunauer Emmett-Teller (BET)), espectroscopía infrarroja de piridina (FTIR) y difracción de RX. Las zeolitas se impregnaron con 1, 5 y 10 % de cobalto ($Co(NO_3)_2$). Éstas posteriormente fueron oxidadas a 500ºC con una rampa de 5ºC/min durante 10 horas (Boix et al., 2003) y a las cuales se les realizaron pruebas de áreas BET, FTIR de piridina y RX. La reacción fue llevada a cabo en un reactor batch. Las reacciones de esterificación del ácido oleico se realizaron en idénticas condiciones para todos los catalizadores. La temperatura de reacción fue de 160 ºC, con una relación ácido oleico y alcohol metílico de 1:30, agitación a 600 rpm, cantidad de catalizador 1% respecto a la masa de ácido oleico y durante un tiempo de 3 h y presión generada de 30 bares (Tzompantzi *et al.,* 2013, Morales *et al.,* 2012) y estas se analizaron por cromatografía de gases empleando una columna capilar DB-WAX, 30 m, 0.53 (ID), 1.0 µm de la película.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las áreas BET obtenidas para las zeolitas con una relación atómica SiO_2/Al_2O_3=50 (Si/Al=50) y SiO_2/Al_2O_3=150 (Si/Al=150) fueron de 408 y 398 m^2/g respectivamente y el diámetro de poro obtenido fue de 5.1 y 4.5 Ă respectivamente. Por otra parte las áreas BET de los catalizadores de Co-ZSM-5 (Si/Al=50) y Co-ZSM-5 (Si/Al=150), se muestran en las tablas 1 y 2, para su determinación se usó un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb-3B para la determinación del área específica y diámetro de poro. En tabla 1 y 2 se observa que para ambos catalizadores el área BET y el diámetro de poro disminuye con respecto a las zeolitas ZSM-5 utilizada. Esto probablemente se debe a que se están bloqueando poros de las zeolitas ZSM-5 en el momento de depositar el cobalto ($Co(NO_3)_2$) sobre la zeolita utilizada.

Tabla 1. *Áreas BET y diámetro de poro para los catalizadores Co/ZSM-5 X % calcinados a 500 °C con Si/Al=50*

Catalizador	Área BET m^2/g	Diámetro de poro Ă
Co/ZSM-5 1%	402	4.7
Co/ZSM-5 5%	382	4.2
Co/ZSM-5 10%	346	3.6

Tabla 2. *Áreas BET y diámetro de poro para los catalizadores Co/ZSM-5 X % calcinados a 500 °C con Si/Al =150*

Catalizador	Área BET m^2/g	Diámetro de poro Ă
Co/ZSM-5 1%	366	4.1
Co/ZSM-5 5%	353	3.7
Co/ZSM-5 10%	321	3.2

La naturaleza y densidad de los sitios fue estudiada mediante espectroscopia IR, utilizando piridina como molécula sonda. Estas mediciones fueron llevadas a cabo en un equipo marca Nicolet 170 SX con trasformada de Fourier. De acuerdo con la literatura, la banda que aparece a frecuencias de alrededor de 1540 cm^{-1} es debida a piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Brönsted, mientras que la que aparece alrededor de 1450 cm^{-1} es debida a piridina adsorbida sobre sitios ácidos de Lewis. En el caso de las zeolitas ZSM-5 (Si/Al=50) y ZSM-5 (Si/Al=150) se observaron ambos sitios ácidos Brönsted y Lewis. En el caso de los catalizadores de Co/ZSM-5 (Si/Al=50) al 10% y Co/ZSM-5 (Si/Al=150) al 10% se observan también ambos sitios Brönsted y Lewis. Sin embargo las bandas correspondiente a sitios Brönsted (1540 cm^{-1}) y Lewis (1540 cm^{-1}) disminuyen al incrementarse el contenido de Co, probablemente porque se están matando sitios ácidos al depositarse el cobalto sobre las zeolitas ZSM-5, por otra parte también se observa una disminución de la acidez en los sitios Lewis (1450 cm^{-1}) al aumentar la temperatura, sin embargo no es así con los sitios Brönsted donde para los catalizadores con relación atómica (Si/Al)= 150 prácticamente no disminuye, Figuras 1 (a) y (b) y 2 (a) y (b).

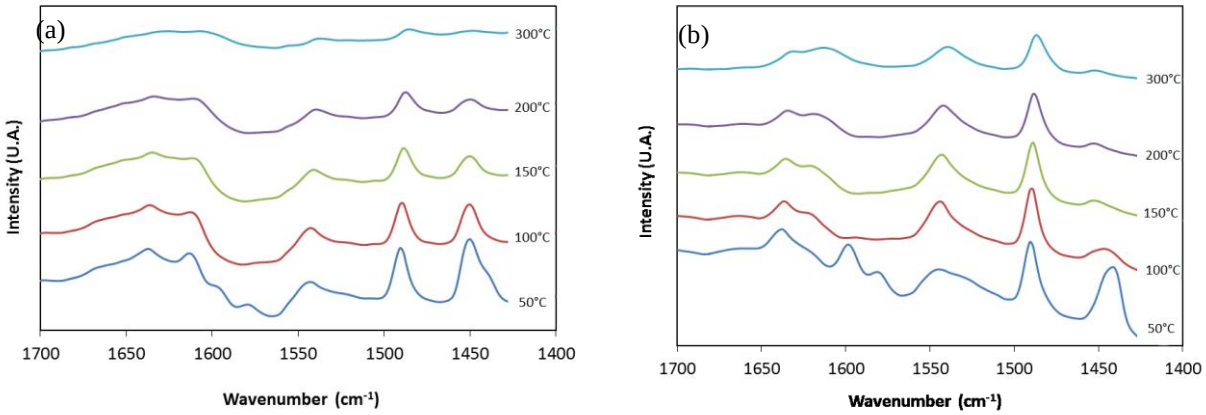


Figura 1. *Espectro de FTIR de adsorción de piridina del ZSM-5 con relación atómica (Si/Al)=50(a) y (Si/Al)=150 (b).*

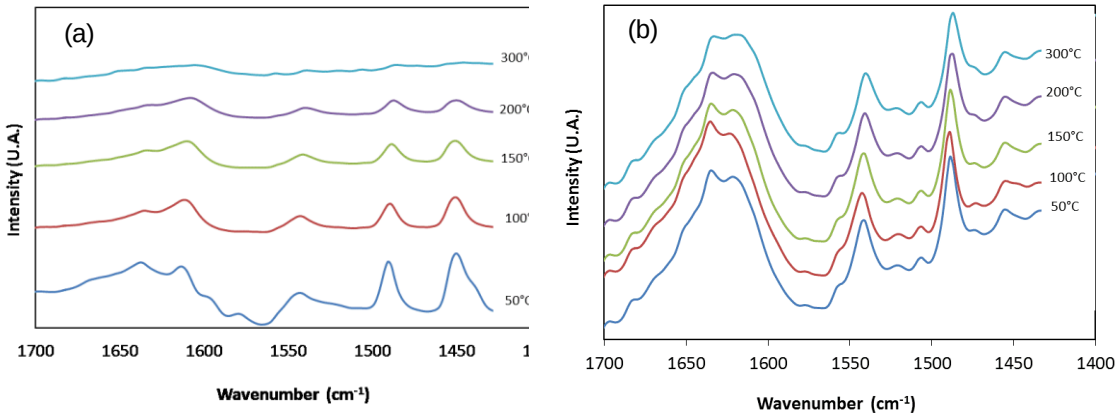


Figura. 2 *Espectro de FTIR de adsorción de piridina del Co-ZSM-5 10% con relación atómica (Si/Al)=50 (a) y (Si/Al)=150 (b).*

De acuerdo a los resultados obtenidos por espectroscopía Raman de la muestras oxidadas (Figura 3) se observa la presencia de picos relativos a la presencia de cobalto en el intervalo de 450-700 cm^{-1} (Boix et al., 2003) y una banda ancha alrededor de los 375 cm^{-1} característica de la estructura de la zeolita ZSM-5 (Leandro et al., 2005). Las bandas a 675-690, 510-520 y 450-480 cm^{-1} son típicas de Co_3O_4 (fase espinela del óxido de cobalto) microcristalino. Dicha fase coexiste con los iones Co intercambiados que son responsables del pico visible en el intervalo 600-630 cm^{-1}. Sin embargo, debe resaltarse que la espectroscopía Raman no brinda suficiente información sobe las especies Co^{2+} en posiciones de intercambio.

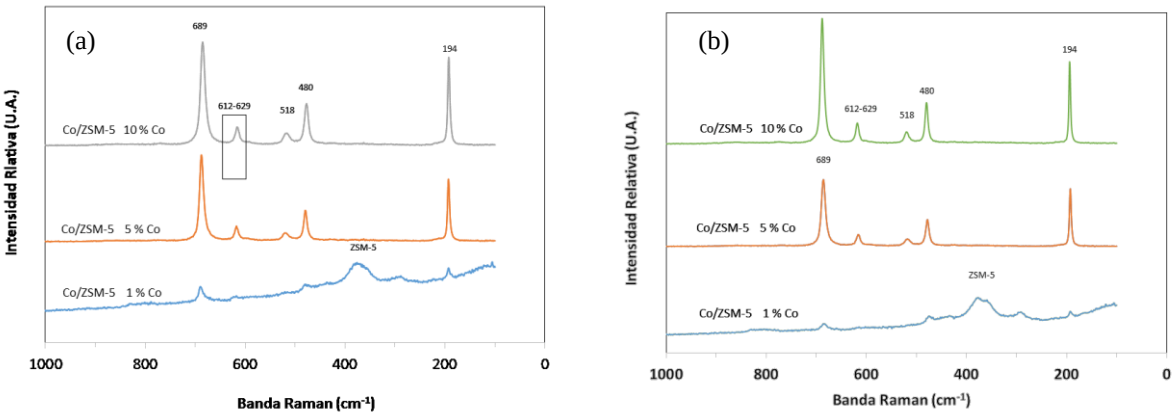


Figura 3. *Espectros Raman de la zeolitas ZSM-5 con relación atómica (Si/Al)=50 (a) y (Si/Al)=150 (b), impregnadas con diferentes % en peso de cobalto.*

En la figura 4 se observan los resultados de la actividad catalítica para la reacción de esterificación de ácido oleico empleando zeolitas Co/ZSM-5 con diferentes % en peso de cobalto. La temperatura de reacción fue de 160 ºC, con una relación ácido oleico durante un tiempo de 3 h y presión generada de 30 bares, éstas se analizaron por cromatografía de gases al final de la reacción. En ésta se observa que los catalizadores Co/ZSM-5 con relación atómica (Si/Al)=150 tiene una mayor conversión del ácido oleico a metil ésteres, lo que probablemente se debe a que hay una menor pérdida de la actividad conforme el tiempo de reacción avanza.

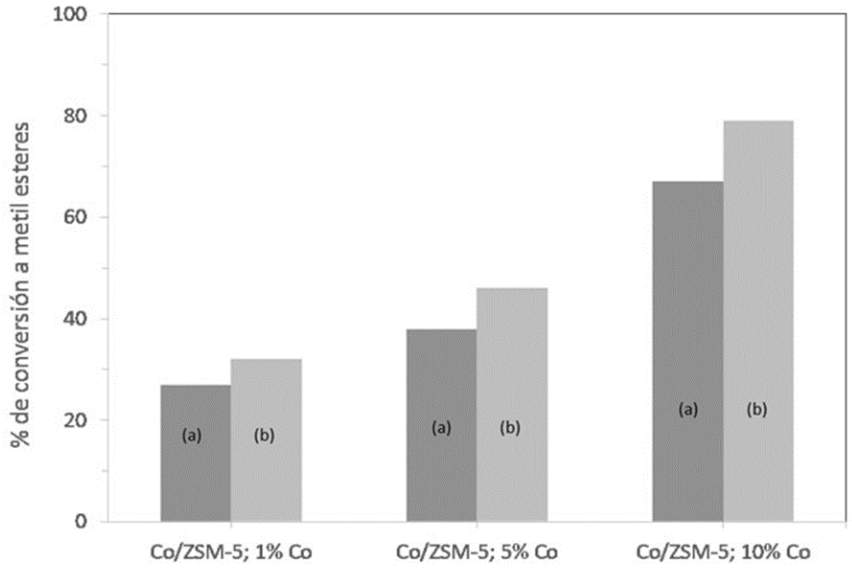


Figura 4. *Conversión del ácido oleico con catalizadores de Co/ZSM-5 con relación atómica (Si/Al)=50 (a) y (Si/Al)=150 (b), impregnadas con cobalto.*

CONCLUSIONES

Las áreas obtenidas para las zeolitas ZSM-5 con relación molar 50, fueron mayores a las obtenidas con respecto a las zeolitas ZSM-5 con relación molar de 150, por otra parte para catalizadores obtenidos por las impregnación de $Co(NO_3)_2$, sobre los soportes de zeolitas, se observa una pérdida de área con respecto a las zeolitas utilizadas como soporte, esto probablemente porque al depositarse el metal en la superficie, éste obstruye huecos de las zeolitas y/o se aglomeran en la superficie perdiendo parte de su área. Con respecto a la acidez obtenida para las zeolitas ZSM-5 se observan sitios ácidos tanto Lewis como Brönsted y no se observa una pérdida considerable de estos sitios con la impregnación de cobalto en los catalizadores. En los espectros Raman se observa a la especie de Co_3O_4 (fase espinela del óxido de cobalto) la cual, es producto de la oxidación del $Co(NO_3)_2$ sobre la superficie de las zeolitas. En las conversiones obtenidas por los catalizadores de Co/ZSM-5 con 1, 5, 10 por ciento en peso de Co, se observa que conforme aumenta el porciento en peso de Co aumenta la conversión del aceite oleico hacia sus metil ésteres y el catalizador con mayor conversión hacia metil ésteres de ácido oleico es el de Co/ZSM-5 10% Co y una relación molar de 150.

REFERENCIAS

Boix A., Miro E., Lombardo E., Bañanes M., Mariscal R., Fierro J. (2003). *Journal of Catalysis,* 217: 186.

Jain S., Sharma M. P. y Rajvanshi S. (2011). *Fuel Process Technology* 92: 32.

Leandro Martins, Robson Pablo S. Peguin, Martin Wallau and Ernesto Antonio Urquieta-González J. Braz (2005). *Chem. Soc.,* 16: 589.

Morales W. G., Sequeira A., Chamorro E., Braga M., Sobral A., de Sousa H., Herrero E. R. (2012). Avances en Energías Renovables y Medio *Ambiente,* 16: 915.

Narasimharao K., Lee A, and Wilson K. (2007) *Journal of Biobased Materials and Bioenergy,* 11.

Tzompantzi F., Carrera Y., Morales-Mendoza G., Valverde-Aguilar G., Mantilla A. (2013). *Catalysis Today,* 212: 164.

Zapata P. A., Huang Y., Gonzales-Borja M. A, D. E. Resasco. (2013). *Journal of Catalysis,* 7, 231.

Zapata P. A., Farias J., Ruiz M. P., Jentoft R. E., and Resasco D. E. (2012). *Journal of the American Chemical Society*, 134: 8570.

Estudio de la actividad catalítica de Ag/Al_2O_3-ZrO_2 sobre la oxidación del M-Cresol

Núñez Francisco, Wang Jin An, Chen Lifang, Flores Sergio Odín

ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Politécnico, s/n, Col. Zacatenco, México D. F., CP 07738.

jwang@ipn.com

Fecha de aceptación: 31 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se estudió la actividad catalítica de catalizadores Ag/Al_2O_3-ZrO_2 en la mineralización de *m*-cresol en un reactor batch a 160 °C. El soporte γ-Al_2O_3-ZrO_2 (1, 5, 10 y 20 wt% ZrO_2) se preparó por la hidrólisis simultánea de la bohemita y de tetrabutóxido de circonio. Las propiedades fisicoquímicas se estudiaron mediante análisis de adsorción de nitrógeno, DRX y la adsorción de piridina. Se observó que el contenido de alúmina inhibe la cristalización de la circonia monoclínica, evitando la aglomeración y la sinterización de las partículas de circonia; provocando un incremento en área del soporte de γ-Al_2O_3-ZrO_2.

Palabras clave: bohemita, CWAO, *m*-cresol.

ABSTRACT

The catalytic activity of Ag/γ-Al_2O_3-ZrO_2 catalysts was studied on the degradation of *m*-cresol in a batch reactor at 160 ºC. The physical-chemical properties of the support γ-Al_2O_3-ZrO_2 (1, 5, 10, 20 wt% ZrO_2), prepared by simultaneous hydrolysis of boehmite and zirconium alkoxide, were studied by: XRD, N_2 adsorption and pyridine adsorbption. It was observed that the alumina could inhibit the crystallization of zirconia and delay zirconia particles from sintering and agglomerating, leading to an increase of the surface area supports of γ-Al_2O_3-ZrO_2.

Key words: boehmite, CWAO, *m*-cresol.

INTRODUCCIÓN

La creciente presencia de compuestos orgánicos cada vez más tóxicos en las aguas residuales ha rebasado los métodos convencionales de tratamientos de aguas residuales (químicos y biológicos), ya que en algunos casos estos tratamientos suelen ser poco efectivos debido a que ciertos compuestos orgánicos sólo pueden ser oxidados parcialmente y en algunos casos, no sufren modificación alguna, ejemplo de estos son los cresoles, los cuales son tóxicos para la vida acuática y no biodegradables (Janssen y Koene, 2002). La oxidación catalítica por vía húmeda ha demostrado ser eficaz en la degradación de estos contaminantes. Utilizando catalizadores adecuados, la convierten en una tecnología atractiva y rentable (Luck, 1999). Ésta es capaz de convertir la materia orgánica en dióxido de carbono y agua, u oxidarla parcialmente en intermediarios menos tóxicos (Santos *et al.,* 2006).

Es importante mencionar que de los pocos trabajos reportados en la literatura, sobre la degradación de cresoles vía CWAO, éstos se han llevado a cabo utilizando carbón activado ó Cu/Al_2O_3 como catalizadores, obteniéndose bajas conversiones y eficiencias en la mineralización de estos compuestos (Santos *et al.,* 2006). La metodología propuesta consistirá en determinar los parámetros de operación adecuados, para la mineralización completa de la molécula modelo (*m*-cresol), utilizando catalizadores de Ag/Al_2O_3 modificado con diferentes porcentajes de ZrO_2 (0, 1, 5, 10 y 20%), en un reactor tipo batch.

METODOLOGÍA

En la preparación del γ-Al_2O_3-ZrO_2 se utilizó, Boehmita catapal β dispersa en 100 mL de alcohol butílico. Esta mezcla se ajusta a un pH=3, y se agrega el $Zr(OC_4H_9)4$ requerido para obtener el porcentaje en peso del ZrO_2 (0 ,1 ,5 , 10 y 20 %), agregando el agua estequiométricamente requerida para la formación del ZrO_2. Finalmente se secó en un rotavapor y posteriormente se deshidrató en una estufa a 120 ºC por 12 h. La muestra se calcinó a 650 ºC con una velocidad de calentamiento de 5 ºC min^{-1}.

Los catalizadores de Ag/γ-Al_2O_3-ZrO_2 se prepararon con un 2% de plata. Se adicionaron 100 mL de solución acuosa de $AgNO_3$ 23.5 mM al soporte, ajustando el pH a 6.8 mediante una solución de KOH (0.01-0.1 mol L^{-1}) para precipitar los iones Ag^+ sobre los soportes (Lippits *et al*., 2007), manteniendo agitación constante. Los sólidos son lavados con 100 mL de agua bidestilada y después se filtraron. Esta operación se repite 4 veces. El sólido se seca a 100 ºC por 12 horas y posteriormente se calcinó a 300 ºC con un flujo de aire a 60 mL min^{-1} con una velocidad de calentamiento de 2.5 ºC min^{-1}. La reducción se realizó en un reactor tubular con un flujo de 60 mL min^{-1} H_2 hasta 300 ºC y con una velocidad de calentamiento de 2.5 ºC min^{-1}. Finalmente, las muestras se colocan en un desecador con vacío (Taizo *et al.,* 2000).

Las reacciones de oxidación se llevaron a cabo en un reactor Parr de 500 mL a 160 °C. El procedimiento es el siguiente: Se colocaron 300 mL de solución de 1000 ppm de m-cresol y 300 mg de catalizador. El reactor se lleva a la temperatura de reacción 160 °C. La reacción comienza con la adición de O_2 a 15 bares de presión (manteniéndose constante durante el experimento). Los experimentos se llevan a cabo durante 3 horas. La reacción se monitorea por la medición de la composición de la fase líquida como una función del tiempo, tomando alícuotas a diferentes tiempos (0, 15, 30, 60, 120 y 180 min). El m-cresol y los subproductos se analizaron en un cromatógrafo (Varian Saturn) con una columna DB-WAX-1 equipado con un detector FID. A fin de completar el balance de carbono, el carbono orgánico total (COT), se determina usando un analizador 5000TOC Shimadzu.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Áreas específicas BET y diámetro de poro

En la tabla 1 se reporta el área específica (BET) y diámetro de poro de los soportes γ-Al_2O_3-ZrO_2 X% calcinados a 650 ºC. El área específica de la γ-Al_2O_3 obtenida a partir de la calcinación de la Boehmita es de 161 m^2g^{-1} mientras que la de zirconio es de 25 m^2g^{-1}. La adición de circonio a la alúmina muestra un incremento del área específica respecto a la alúmina. Se obtuvieron áreas de 216, 215, 212 y 202 $m^2\,g^{-1}$ a contenidos de 1, 5, 10 y 20% de ZrO_2. Este incremento en el área específica puede explicarse por el método de preparación en el cual, $Zr(OC_4H_9)4$ es adicionado a la Boehmita cuando se encuentra peptizada, este modo de adición del ZrO_2 puede favorecer que ésta se integre a la red de la alúmina. Se observa que el valor máximo de área (216 m^2g^{-1}) se obtiene cuando se adiciona 1% de ZrO_2 a mayor contenido, aproximadamente 20% de ZrO_2, el área específica disminuye ligeramente.

Tabla 1. *Áreas BET y diámetro de poro del γ-Al_2O_3-ZrO_2 X %*

Soporte	Diámetro de poro (Å)	S_g ($m^2\,g^{-1}$)
Al_2O_3	122	161
Al_2O_3-ZrO_2 1%	94	216
Al_2O_3-ZrO_2 5%	90	215
Al_2O_3-ZrO_2 10%	76	212
Al_2O_3-ZrO_2 20%	76	202
ZrO_2	25	25

Los sólidos Al_2O_3-ZrO_2, presentan diámetro de poros entre 94-76 Å, tamaños menores a la de la alúmina, pero mayor al que se obtiene con ZrO_2. Lo cual puede explicarse por una integración del ZrO2 en la red de la alúmina.

Difracción de R-X

En los difractogramas mostrados en la figura 1 se observan tres picos en 2θ = 30, 50.5 y 60.3 pertenecientes a la forma tetragonal del óxido de zirconio y en 2θ = 28.3 y 31.6 donde existe la forma monoclínica (Khaodee *et al.,* 2007), lo cual indica que se tiene una mezcla de la forma monoclínica y tetragonal del ZrO2. Por otra parte, en el difractograma mostrado para el γ-Al_2O_3 con concentraciones de 0, 1 y 5% de ZrO_2 se observa que sólo estás presentan los picos correspondientes a la γ-Al_2O_3 (2θ = 38, 46 y 68), lo cual probablemente se debe a que el ZrO_2, se encuentra muy disperso sobre la superficie de éste o que esta forma parte de la red del γ-Al_2O_3. En porcentajes del 10 y 20% se observan ambos picos, los del γ-Al_2O_3 y los correspondientes a la ZrO_2 tetragonal y no aparecen los picos correspondientes al ZrO_2 monoclínico, probablemente se deba a que el γ-Al_2O_3, inhibe su formación. Por otra parte en la literatura se ha reportado que la forma tetragonal del ZrO2 es la fase más activa (en los óxidos mixtos) en reacciones foto-catalíticas (Yamasakia *et al*., 2006).

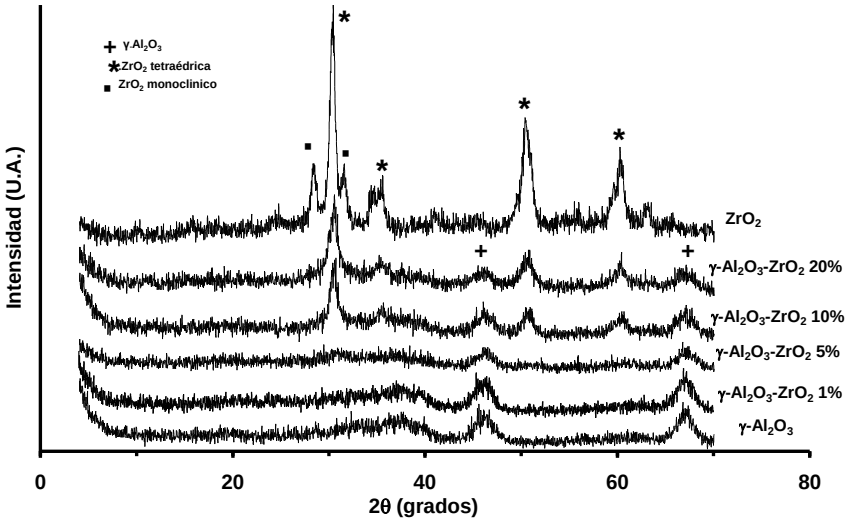


Figura 1. *Difractogramas de ZrO_2 y óxidos mixtos, γ-Al_2O_3-ZrO_2 X % calcinados a 650 °C durante 6 horas a una velocidad de 5 °C min^{-1}, preparados por sol-gel modificado.*

En el caso de los catalizadores (Figura 2), para la Ag/γ-Al_2O_3 y Ag/γ-Al_2O_3 con 1, 5, 10 y 20% de ZrO_2 sólo aparecen los picos correspondientes a los soporte γ-Al_2O_3 y al ZrO2. La plata que debiera aparecer a 38, 44, 65, 78 en la escala 2θ (Bogdanchikova *et al.,* 2002) no se observa, ésto puede deberse a que a esa longitud de onda también aparecen los picos correspondientes al γ-Al_2O_3 (2θ = 38, 46 y 68), por lo que probablemente la alúmina esté enmascarando a la plata o que ésta se encuentre muy dispersa sobre la uperficie del soporte (Shimizu *et al.,* 2006).

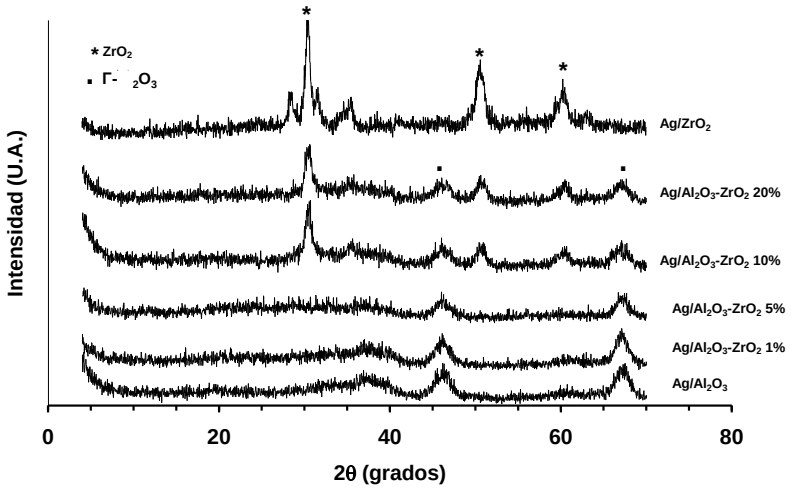


Figura 2. *Difractogramas de Ag/γ-Al_2O_3-ZrO_2 X % oxidado a 300 °C durante 4 horas a una velocidad de 2 °C min^{-1}, preparados por sol-gel modificado.*

FTIR con piridina adsorbida

En los espectros mostrados para la γ-Al_2O_3 (Figura 3), se observa una banda en 1610 cm^{-1} la cual, es característica de la acidez de Lewis, esta tiende a disminuir con el incremento de la temperatura. La banda presente en 1590 cm^{-1} se asigna a sitios ácidos débiles de Lewis ya que con el incremento de la temperatura desaparece. A 1490 cm^{-1} existe una banda y a 1445 cm^{-1} otra que se relaciona con el hidrógeno enlazado a la piridina muy fuerte, correspondiendo a sitios ácidos fuertes de Lewis. Un pico que aparece a 1532 cm^{-1} se debe a la presencia de los sitios Brönsted.

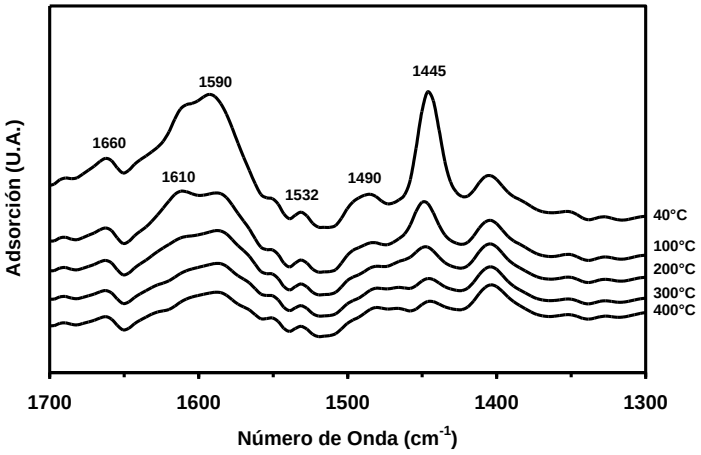


Figura 3. *Espectro de FTIR de adsorción de piridina del* γ-Al_2O_3

Por lo que en los espectros de infrarrojo de los soportes con piridina adsorbida se observan tanto sitios ácidos de Brönsted, como sitios ácidos de Lewis, este mismo comportamiento es observado para los soportes de alúmina con diferentes concentraciones de óxido de circonio (no mostrados).

Reacción de *m*-cresol

En la figura 4, se observa que para todos los catalizadores conforme el tiempo de reacción avanza aumenta la degradación del *m*-cresol y que conforme aumenta la concentración del óxido de circonio se incrementa la mineralización de la materia orgánica, utilizando para ello en el reactor Parr a una T=160ºC y P= 15 bares. La degradación obtenida es de hasta un 70% para el catalizador con mayor cantidad de circonia (Ag/γ-Al_2O_3-$ZrO_2$20%).

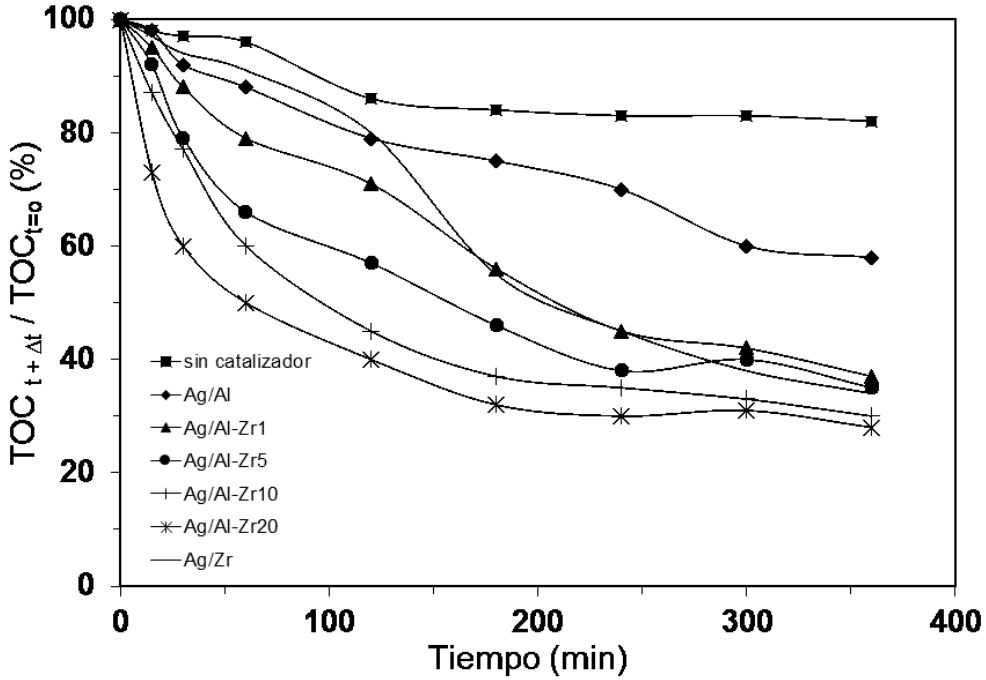


Figura 4. *COT normalizada ($COT_{t=\Delta t}$ / $COT_{t=0}$), como función del tiempo de conversión en un reactor Parr, utilizando Ag-Al_2O_3/ZrO_2 X=0, 5, 20%; reducido con H_2, T=160°C, P=15 bars, [m-cresol] $_{inicial}$=1000 ppm.*

Por otra parte los estudios realizados por cromatografía de gases, para el seguimiento de la reacción del *m*-cresol, utilizando un catalizador de Ag/Al_2O_3-ZrO_2 X= 20%, a T=160°C y P=15 bar, se observó que a un tiempo de retención (tR) de 5.41 minutos, aparece un pico correspondiente al m-cresol y conforme el tiempo de reacción avanza, el pico del *m*-cresol tiende a disminuir casi en su totalidad (80%), sin embargo aparecen tres picos a tR 0.39, 0.48, 4.76 min. Probablemente subproductos del *m*-cresol. Es importante destacar que conforme el tiempo de reacción avanza, los subproductos también tienden a disminuir su concentración, pero no lo hacen en su totalidad.

CONCLUSIONES

En los soportes de γ-Al_2O_3-ZrO_2, se observa que el área específica aumenta conforme se incrementa el contenido de ZrO_2, probablemente, debido a la integración del circonio en la red del γ-Al_2O_3. En los R-X de soportes se observan los picos correspondientes al γ-Al_2O_3, ZrO_2 forma tetragonal y monoclínica y en los catalizadores Ag/γ-Al_2O_3-ZrO_2 no se observan los picos correspondientes a la plata. Por otra parte, la acidez que presentan los soportes es tanto Brönsted como Lewis y ésta disminuye con el incremento del contenido de ZrO_2 y temperatura, y en los catalizadores Ag/γ-Al_2O_3-ZrO_2, se observa una disminución en la acidez con respecto a los soportes. Las degradaciones hechas con *m*-cresol muestran que al aumentar el porcentaje de ZrO_2 se incrementa el porcentaje de degradación de la materia orgánica obteniéndose degradaciones del 70% del *m*-cresol.

REFERENCIAS

Bogdanchikova N., Meunier F.C., Avalos-Borja M., Breen J.P., Pestryakov A., (2002). *Applied Catalysis B: Environmental,* 36: 287.

Janssen, L. Koene, (2002). Chemical Engenieering Journal 85: 137

Jain S., Sharma M. P., Rajvanshi S. (2011). Acid base catalyzed transesterification kinetics of waste cooking oil. Fuel Process. Technol. 92: 32-38.

Khaodee W., Jongsomjit B., Assabumrungrat S. (2007). *Catalysis Communications,* 8: 548.

Luck F., (1999). *Catalysis Today,* 5381.

Lippits M., Glulio A.C., Niunmenhuys B.E., (2007). *Topics in Catalysis* 44: 1.

Santos A., Yustos P., Rodríguez S., Garcia-Ochoa F. (2006). *Applied Catalysis B: Environmental* 65: 269-281.

Shimizu K., Hashimoto M., Shibata J., T. Hattori, A. Satsuma- (2006). Catalysis *Today*, 126: 266.

Taizo S., Nobuak N., Denis M.and Koji T., (2000). *Journal of Catalysis,* 194: 194.

Yamasakia M., Habazaki H., Asami K., Izumiya K., Hashimoto K. (2006). C*atalysis Communications*, 7: 24.

Adsorción de iones cobre (II) utilizando tres mezclas de adsorbentes (bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo)

García Albortante Julisa, Barceló Quintal Dagmar Icela, Salazar Peláez Mónica Liliana, Solís Correa Hugo Eduardo, Hernández Moreno Adolfo

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

julygaal@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 29 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El uso de bioadsorbentes para la remoción de metales es soluciones acuosas nos permite reutilizar materiales, tal es el caso del lirio acuático y la cáscara de huevo, que fueron utilizados en tres mezclas con diferentes proporciones: mezcla 1 (75 % L- 25 % CH), mezcla 2 (50 % L- 50 % CH) y mezcla 3 (25 % L-75 % CH), para determinar si existía alguna variación en el porcentaje de remoción de Cu (II), obteniendo que el porcentaje de remoción de este metal disminuyó en comparación con el uso de los adsorbentes individuales (100 %), en cuanto al pH, este no presentó influencia cuando se emplearon las mezclas de adsorbentes (pH=5). En cuanto al tiempo de contacto para las mezclas, este disminuyo. Considerando los modelos de Langmuir y Freundlich, se determinó que no existe un cambio significativo en el proceso adsortivo de Cu (II) utilizando mezclas de lirio acuático y cáscara de huevo.

Palabras clave: lirio acuático (L), cáscara de huevo (CH), pH, Langmuir y Freundlich.

ABSTRACT

Bioadsorbentes use to remove metals is aqueous solutions allows us to reuse materials, as in the case of water hyacinth and egg shell, which were used in three mixtures with different proportions: 1 mixture (75% L 25% CH), 2 mixture (50% L 50% CH) and 3 mixture (25% L-75% CH) to determine if there was any change in the percentage of removal of Cu (II), to obtain the removal percentage this metal decreased compared to the use of individual adsorbents (100%), in terms of pH, this presented no influence when adsorbent mixtures (pH = 5) were employed. As the contact time for mixtures, this decreased. Considering the Langmuir and Freundlich models, we determined that there is no significant change in the adsorptive process of Cu (II) using mixtures of water lily and Eggshell.

Key words: water lily (L), eggshell (CH), pH, Langmuir and Freundlich.

INTRODUCCIÓN

Los bioadsorbentes son residuos o materiales naturales, que se han estado investigando a través de la biotecnología para evaluar su aplicación en el control de la contaminación del agua, entre ellos se encuentran las bacterias, hongos, levaduras, microalgas, residuos agrícolas y plantas acuáticas, los cuales han mostrado una adecuada capacidad de adsorción de los metales pesados. Algunas plantas acuáticas como *Pistia stratiotes, Spirodela intermedia y Lemna minor* se han utilizado para la remoción de Pb, Cr y Cd (Cardwell *et al*., 2002), *Pistia stratiotes* (lechuga de agua), *Salvinia minima* (oreja de ratón) y *Eichhornia crassipes* (lirio acuatico) con excelentes resultados para N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Fe y Mn (Oporto, *et al*., 2001, Garcés *et al*., 2006, García, 2013). Es importante que cuando se emprenda la búsqueda de algún material que pueda ser empleado como un bioadsorbente, este se encuentre disponible en altas cantidades, sea de bajo valor económico y posea una alta capacidad de adsorción, para ello es importante considerar diversos factores que regulan este proceso, entre los cuales se encuentran: área superficial, tamaño de partícula, naturaleza del adsorbente, concentración inicial del metal, métodos de contacto, temperatura, tiempo de contacto y pH. Por lo que en este trabajo se pretende determinar la capacidad de adsorción de Cu (II) empleando mezclas de adsorbentes (cáscara de huevo y lirio acuático), con el fin de determinar si existe una variación en el porcentaje de remoción de Cu (II), partiendo del tiempo de contacto y pH de los adsorbentes individuales (García, 2013), para establecer si el tiempo de contacto y el pH son distintos en las mezclas, originando modificaciones en el proceso adsortivo.

METODOLOGÍA

Caracterización de los adsorbentes

La cáscara de huevo y raíces-tallo de lirio acuático, se lavaron y secaron a 60 °C durante 48 h, en una estufa MAPSA HDP-433, posteriormente se molieron y tamizaron con una malla Tipo Tyler No 325 (< 0.044 mm), respectivamente. Posteriormente, se caracterizaron con diversas técnicas, entre ellas: Difracción de rayos X (DRX) (técnica de polvos), Fluorescencia de rayos X (RX), Microscopía electrónica de barrido (MEB), Área superficial (BET) y Metales totales (A.A).

Tiempo de contacto para las mezclas de adsorbentes

El tiempo de contacto es uno de los parámetros importantes para realizar la adsorción, ya que de este depende que se llegue al equilibrio entre el adsorbato y el adsorbente (Misihairabgwi, *et al*., 2014). En este caso se realizó una prueba de adsorción preliminar con tres mezclas de adsorbentes: mezcla 1 (75 % Lirio-25 % Cáscara de huevo), mezcla 2: (50 % Lirio -50 % Cáscara de huevo y mezcla 3 (25 % Lirio-75 % Cáscara de huevo) utilizando una concentración de 40 mg/L y 120 min de tiempo de contacto de acuerdo a lo reportado por García, (2013).

pH de trabajo

El pH de la solución influye en la especiación química de iones metálicos, provocando modificaciones en los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del material, en este trabajo se determinará la influencia del pH en las mezclas de adsorbentes partiendo de un pH de trabajo de 5 que fue optimizado por García (2013) en la adsorción de Cu (II) con los adsorbentes sin mezclar.

Adsorción por lotes

Con el tiempo de contacto y pH optimizado para cada mezcla de adsorbentes, se realizó un sistema por lotes para la adsorción de Cu (II) utilizando un volumen constante de 10 ml de diferentes concentraciones de Cu $(NO_3)_2$. 3 H_2O (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 50, 60 y 70 mg/L) con 0.5 g de las mezclas de adsorbentes 1, 2 y 3, respectivamente. Las suspensiones se agitaron a 200 rpm en un baño Julabo a temperatura constante (25 °C). La concentración remanente de Cu (II) después del tiempo de contacto con el sólido fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica (flama) en un equipo Thermo elemental SOLAAR M6. Todos los experimentos se realizaron por triplicado. El Cu (II) adsorbido en las mezclas de adsorbentes se calculó con la ecuación siguiente:

$$q_e = (Ci - Ce)\frac{V}{m} \quad (1)$$

Dónde: qe es la cantidad de Pb (II) por unidad de masa de los adsorbentes (mg g-1), Ci son las concentraciones iniciales de Pb (II) en la solución (mg L-1), Ce son las concentraciones después del tiempo de contacto con el adsorbente (mg L-1), V es el volumen de la fase acuosa (L) y m es la masa de adsorbente (g). Se obtuvieron los parámetros de Langmuir y Freundlich.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la cáscara de huevo

En la caracterización de la cáscara de huevo, se determinó que la composición de este sólido es principalmente $CaCO_3$, donde se observó un pico asociado a la estructura cristalina del carbonato con un ángulo (2Θ =29.46°) (Figura 1) (Badillo, 2000), esto concuerda con una análisis elemental realizado por Tangboriboon, (2012), donde el 96. 23 % corresponde al CaCO3 y el resto a otros compuestos inorgánicos (Na_2O, MgO, SiO_2, K_20).

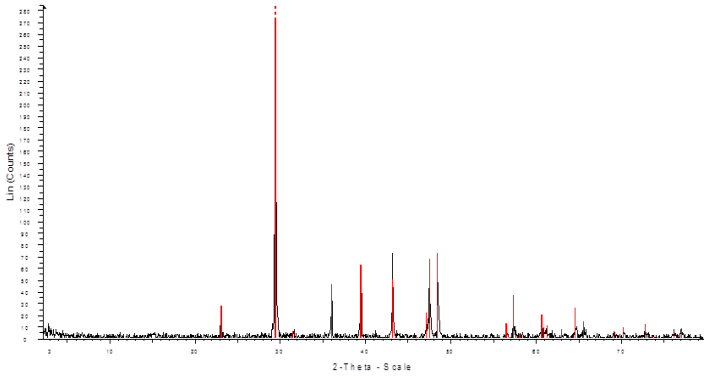


Figura 1. *Difracción de rayos X de la cáscara de* huevo (Badillo, 2000, García, 2013)

En el estudio de Microscopía electrónica de Barrido (Figura 2) (Badillo, 2000; Kalyani *et al.,* 2009) se observan fibras o agujas entrecruzadas que posiblemente corresponden a la materia orgánica, además de cúmulos blancos asociados a los grupos funcionales que conforman a la proteína (aminas, sulfatos y carboxilos) que pueden ser los responsables de la adsorción de los metales, en este caso para el ion Cu (II).

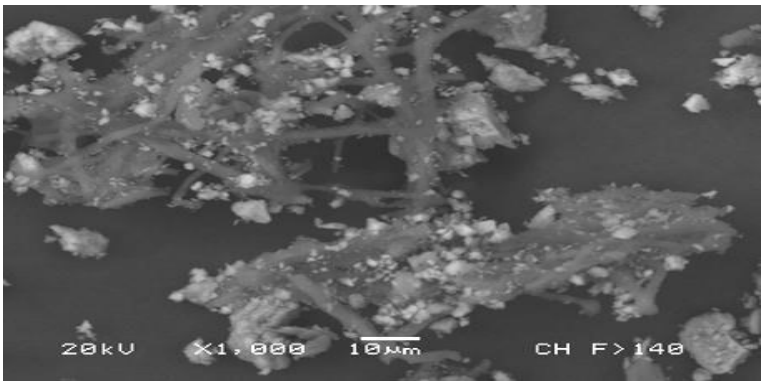


Figura 2. *Cáscara de huevo por microscopía electrónica de barrido (MEB)*

En cuanto a los resultados de los espectros infrarrojos antes y después de la adsorción, se observaron tres bandas: 712 cm-1, 875.08 cm $^{-1}$ y 1423.55 cm^{-1}, las cuales se encuentran asociadas a la vibración del grupo carbonato (Figura 3).

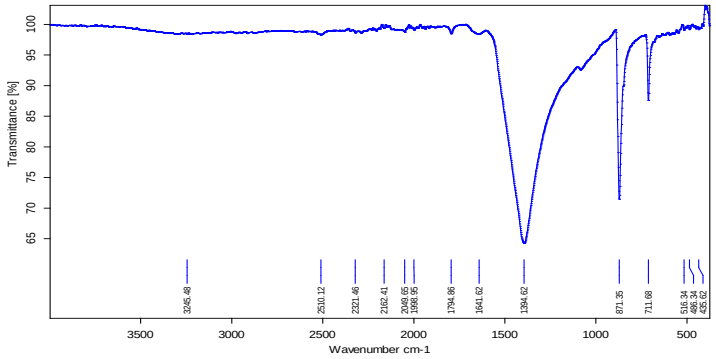


Figura 3*. Espectro IR de la cáscara de huevo antes y después de la adsorción*

La concentración de cobre determinada por absorción atómica en flama fue de 0.004 mg/g, la cual se consideró para el cálculo de las concentraciones en equilibrio.

Caracterización del lirio acuático

La composición química del lirio acuático se consultó en diversos artículos publicados y se comparó con los resultados obtenidos por Juárez (2011) (Tabla 1), donde la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina forman parte de la composición del lirio acuático.

Tabla 1. *(%) Composición promedio del lirio acuático*

Referencia	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Girisuta, *et al*., 2008	46	-----	27
Tan, *et al*., 2008	27	27	11
Bhattacharya, *et al*., 2010	25	35	10
Juarez, 2011	34	49	24

De acuerdo a la MEB del lirio acuático, se observó una estructura morfológica de nanofibras y celulosa que conforman a la planta, así como una estructura cavernosa que posiblemente sea la responsable de la propiedad adsortiva de este sólido utilizado para la adsorción de Cu (II) (Figura 4).

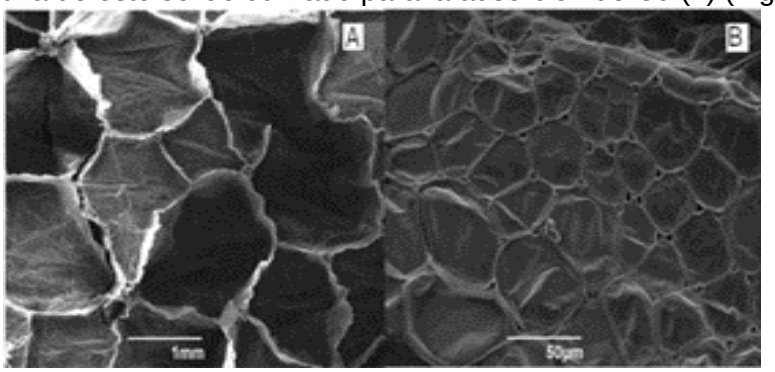


Figura 4. *Lirio acuático por microscopía electrónica de barrido (Tan et al., 2013)*

El espectro de IR realizado para el lirio acuático mostró diferentes grupos funcionales, que se atribuyen a los enlaces de la celulosa, lignina y hemicelulosa que como se mencionó anteriormente forman parte de la estructura química (Tabla 2) (Figura 5).

Tabla 2. *Bandas del espectro IR*

Número de onda (cm^{-1})	Enlace	Compuesto
1060	C-O	Celulosa
896	C-H	
1512	C-C	Lignina
3400	-OH	
2900	-CH	
1737	C=O	Hemi-celulosa

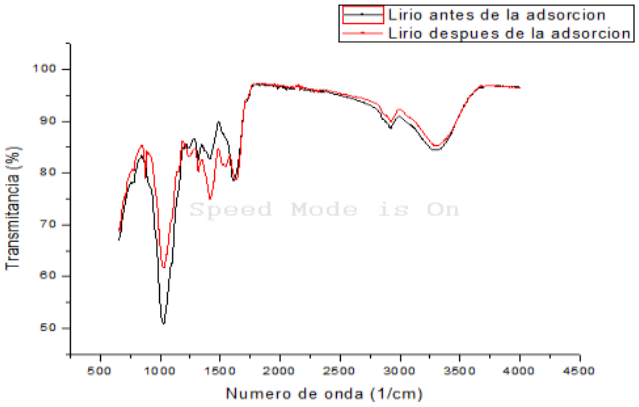


Figura 5*. Espectro IR del lirio acuático antes y después de la adsorción.*

La concentración de cobre total determinada en el lirio acuático (2.5 mg/g) resultó ser mayor comparada con la cáscara de huevo, esto se debe a que el lirio acuático se recolectó del río Lerma ubicado en Toluca estado de México, en donde más de 3500 empresas descargan grandes cantidades de contaminantes, ocasionando que este rio se encuentre en condiciones sépticas todo el año.

Caracterización de las mezclas de adsorbentes

Mediante el análisis BET se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en la cáscara de huevo, lirio acuático y mezclas de adsorbentes, donde las áreas superficiales determinadas para los absorbentes individuales mostraron un valor menor comparado con las áreas superficiales de las mezclas (Tabla 3), en cuanto al diámetro de poro no se observa alguna diferencia significativa, los valores tanto de los adsorbentes individuales y en las mezclas, se encuentran dentro de la clasificación de materiales mesoporosos.

***Tabla 3**. Área superficial y tamaño de poro de adsorbentes puros y mezclas.*

Adsorbente	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)
Cáscara de huevo (CH)	2.0	29.37
Lirio acuático (L)	3.0	37.23
Mezcla 1: 75 L-25 CH	4.7	28.08
Mezcla 2: 50 L-50 CH	3.9	31.28
Mezcla 3: 25 L-75 CH	4.4	26.94

Tiempo de contacto para las mezclas de adsorbentes

De acuerdo a los resultados obtenidos por García (2013) (Figura 6), la cáscara de huevo mostró una adsorción en los primeros 10 min con una remoción de 40% hasta lograr la saturación en 90 min con un porcentaje final de remoción de **45%**, con respecto al lirio acuático se observó una adsorción más rápida, en los primeros 5 min se obtuvo una remoción de 32% hasta una saturación del material en 30 min logrando remover el **40%** de la concentración total de Cu (II).

Con respecto a la prueba preliminar de adsorción para las mezclas de adsorbentes, se encontró una variación en los tiempos de contacto para lograr la máxima remoción de metal: mezcla 1 (75 L-25 CH) se obtuvo un tiempo máximo de 12 min con 18% de remoción, en la mezcla 2 (50 L-50 CH) se determinó un tiempo de contacto de 30 min y una remoción del 15% de la concentración inicial del metal en solución, finalmente en la mezcla 3 (25 L- 75 CH) la adsorción máxima se llevó a cabo en 60 min con un porcentaje de remoción de Cu (II) de 11% (Figura 7).

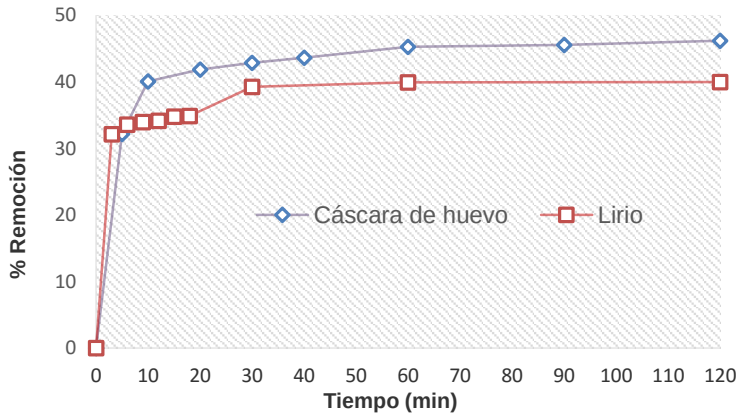


***Figura 6**. Tiempo de contacto para la cáscara de huevo y lirio acuático*

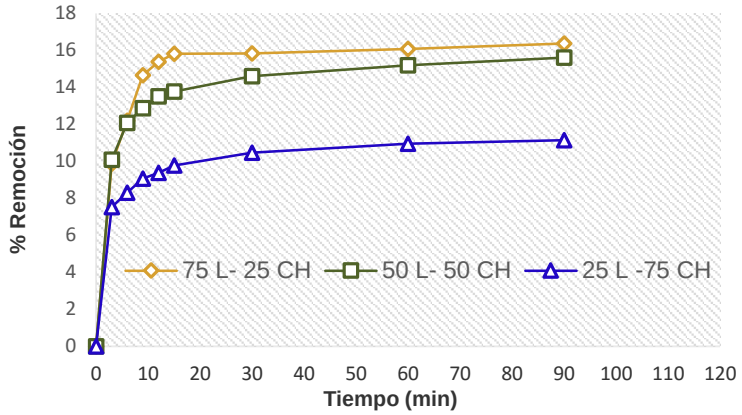


***Figura 7**. Tiempo de contacto para las mezclas de adsorbentes*

pH de trabajo para las mezclas de adsorbentes

Los resultados obtenidos con diferentes valores de pH en las mezclas de adsorbentes, mostraron un comportamiento similar (Figura 8 y Figura 9), para valores de pH bajos (pH= 3.5, 4 y 4.5) los mg de metal por gramo de mezcla de adsorbente fue menor, a medida que aumentaba el pH esta también aumentaba, hasta un pH de 5.5 donde la q (mg/g) disminuyó, por lo que se decidió utilizar un pH=5 para la adsorción de Cu (II) en solución acuosa.

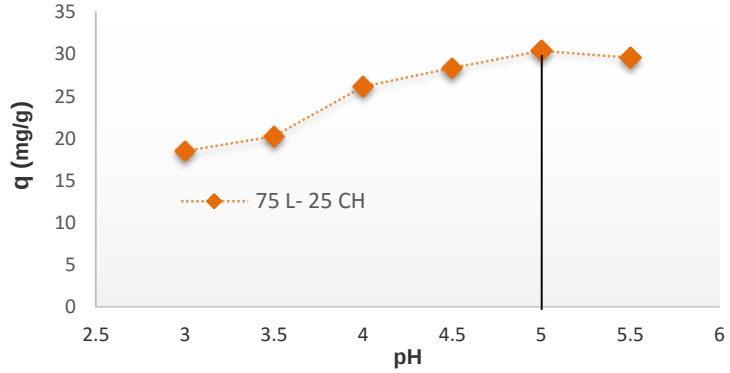


***Figura 8**. Efecto del pH en la mezcla 1*

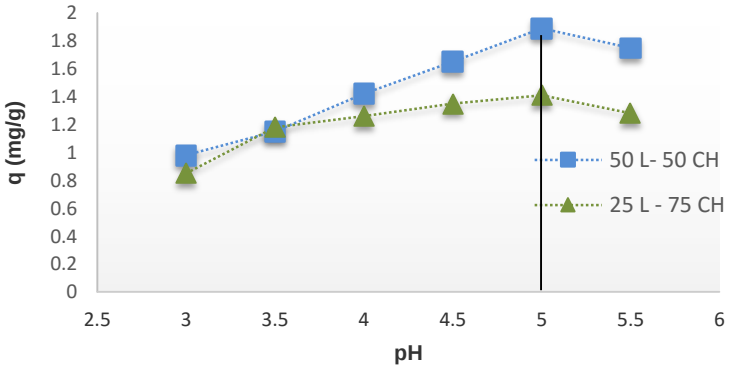


***Figura 9**. Efecto del pH en la mezcla 2 y 3*

Adsorciones experimentales de las mezclas de adsorbentes

Las isotermas experimentales de Cu (II) con las tres mezclas de adsorbentes tuvieron la misma tendencia de los adsorbentes individuales, para la mezcla 1, donde predomina la cantidad de lirio y para la mezcla 2 donde la cantidad de adsorbente es la misma se observó una isoterma tipo II (Figura 10 y Figura 11).

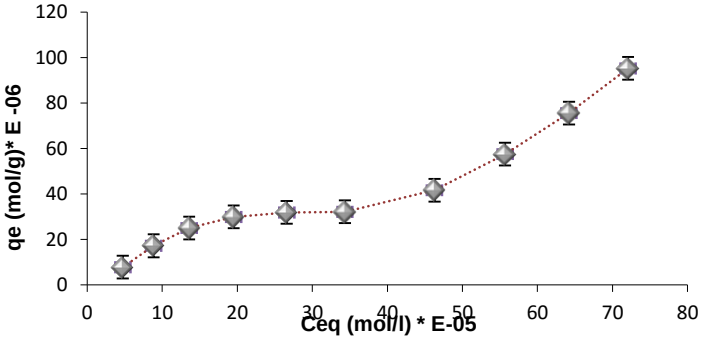


Figura 10. *Isoterma experimental de la Mezcla 1*

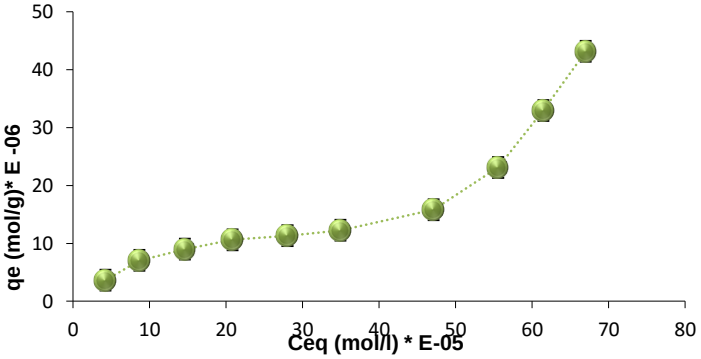


Figura 11. *Isoterma experimental de la Mezcla 2*

En la mezcla 3, con un porcentaje de 75 % de cáscara de huevo, se obtuvo una isoterma tipo IV (Figura 12), lo cual concuerda con las adsorciones realizadas en la cáscara de huevo al 100 % (García *et al*., 2013).

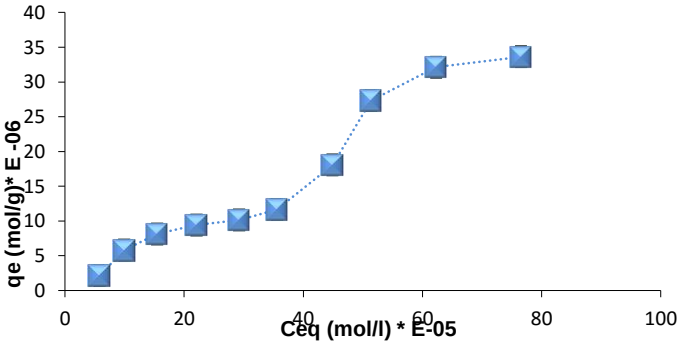


Figura 12. *Isoterma experimental de la Mezcla 3*

Constantes de Langmuir y Freundlich

Comparando las correlaciones de los modelos de Langmuir y Freundlich, se obtuvo que tanto para los adsorbentes individuales como para las mezclas de adsorbentes, el modelo que mejor describe la adsorción fue el de Freundlich (Tabla 4), donde los valores de K_f para los adsorbentes individuales y para las mezclas son pequeños, denotando una afinidad baja de los adsorbentes por el Cu (II), a pesar de que la correlación es baja para el modelo de Langmuir se observó que la q_m disminuye paras las mezclas de adsorbentes, esto se atribuyó a la cantidad de adsorbente que se utilizó en cada mezcla.

Tabla 4*. Área superficial y tamaño de poro de adsorbentes puros y mezclas.*

Adsorbentes	Modelos	Constantes	R^2
Cáscara de huevo	Langmuir	q_m=2.58 K_L=0.177	0.922
	Freundlich	K_f= 0.002 n=1.4	0.975
Lirio acuático	Langmuir	q_m=47.16 K_L=0.047	0.905
	Freundlich	K_f=0.11 n=1.06	0.995
Mezcla 1	Langmuir	q_m=7.36 K_L=0.060	0.870
	Freundlich	K_f=0.035 n=1.04	0.981
Mezcla 2	Langmuir	q_m=3.02 K_L=0.320	0.955
	Freundlich	K_f= 0.008 n=1.2	0.985
Mezcla 3	Langmuir	q_m=2.34 K_L=0.073	0.889
	Freundlich	K_f= 0.015 n=1.1	0.976

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en este trabajo de investigación, se puede concluir que el porcentaje de remoción de Cu (II) en la tres mezclas con diferentes proporciones de adsorbentes (cáscara de huevo y lirio acuático) disminuyeron comparado con el porcentaje de remoción cuando se utilizó solo lirio acuático y cáscara de huevo.

Con respecto al pH, este no presentó ninguna influencia en la mezcla de adsorbentes. Finalmente el proceso adsortivo no sufre modificaciones significativas cuando se realiza la adsorción empleando mezclas de adsorbentes.

REFERENCIAS

Badillo I. M. I. (2000). Efecto de los oxihidróxidos de hierro y carbonatos de calcio en la adsorción de cadmio en suelo del Valle de México. Tesis de Maestría en Ingeniería Ambiental, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F.

Bhattacharya A., Kumar P. (2010). Water hyacinth as a potential biofuel crop. *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry,* 9:112–122.

Cardwell, A. J., Hawker, D. W., Greenway, M. (2002). Metal accumulation in aquatic macrophytes from southeast Queensland, Australia. *Chemospher,* 48: 653-663.

García M. (2013). Remoción de Pb (II) y Cu (II) con una mezcla de bagazo de lirio acuático y cáscara de huevo en un sistema acuoso. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F.

García A. J., Barceló Q. I., García R. M., Dominguez M. E., Salazar P. M., Flores M. J. (2013). Uso de cascara de huevo y lirio acuático *(EICHOORNIA CRASSIPES) para la remoción de Pb (II).* IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, CIDIQ, México, D.F, 1-8.

Garcés, K., Gutiérrez, R., Kohlmann, B., Yeomans, J., Botero, R. (2006). Caracterización del sistema de descontaminación productivo de aguas servidas en la finca pecuaria integrada de la Universidad EARTH: I. Las plantas acuáticas. Tierra Tropical, 2: 129-140.

Girisuta, B., Danon, B., Manurung, R., Janssen, L.P.B.M., Heeres, H.J. (2008). Experimental and kinetic modelling studies on the acid-catalysed hydrolysis of the water hyacinth plant to levulinic acid. *Bioresource Technology,* 99: 8367-8375.

Kalyani, G., Babu G., Vijaya B., Prasanna Y. (2009*).* Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallus domesticus shell powder*. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences,* 4: 62-84.

Mishima, D., Kuniki, M., Sel, K., Soda, S., Ike, M., Fujita, M. (2008). Ethanol production from candidate energy crops: Water hyacinth (Eichhornia crassipes) and water lettuce (Pistia stratiotes L.). *Bioresource Technology,* 99: 2495-2500.

Misihairabgwi J. M., Kasiyamhuru A., Anderson P., Cunningham C. J., Peshkur T. A., NcubeIgnatious (2014). Adsorption of heavy metals by agroforestry waste derived activated carbons applied to aqueous solutions. *Academic Journals,* 14: 1579-1587.

Juárez L. G. N. (2011). Cambios en la composición del lirio acuático (Eichhornia crassipes) debidos a su grado de madurez y a su transformación biotecnológica. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México, D.F.

Oporto, C., Arce O. De Pauw N., Van den Broeck E. (2001). Evaluación del potencial de Lemna minor para la remoción de Cr (VI) de aguas residuales. *Revista Boliviana de Ecología,* 10: 17-27.

Tan L., Zhu D., Zhou Z., Mi W., Ma L. y He W. (2008). Preferring cellulose of Eichhornia crassipes to prepare xanthogenate to other plant materials and its adsorption properties on copper. *Bioresource Technology,* 99: 4460-4466.

Tangboriboon N., Kunanuruksapong R., Sirivat, A. (2012). Meso-porosity and phase transformation of bird eggshells via pyrolysis, *Journal of Ceramic Processing Research,* 13: 413-419.

Remoción de Pb (II) utilizando mezclas de bagazo de lirio acuático (*Eichhornia crassipes*) y cáscara de huevo en un sistema acuoso

García Albortante Julisa[1], Barceló Quintal Dagmar Icela[1], Salazar Peláez Mónica Liliana[1], Solís Correa Hugo Eduardo[1], Hernández Moreno Adolfo[1], López Chuken Ulrico Javier[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Laboratorio de Investigación en Ciencias Ambientales. Av. Pedro e Alba s/n.
San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66400.

julygaal@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 29 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El plomo es un elemento potencialmente tóxico que aumenta cada año su concentración en el medio ambiente debido a actividades antropogénicas. En este estudio se investigó la adsorción de Pb (II) en tres mezclas de adsorbentes: mezcla 1: (75 % L -25 % CH), mezcla 2 (50 % L-50 % CH), mezcla 3 (25 % L-75 % CH) utilizando un sistema por lotes a pH 5 y 25 ° C. Se determinó que la cáscara de huevo contiene $CaCO_3$ y el lirio acuático está conformado por celulosa, lignina y hemicelosa, principalmente. Se encontró que el tiempo de contacto en las tres mezclas de adsorbentes para lograr la remoción de Pb (II), disminuyo: mezcla 1 (6 min), mezcla 2 (12 min) y mezcla 3 (18 min). Las isotermas de adsorción fueron modeladas utilizando los modelos de: Langmuir y Freundlich, en donde el modelo de Freundlich se ajustó a los datos experimentales según el coeficiente de correlación (r^2), lo que indicó una adsorción en multicapas para las tres mezclas de adsorbentes.

Palabras clave: adsorción de Pb(II), lirio acuático (L), cáscara de huevo (CH), pH, Langmuir y Freundlich.

ABSTRACT

Lead is a potentially toxic element that increases every year their concentration in the environment due to anthropogenic activities. In this study the adsorption of Pb (II) was studied in three adsorbent mixtures: 1: (75% -25% CH L), mix 2 (50% 50% L-CH), Mix 3 (25% L 75% CH) using a batch system at pH 5 and 25 °C. It was determined that eggshell contains $CaCO_3$ and water hyacinth is made up of cellulose, lignin and hemicelosa mainly. It was found that the contact time in the three mixtures of adsorbent to achieve the removal of Pb (II), decreased: 1 mixture (6 min), mixture 2 (12 min) and 3 mixture (18 min). The adsorption isotherms were modeled using models: Langmuir and Freundlich, wherein the Freundlich model was fitted to the experimental data according to the correlation coefficient (r^2), indicating adsorption to the three multilayered adsorbent mixtures.

Key words: Pb (II) adsorption, water Lily (L), eggshell (CH), pH, Langmuir and Freundlich.

INTRODUCCIÓN

El plomo es un elemento presente en las aguas residuales industriales. Las principales fuentes de contaminación de este metal son la minería, refinación del petróleo, textiles y galvanoplastia (Sharma *et al*., 2007). Este metal es considerado peligroso porque no puede ser eliminado de los ecosistemas acuáticos por procesos naturales, debido a que no es biodegradable y no existe alguna ruta de metabolización por partes de los seres vivos. El plomo reacciona con biomoléculas afectando al sistema reproductivo, nervioso, gastrointestinal y cardiovascular (Johnson *et al*., 1998). Por lo anterior es necesario optimizar tecnologías para la remoción de este metal, usualmente se utilizan procesos fisicoquímicos como: intercambio iónico, precipitación, reducción electrolítica, bioadsorción, etc. (Matlock *et al*., 2002, Beauchesne *et al*., 2005). La bioadsorción es un procedimiento alternativo y competitivo, debido a su simplicidad de diseño, bajo costo y alta eficiencia de remoción (Rosskopfová *et al*., 2012). La *Eichhornia crassipes* es una planta macrófita de la familia de las pontederiaceae, conocida como Lirio Acuático, Jacinto de Agua ó Buchón de Agua (García, 2013). Está constituida por un tejido de polisacáridos estructurales como celulosa y hemicelulosa, además de lignina. La *E. crassipes* es considerada una maleza acuática que aparece en lagunas, ríos y embalses en todo el mundo. Sin embargo, la *E. crassipes* ha sido utilizada para la remoción de Zn, Fe y Mn (Garcés *et al*., 2006). García (2013) reportó el uso de esta planta para la remoción de Pb (II) con un porcentaje de remoción del 68 % en 20 min. En cuanto a la cáscara de huevo es un residuo que se produce en grandes cantidades por diversos sectores de la industria alimenticia, este sólido posee una estructura porosa, debida al $CaCO_3$ y a la proteína ácido mucopolisacárido (grupos de carboxilos, aminas y sulfatos) que pueden envolver a los iones de los metales (Kalyani *et al*., 2009, García *et al*., 2010). Es por ello que el objetivo de este estudio fue: utilizar lirio acuático y cáscara de huevo en tres mezclas, con diferentes proporciones de adsorbentes en base seca para la remoción de Pb (II) con diferentes concentraciones de metal, para determinar si existe alguna variación en el porcentaje de remoción y el proceso adsortivo, empleando los modelos de Langmuir y Freundlich.

METODOLOGÍA

Caracterización de los adsorbentes

La cáscara de huevo y raíces-tallo de lirio acuático, se lavaron y secaron a 60 °C durante 48 h, en una estufa MAPSA HDP-433, posteriormente se molieron y tamizaron con una malla Tipo Tyler No 325 (< 0.044 mm), respectivamente. Posteriormente, se caracterizaron con diversas técnicas, entre ellas: Difracción de rayos X (DRX) (técnica de polvos), Fluorescencia de rayos X (RX), Microscopia electrónica de barrido (MEB), Área superficial (BET) y Metales totales (A.A).

Tiempo de contacto para las mezclas de adsorbentes

El tiempo de contacto se determinó para cada mezcla de adsorbentes: mezcla 1 (75 L-25 CH), mezcla 2: (50 L-50 CH) y mezcla 3 (25 L-75 CH), en cada mezcla de sólidos se realizó una prueba de adsorción preliminar considerando 120 min a una temperatura constante de 25 °C y pH=5. (García, 2013; García *et al*., 2013).

Adsorción por lotes

Con el tiempo de contacto constante para cada mezcla de adsorbentes, se realizó un sistema por lotes para la adsorción de Pb (II). Con 10 ml de Pb $(NO_3)_2$ de diferentes concentraciones con 0.5 g de las mezclas de adsorbentes 1, 2 y 3, respectivamente. Las suspensiones se agitaron a 200 rpm en un baño Julabo. La concentración remanente de Pb (II) después del tiempo de contacto con el sólido fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica (flama) en un equipo Thermo elemental SOLAAR M6. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la cáscara de huevo

En la caracterización de la cáscara de huevo, se determinó que la composición de este sólido es principalmente $CaCO_3$, donde se observó un pico asociado a la estructura cristalina del carbonato con un ángulo (2Θ =29.46°) (Figura 1) (Badillo, 2000), esto concuerda con una análisis elemental realizado por Tangboriboon, (2012), donde el 96.23 % corresponde al CaCO3 y el resto a otros compuestos inorgánicos (Na_2O, MgO, SiO_2, K_20).

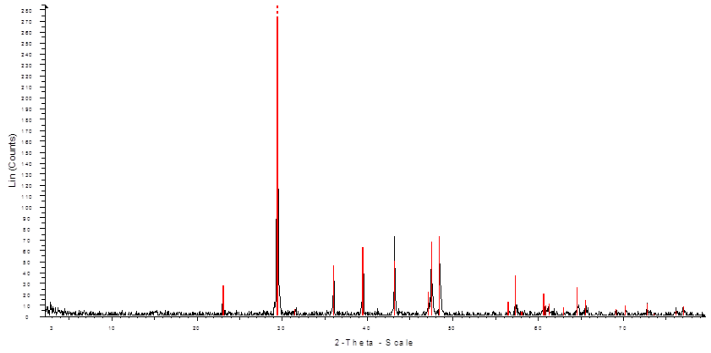


Figura 1. *Difracción de rayos X de la cáscara de* huevo (Badillo, 2000, García, 2013)

En el estudio de Microscopía electrónica de Barrido (Figura 2) (Badillo, 2000, Kalyani *et al.,* 2009) se observan fibras o agujas entrecruzadas que posiblemente corresponden a la materia orgánica, además de cúmulos blancos asociados a los grupos funcionales que conforman a la proteína (aminas, sulfatos y carboxilos) que pueden ser los responsables de la adsorción de los metales, en este caso para el ion Pb (II).

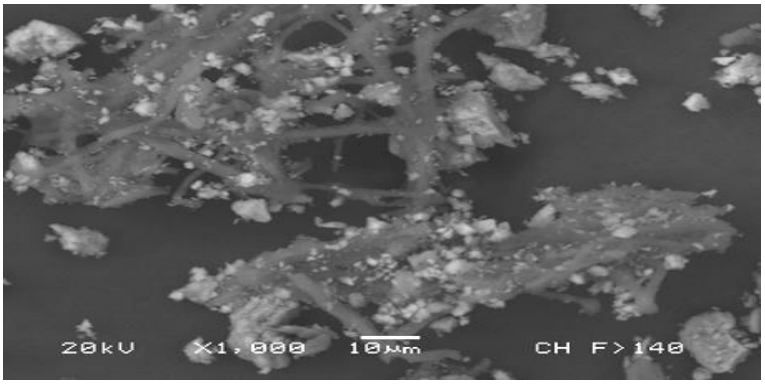


Figura 2. *Cáscara de huevo por microscopía electrónica de barrido (MEB)*

En cuento a los resultados de los espectros infrarrojos antes y después de la adsorción, se observaron tres bandas: 712 cm-1, 875.08 cm -1 y 1423.55 cm-1, las cuales se encuentran asociadas a la vibración del grupo carbonato (Figura 3).

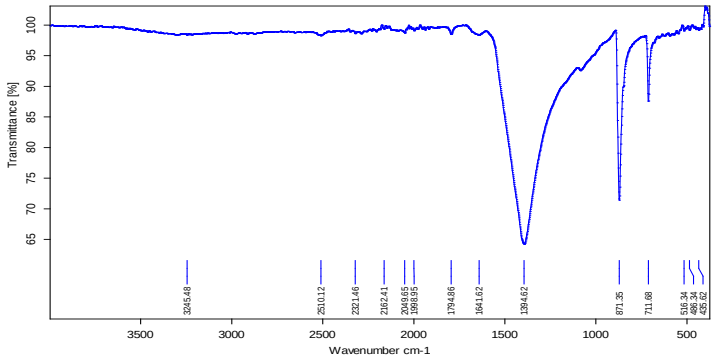


***Figura 3**. Espectro IR de la cáscara de huevo antes y después de la adsorción*

La concentración de Pb determinada por absorción atómica en flama fue de 0.008 mg/g, la cual se consideró para el cálculo de las concentraciones en equilibrio.

Caracterización del lirio acuático

La composición química del lirio acuático se consultó en diversos artículos publicados y se comparó con los resultados obtenidos por Juárez (2011) (Tabla 1), donde la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina forman parte de la composición del lirio acuático.

***Tabla 1.** (%) Composición promedio del lirio acuático*

Referencia	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina
Girisuta, *et al*., 2008	46	-----	27
Tan, *et al*., 2008	27	27	11
Bhattacharya, *et al*., 2010	25	35	10
Juarez, 2011	34	49	24

En el espectro IR realizado para el lirio acuático se observaron diferentes grupos funcionales, que se atribuyen a los enlaces de la celulosa, lignina y hemicelulosa que como se mencionó anteriormente forman parte de la estructura química (Tabla 2).

***Tabla 2.** Bandas del espectro IR*

Número de onda (cm^{-1})	Enlace	Compuesto
1060	C-O	Celulosa
896	C-H	
1512	C-C	Lignina
3400	-OH	
2900	-CH	
1737	C=O	Hemi-celulosa

La concentración de plomo total determinada en el lirio acuático (1.8 mg/g) resultó ser mayor comparada con la cáscara de huevo.

Caracterización de las mezclas de adsorbentes

Mediante el análisis BET se obtuvieron las isotermas de adsorción-desorción de N_2 en la cáscara de huevo, lirio acuático y mezclas de adsorbentes, donde las áreas superficiales determinadas para los adsorbentes individuales mostraron un valor menor comparado con las áreas superficiales de las mezclas (Tabla 3), en cuanto al diámetro de poro no se observa alguna diferencia significativa, los valores tanto de los adsorbentes individuales y en las mezclas, se encuentran dentro de la clasificación de materiales mesoporosos.

***Tabla 3**. Área superficial y tamaño de poro de adsorbentes puros y mezclas.*

Adsorbente	Área superficial (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)
Cáscara de huevo	2.0616	29.37
Lirio acuático	2.9053	37.23
Mezcla 1:75 L- 25 CH	4.7438	28.08
Mezcla 2:50 L - CH	3.9743	31.28
Mezcla 3:25 L-75 CH	4.4224	26.949

Tiempo de contacto para los adsorbentes puros y mezclados para la remoción de Pb (II)

De acuerdo a la Figura 4 se puede apreciar que el tiempo de contacto para el lirio acuático fue de 20 min, donde su porcentaje de remoción sin cambios significativos fue de 68 %, en cuanto a la cáscara de huevo, el porcentaje de remoción obtenido para Pb (II) fue menor (49 %) en un tiempo de remoción igual a 40 min, esto se puede atribuir a que el área superficial que presentó el lirio acuático es mayor que la de la cáscara de huevo (Tabla 3).

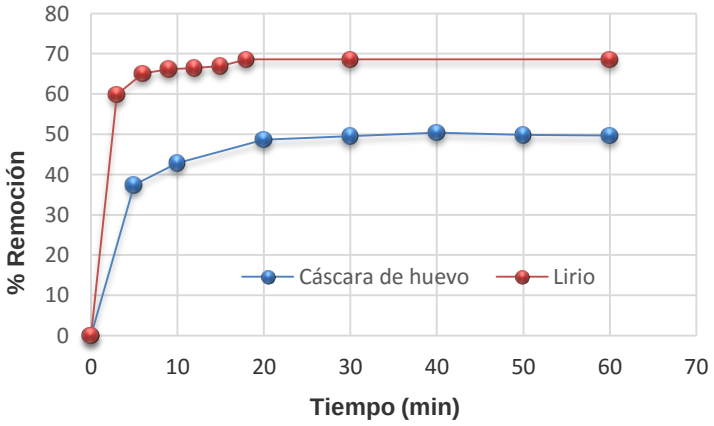


***Figura 4**. Tiempo de contacto para la cáscara de huevo y lirio acuático para la remoción de Pb (II.)*

Para las mezclas de adsorbentes resultó que la mezcla 1 (75 L-25 CH) (Figura 5) alcanzó el equilibrio en un tiempo de contacto menor (6 min) con un porcentaje de remoción de 40 %, en la mezcla 2 (50 L-50 CH) (Figura 6) se observó un tiempo de contacto de 12 min y un porcentaje de remoción de 48 %, finalmente en la mezcla 3 (25 L- 75 CH) la adsorción se lleva a cabo en 18 min con un porcentaje de remoción de Pb (II) de 40 %.

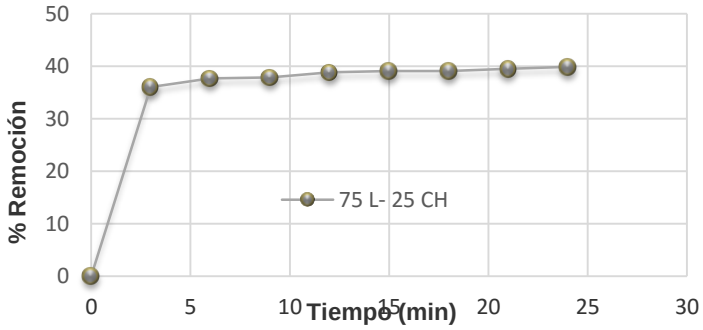


***Figura 5**. Tiempo de contacto para la mezcla 1*

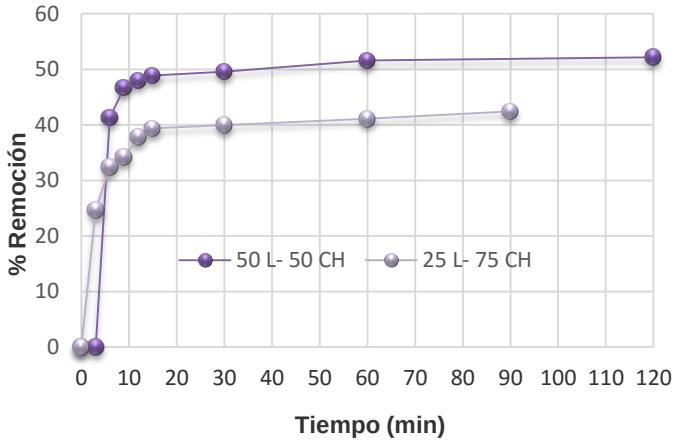


***Figura 6**. Tiempo de contacto para las mezcla 2 y 3.*

Adsorciones experimentales de las mezclas de adsorbentes

En la Figura 7 se muestra la isoterma experimental con 75% de lirio acuático y 25% de cáscara de huevo donde se observó una tendencia de isoterma tipo II, semejante al reportado por García (2013) donde se utilizó solo lirio acuático.

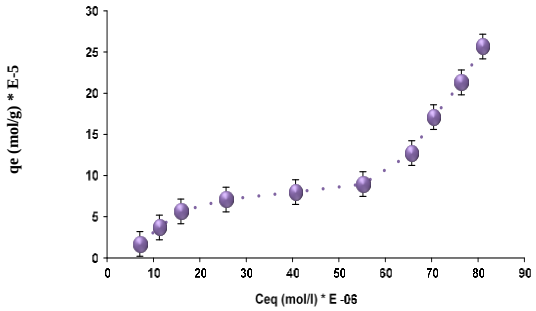


***Figura 7.** Isoterma experimental de la Mezcla 1*

Con respecto a la mezcla 2, compuesta por 50% de lirio acuático y 50% de cáscara de huevo, se encontró una tendencia a una isoterma tipo IV, definida como un proceso en multicapas (Figura 8).

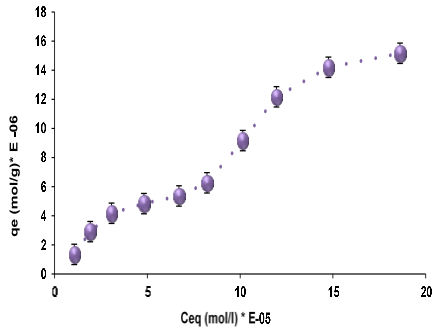


Figura 8. *Isoterma experimental de la Mezcla 2*

En la mezcla 3, con un porcentaje de 75% de cáscara de huevo y 25% de lirio acuático, se obtuvo una isoterma tipo IV (Figura 9), lo cual concuerda con las investigaciones realizadas cuando solo se utiliza cáscara de huevo (García *et al*., 2013).

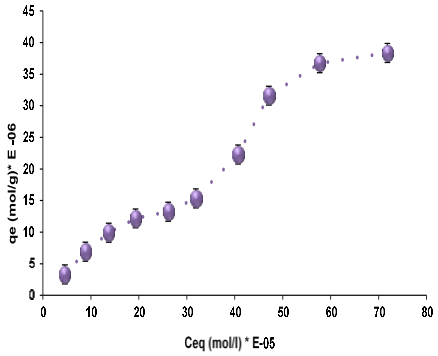


Figura 9. *Isoterma experimental de la Mezcla 3*

Utilizando el modelo de Langmuir para las tres mezclas anteriores (Figura 10, 11 y 12) se observó que las correlaciones presentaron valores entre 0.9555 y 0.9883 (Tabla 3), pero sin embargo los datos experimentales no siguen una tendencia de monocapa por lo que se esperaría que el modelo de Freundlich fuera el modelo indicado para explicar el proceso adsortivo.

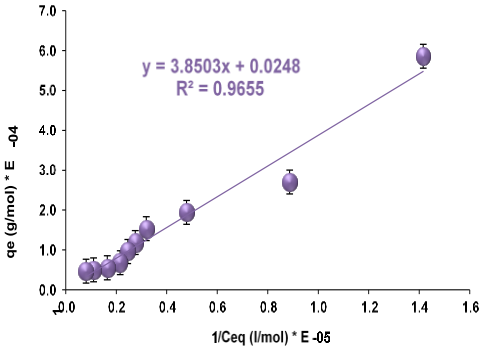


Figura 10. *Isoterma de Langmuir de la Mezcla 1*

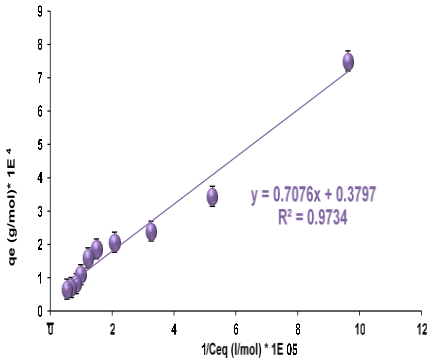


Figura 11. *Isoterma de Langmuir de la Mezcla 2*

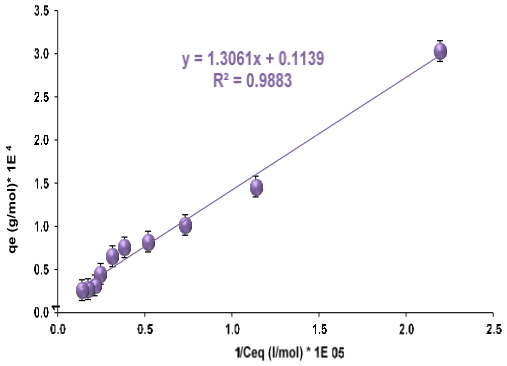


Figura 12. *Isoterma de Langmuir de la Mezcla 3*

En la tabla 4 se muestran los valores de la q max y se reafirmó que cuando se utilizó 100 % de lirio acuático se logra una mayor remoción de Pb (II) (q_{max}= 4.83 mg/g) (68%), sin embargo ya se mencionó que la mezcla 1 logró un porcentaje de remoción de Pb (II) menor (40%) pero los resultados de qmax denotan lo contrario, esto se atribuye a el modelo de Langmuir no es el indicado para describir esta adsorción.

***Tabla 4**. Constantes de Langmuir*

Adsorbentes	K_L	q_{max} (mg/g)	R^2
Cáscara de huevo	0.704	1.54	0.930
Lirio acuático	0.954	4.83	0.946
Mezcla 1:	0.006	40.32	0.965
Mezcla 2:	0.536	2.63	0.973
Mezcla 3:	0.087	8.77	0.988

En las figuras 13, 14 y 15, se encuentra el modelo de Freundlich aplicado a los datos experimentales, donde la mayoría se ajustan al modelo lineal, los valores de las correlaciones lineales se encuentra entre 0.9928 y 0.9961.

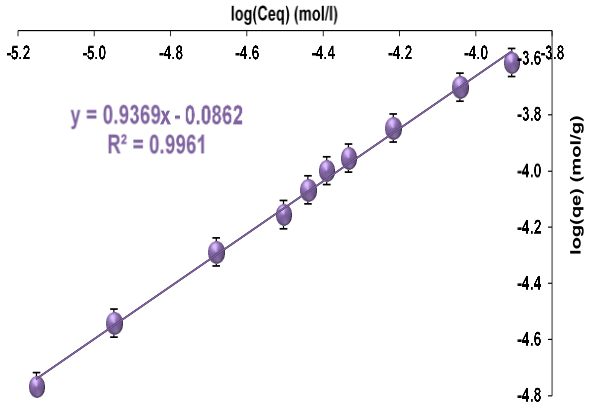


***Figura 13.** Isoterma de Freundlich de la Mezcla 1*

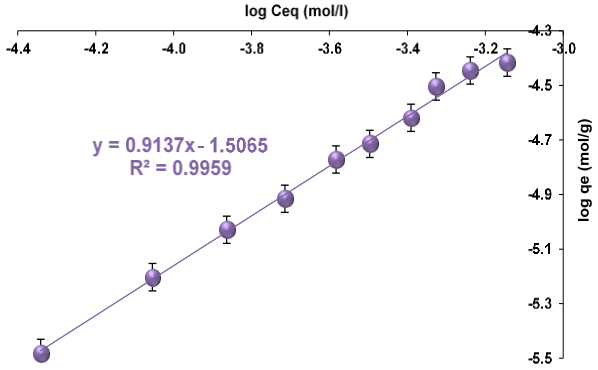


***Figura 14.** Isoterma de Freundlich de la Mezcla 2*

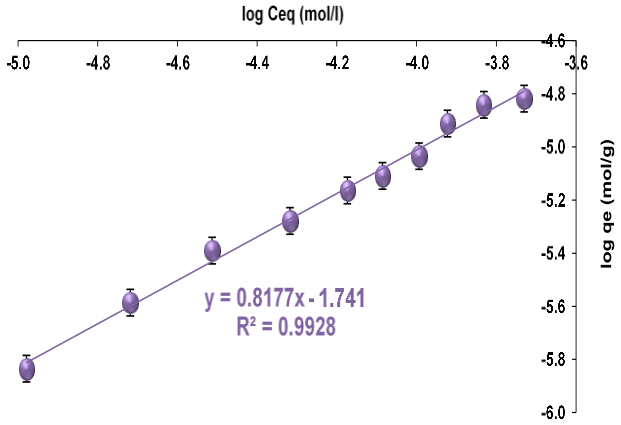


Figura 15. *Isoterma de Freundlich de la Mezcla 3*

Los valores de n en el modelo de Freundlich (Tabla 5) tanto en los adsorbentes individuales y las mezclas fueron mayores a 1, donde posiblemente se trate de una adsorción sencilla entre los materiales adsorbentes y el Pb (II) en solución acuosa.

Tabla 5*. Constantes de Freundlich.*

Adsorbentes	K_F	1/n	n	R^2
Cáscara de huevo	0.005	0.741	1.3	0.996
Lirio acuático	0.069	0.507	1.9	0.952
Mezcla 1	1.219	0.936	1.1	0.996
Mezcla 2	55.08	0.817	1.2	0.992
Mezcla 3:	32.09	0.913	1.1	0.995

CONCLUSIONES

Considerando los resultados anteriores se puede concluir que las mezclas de adsorbentes (lirio acuático y cáscara de huevo) tienen influencia en el porcentaje de remoción de Pb (II), donde se determinó que es recomendable utilizar los adsorbentes sin mezclar, ya que su porcentaje de remoción es más alto, más sin embargo si queremos realizar la remoción del metal en menor tiempo, se sugiere utilizar la mezcla 1 (75 % de Lirio acuático y 25 % cáscara de huevo). Considerando los modelos utilizados para explicar si existió alguna modificación en el proceso de adsorción, el de Freundlich, resultó ser el más indicando, donde no se obtuvo cambios significativos en el proceso adsortivo entre los adsorbentes individuales y las mezclas, se presentó en ambos casos una adsorción posiblemente no compleja en multicapas. Se sugiere utilizar otros modelos que consideren la mezcla de adsorbentes.

REFERENCIAS

Beauchesne, I., Meunier, N., Drogui, P., Hausler, R., Mercier, G. and Blais, J. F. (2005). Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator. *Journal of Hazardous Materials*, 5: 201-211.

García, M. (2013). *Remoción de Pb (II) y Cu (II) con una mezcla de bagazo de lirio acuático y cáscara de huevo en un sistema acuoso*. Tesis de licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F.

García A. J., Barceló Q. I., Solis C. H., López G. E. (2010). *Uso del residuo cascara de huevo como adsorbnte de Cd (II).* XXXII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y ambiental, AIDIS, Punta Cana, 1-8.

García A. J., Barceló Q. I., García R. M., Dominguez M. E., Salazar P. M., Flores M. J. (2013). *Uso de cascara de huevo y lirio acuático (EICHOORNIA CRASSIPES) para la remoción de Pb (II).* IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, CIDIQ, México, D.F, 1-8.

Garcés, K., Gutiérrez, R., Kohlmann, B., Yeomans, J., Botero, R. (2006). Caracterización del sistema de descontaminación productivo de aguas servidas en la finca pecuaria integrada de la Universidad EARTH: I. Las plantas acuáticas. *Tierra Tropical*, 2: 129-140.

Matlock, M. M., Howerton, B. S. and Atwood, D. A. (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Research*, 36: 4757-4764.

Kalyani, G., Babu G., Vijaya B., Prasanna Y. (2009). Equilibrium and kinetic studies on biosorption of zinc onto gallus domesticus shell powder. ARPN. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 4:164-170.

Sharma, K. P., Sharma, S., Sharma, S., Singh, P. K., Kumar, S., Grover, R. and Sharma, P. K. (2007). A comparative study on characterization of textile wastewaters (untreated and treated) toxicity by chemical and biological tests. *Chemosphere,* 69: 48-54.

Rosskopfová O., Galambons M., Ometákova J., Caplovicová M., Rajec P. (2012). Study of sorption processes of cooper on synthetic hydroxyapatite. *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 3: 641-647**.**

Tangboriboon, N., Kunanuruksapong, R., Sirivat, A. (2012). Meso-porosity and phase transformation of bird eggshells via pyrolysis. *Journal of Ceramic Processing Research,* 4: 413-419.

Evaluación del efecto fungicida de una especie vegetal tradicional de la sierra nororiental del Estado de Puebla

López Olivares Guadalupe, Cruz Ortega Norma Judith, Vargas Anaya Elizabeth, Meléndez Balbuena Lidia, Castro Lino Alejandra, Sosa Rivadeneyra Martha

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Inorgánica. Avenida San Claudio y 18 Sur Col. San Manuel, Puebla, Pue., México, CP 72570.

guadamax@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 16 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las micosis superficiales provocadas por dermatofitos son de alta incidencia en la actualidad. En este trabajo se evalúa el efecto fungicida de una especie vegetal que crece de manera silvestre en la sierra nororiental del Estado de Puebla, la extracción de sus componentes se realizó por dos vías, una por Soxhlet y otra por maceración, con diferentes solventes para su posterior aplicación en dos protocolos experimentales: ***in vitro*** frente a ***Tricophyton rubrum*** y ***Candida albicans in situ*** en personas con onicomicosis y tiña pedís, encontrándose que el efecto fungicida se presenta ***in vitro*** en el extracto con etanol disminuyendo el crecimiento de ambas cepas con respecto al controle ***in situ*** disminuyendo el grado de afección por la micosis al paciente, así como las molestias referidas por el mismo. Así mismo, se desarrollan dos formas farmacéuticas para aplicar el extracto de la planta en personas afectadas con este tipo de micosis, una en spray y otra en talco.

Palabras clave: dermatofitos, extracción, fungicida, formas farmacéuticas.

ABSTRACT

Superficial mycoses caused by dermatophytes are currently high incidence.In this work the fungicidal effect of a plant species that grows wild in the northeastern mountains of Puebla, evaluates its components extraction was performed by two-way one by Soxleth and another by maceration with different solvents for subsequent application in two experimental protocols: *in vitro* against *Trichophyton rubrum*and *Candida albicans,* and *in situ* in patients with onychomycosis and skin tinea. We finding that the fungicidal effect occurs *in vitro* in ethanol extract resulting in slowing the growth of both strains with respect to control, and *in situ* by lowering the level of infection by fungal infection to the patient, as well as discomfort referred by the same. Finally, two pharmaceutical forms weredeveloped to apply the plant extract in individuals affected with mycosis such a spray and a talc.

Key words: dermatophytes, extraction, fungicidal, pharmaceutical forms.

INTRODUCCIÓN

Las dermatofitosis o tiñas (tinea) son micosis superficiales causadas por un grupo de hongos queratinofílicos estrechamente relacionados, denominados dermatofitos. La dermatofitosis es una infección usualmente contagiosa superficial de la epidermis queratinizada y de anexos queratinizados (pelos y uñas). Usualmente se afectan a las uñas, ingles, planta y espacios interdigitales de pies (pie de atleta), cuero cabelludo y cualquier zona de piel lampiña en cualquier localización anatómica. Producen cuadros clínicos muy variados, desde síntomas leves hasta lesiones inflamatorias intensas (Manzano-Gayoso, 2014).

Los dermatofitos se dividen en tres géneros que se distinguen por las características morfológicas de sus macroconidios: *Trichophyton, Microsporum y Epidermophyton*. El género *Trichophyton* tiene macroconidios alargados cuya porción distal es redondeada, de pared delgada y lisa, miden de 8 a 50 µm, el número de septos va de 4 a 6. En la actualidad se consideran 40 las especies causantes de enfermedad, de las cuales cinco son las más frecuentes: *T. rubrum, T. mentagrophytes, T. tonsurans, M. canis, E. floccosum. El* dermatofito que causa el 80-90% de esta micosis es *T. rubrum* (Manzano-Gayoso, 2014).

Formas clínicas

Es tradicional clasificar a las dermatofitosis de acuerdo a la parte del cuerpo que afectan:
1) Dermatofitosis de la piel cabelluda (tiña capitis)
2) Dermatofitosis del cuerpo (tiña corporis)
3) Dermatofitosis de la ingle (tiña cruris)
4) Dermatofitosis de los pies (tiña pedis)
5) Dermatofitosis de las uñas (tiña unguis)

Principales síntomas: comezón, ardor, rubefacción (enrojecimientos dérmicos), descamaciones, agrietamiento e incluso olores desagradables, todos estos síntomas pueden estar presentes sólo algunos de ellos (Treviño, 2013).

Cándida es un hongo levaduriforme que comúnmente infecta la piel. Es bastante común y puede comprometer casi cualquier área de la piel en el cuerpo. Casi siempre se presenta en áreas húmedas, calientes y con pliegues como las axilas y la ingle. Una candidiasis puede causar picazón intensa. Los síntomas pueden abarcar erupción cutánea roja que crece, erupción en los pliegues de la piel, los genitales, el tronco, los glúteos, bajo las mamas u otras áreas de piel, engrosamiento de las uñas y pigmentación amarilla o gris. Se puede hacer uso de ungüentos o cremas antimicóticas cutáneas para tratar una candidiasis de la piel, la boca o la vagina. Los medicamentos antimicóticos tomados por vía oral pueden ser necesarios para las candidiasis serias que comprometen la boca, la garganta o la vagina (Bonifaz, 2014).

El objetivo de este trabajo es evaluar el efecto fungicida de una especie vegetal silvestre procedente de la Sierra Nororiental del Estado de Puebla, en la inhibición del crecimiento de dos de los principales agentes etiológicos causantes de tiña pedís y onicomicosis en la población, así como el desarrollo de formas farmacéuticas que permitan su aplicación con mayor facilidad sin que se vean afectadas las propiedades del extracto (Treviño, 2013).

Algunas especies vegetales han sido utilizadas desde la antigüedad en beneficio a la salud humana, animal o con fines agrícolas debido a los principios activos que poseen, que son sustancias elaboradas por las propias plantas como mecanismos de autoprotección; entre las prácticas más comunes se encuentran el uso de las flores del piretro, el ajo (utilizado desde tiempo inmemorial por los indígenas de Sudamérica) en el que encontramos principios activos como los sulfuros y derivados azufrados, sustancias similares las hay también en las cebollas y en las capuchinas; la cola de caballo que es un

fungicida de carácter preventivo, aunque también es insectífuga, sus principios activos son alcaloides y sílice principalmente y han hecho de esta planta una de las más conocidas y usadas por todos los jardineros y horticultores. Sin embargo, existen una gran variedad de especies que aún no han sido estudiadas y que son utilizadas en si hábitat natural por los habitantes de las comunidades aledañas.

La especie vegetal cuyo efecto fungicida se evalúa en este trabajo es endémica de la Sierra Nororiental del Estado de Puebla y utilizada de manera artesanal por los habitantes de la comunidad para el tratamiento de tiña pedís y onicomicosis, afecciones comunes en esta parte del Estado debido a las condiciones climáticas propias del mismo en cuanto a temperatura y humedad elevadas; siendo obtenido el extracto por maceración manual y aplicándolo a través de compresas en el sitio anatómico afectado.

El tratamiento con esta especie vegetal ha resultado efectivo de acuerdo al testimonio de las personas que lo han utilizado, sin embargo, se desconocen los componentes activos de la misma, así como su efectividad contra sepas específicas de microrganismos ya que aún no ha sido estudiada ni reportada.

METODOLOGÍA

Se trabajó con una especie vegetal silvestre procedente de la Sierra Nororiental del Estado de Puebla. La extracción de sus componentes se realizó por dos vías, una en equipo Soxhlet con 4 ciclos por hora durante 6 horas y otra por maceración manual, ambas en dos diferentes solventes: agua y etanol, utilizando un volumen de 150 mL de cada uno.

Los extractos obtenidos se aplicaron en dos protocolos experimentales:

Pruebas In vitro. Se adicionaron cada uno de los extractos de la planta que se obtuvieron previamente en cantidades de 1 y 2 mL en diferentes placas con medio de cultivo agar papa dextrosa, para su posterior esterilización por calor húmedo a 15 lb y 120 °C durante 15 minutos. Se inoculó este medio con cultivos puros de *Trichophytonrubrum*y *Candidaalbicans*en placas separadas, el hongo filamentoso se sembró por deposición directa en el medio de cultivo con asa micológica y se incubó a temperatura ambiente durante 7 días para observar el crecimiento alcanzado por dicho microorganismo; mientras que la levadura se sembró por estría cruzada con asa microbiológica y se incubó a 37 °C, observando el posible crecimiento a las 24 y 36 horas. Al mismo tiempo se incubaron placas control que consistieron en la inoculación de los microorganismos de la misma manera que las placas experimentales pero en medio sin extracto.

Pruebas *in situ. El* extracto etanólico obtenido se proporcionó a 14 personas voluntarias y con su previo consentimiento informado acerca del experimento, que presentaban onicomicosis y tiña pedís, quienes lo aplicaron de manera directa sobre la zona afectada previamente aseada y quitando el exceso de agua. El procedimiento se repitió diariamente durante 15 días.

Se desarrollan dos formas farmaceúticas a partir del extracto de la planta con el fin de facilitar su aplicación sin que se vean afectadas sus propiedades:

Spray: consistente en el acondicionamiento del extracto etanólico en un dispositivo aspersor en presentación de 50 mL.

Talco: se preparó adicionando el extracto etanólico en una mezcla de calcita y bentonita con los excipientes adecuados para obtener un talco de presentación comercial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La especie vegetal silvestre estudiada se muestra en la Figura 1, mientras que la obtención de los extractos con sus respectivos solventes se muestran en la Figura 2.



Figura 1. *Especie vegetal silvestre estudiada*

En las pruebas *in vitro* se encontró que las placas que contenían extracto etanólico obtenido a través del equipo Soxhlet fueron en las que se presentó el menor crecimiento microbiano en ambas cepas inoculadas, con respecto a su respectivo control (Figura 3), posiblemente se debió a un efecto sinérgico entre los compuestos activos de la planta y el efecto sanitizante propio del etanol, aunado a que es posible que los componentes vegetales con efecto fungicida sean de naturaleza mayormente lipofílica conteniendo cadenas carbonadas largas y de baja afinidad a sustancias polares como el agua, por lo que se extrajeron en mayor cantidad en etanol con respecto del extracto que se obtuvo en agua.

En una siguiente fase del trabajo se pretende la identificación de dichos compuestos con actividad fungicida a través de diferentes técnicas de separación cromatográfica y posterior identificación espectrofotométrica utilizando conjuntamente espectroscopía de infrarrojo, resonancia magnética nuclear y espectrometría de masas.

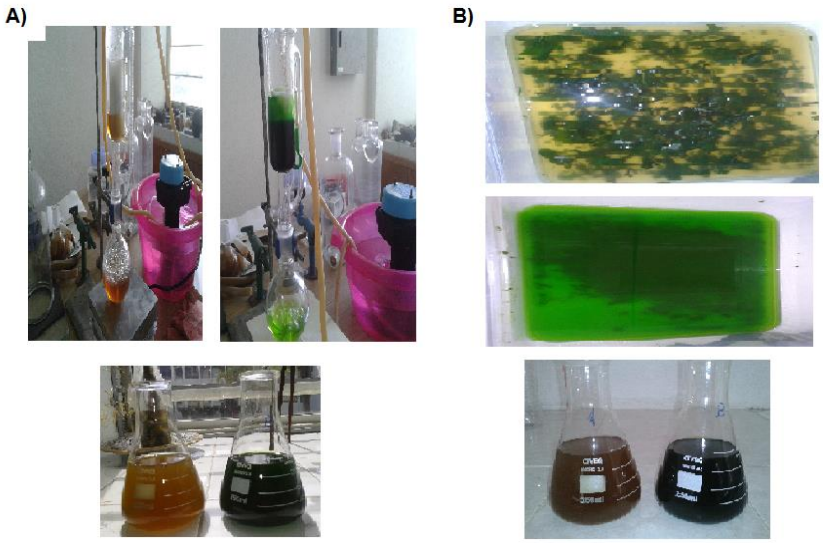


Figura 2. *Obtención de los extractos de la planta estudiada. A) Extracción por Soxhlet, a la izquierda el extracto en agua y a la derecha el extracto en etanol. B) Extracción por maceración, parte superior el extracto en agua, parte inferior el extracto en etanol*.

La aplicación del extracto en los pacientes voluntarios resultó en la disminución del grado de afección por la micosis y las molestias asociadas referidas por los mismos tales como comezón, oscurecimiento de uña, descamación en los espacios interdigitales, ardor y mal olor; presentando cambios visuales desde los primeros 8 días de aplicación (Figura 4.), con lo que se comprueba el efecto fungicida de la planta en estudio en las pruebas *in situ*.

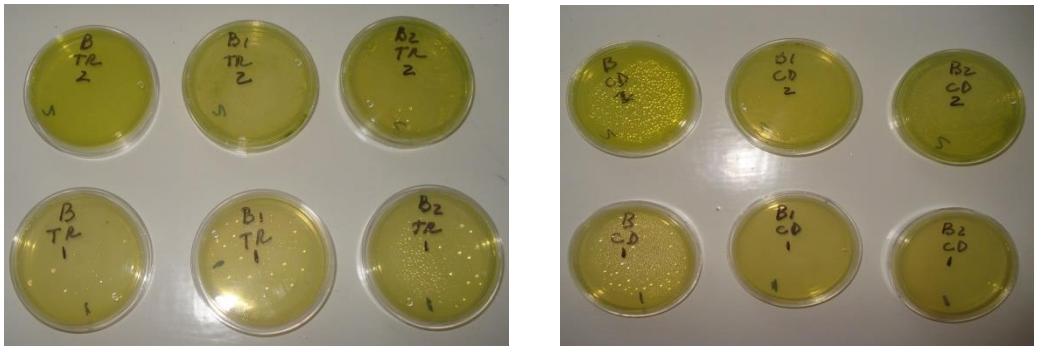


Figura3. Pruebas *in vitro* de la planta de estudio. A la izquierda placas inoculadas con *Trichophyton rubrum*; a la derecha placas inoculadas con *Candida albicans.*



Figura 4. *Pruebas in situ de la planta estudiada.* A la izquierda paciente antes de la aplicación del extracto; a la derecha paciente después de 15 días de la aplicación del extracto.

Finalmente, se desarrollaron dos formas farmaceúticas: spray y talco (Figura 5) seleccionadas debido a su fácil aplicación y a que el procedimientopara su elaboración no somete al extracto a condiciones extremas de temperatura o interacciones químicas que pudieran afectar la actividad de los componentes activos presentes.



Figura 5. *Forma farmacéutica desarrollada: talco.*

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto fungicida antidermatofítico de una especie vegetal silvestre procedente de la Sierra Nororiental del Estado de Puebla, encontrándose que el extracto obtenido de la misma en etanol es efectivo contra *Tricophyton rubrum* y *Candida albicans*, principales agentes etiológicos de tiña pedís y onicomicosis.Se comprobó también que la planta es efectiva en el tratamiento de estos padecimientos en personas que lo presentan, por lo que se desarrollaron formas farmaceúticas adecuadas para mayor facilidad de aplicación conservando las propiedades del extracto.

REFERENCIAS

Bernat Vanaclocha. Fitoterapia Vademecúm de prescripción. Editorial Masson 2006 reimpresión tercera edición.

Bonifaz E. (2014) *DERMATOFOTOSIS. INFECCIONES por HONGOS.* Micología médica0372, 35 pp. Laboratorio de Micología Médica. BUAP. Recuperado el 03 de Marzo del 2014 de http://www.tnrelaciones.com/cm/preguntas_y_respuestas/content/171/496/es/enfermedad-dermatofitosis.html

Manzano-Gayosso Patricia. (2014).*DERMATOFITOSIS.* Micología médica0234, 30 pp. Departamento de Microbiología y Parasitología, Facultad de Medicina, UNAM. Recuperado el 12 Febrero del 014, de http://www.facmed.unam.mx/deptos/microbiologia/micologia/dermatofitosis.html

Treviño P. (2013)CANDIDIASIS CUTÁNEA.Micología médica0135, 42 pp. Laboratorio de Investigaciones micológicas. BUAP. Recuperado el 21 de Diciembre del 2013 de http://www.nlm.nih.gov/medlineplus/spanish/ency/article/000880.htm

Desulfuración oxidativa de dibenzotiofeno presente en diésel con catalizadores VO_x/MCM-41

González García Julio, Wang Jin An, Chen Lifang, Manríquez Ramírez María Elena

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, Col. Zacatenco, Av. Politécnico s/n, México, D.F., CP 07738.

jgon88@hotmail.com

Fecha de aceptación: 21 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Una serie de catalizadores de V_2O_5 soportado en MCM-41 se sintetizaron variando la fase activa de 5, 10, 15, 20 y 25% peso, mediante el método de impregnación incipiente. Los catalizadores se caracterizaron con difracción de rayos X (XRD), isotermas de adsorción-desorción de N_2, espectroscopía Raman y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Los catalizadores se evaluaron en un sistema bifásico para la reacción de desulfuración oxidativa en diésel (ODS), usando n-hexadecano como modelo de diésel con 300 ppm de dibenzotiofeno y acetonitrilo como agente de extracción con una relación de n-hexadecano/acetonitrilo = 1:1. La reacción se llevó a cabo a presión atmosférica por 60 minutos a diferentes temperaturas 40, 60 y 80 °C, usando H_2O_2 como agente oxidante. Los resultados experimentales muestran que hasta un 99.9% de DBT puede removerse en condiciones óptimas (60 °C, 60 min de reacción, 1.5 mL de H_2O_2, 2g/L de catalizador y pH = 6).

Palabras clave: MCM-41, óxido de vanadio, DBT, oxidación.

ABSTRACT

A series of supported V_2O_5 catalysts on MCM-41 was synthesized by varying the active phase of 5, 10, 15, 20 and 25 wt% by incipient impregnation method. These catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption-desorption isotherms, Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM). Catalytic activities of the catalysts were evaluated in a biphasic reaction system for diesel oxidative desulfurization (ODS) using n-hexadecane as model diesel containing 300 ppm of dibenzothiophene and acetonitrile as extracting solvent with a volume ratio of n-hexadecane/ acetonitrile = 1:1. The reaction was carried out at atmospheric pressure for 60 minutes at different temperatures 40, 60 and 80 °C, using H_2O_2 as the oxidant. Experimental results shows that 99.9 % DBT can be removed under the optimal condition (60 °C, 60 min of reaction, 1.5 mL H_2O_2, catalyst 2g/L, pH = 6).

Key words: MCM-41, vanadium oxide, DBT, oxidation.

INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire causada por óxidos de azufre (SOx) que se generan por la combustión de combustibles fósiles, entre ellos el diésel, es uno de los problemas cada vez más graves en el mundo (Xuemei *et al.,* 2008). Cuando el diésel tiene altos contenidos de azufre, los productos de la combustión son ricos en SOx, los cuales dañan al ambiente contaminando el aire y promoviendo la formación de lluvia ácida y la salud del ser humano (Li *et al*., 2012).

Los métodos convencionales para eliminar eficazmente el azufre de los combustibles en la industria petrolera son la hidrodesulfuración catalítica (HDS), pero los compuestos aromáticos de azufre que representan más del 55% del contenido total de azufre, tales como benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados, especialmente 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), casi no se eliminan por HDS debido a su impedimento estérico (Zhang *et al., 2012). Esta reacción se lleva a condiciones de presión de hidrógeno de 30 a 100 bar y a temperaturas* que van de 350 a 425 °C, por ello, durante el proceso de hidrodesulfuración la energía y el consumo de hidrógeno es evidentemente alto.

La desulfuración oxidativa (ODS) se considera que es uno de los métodos nuevos y prometedores para la desulfuración profunda de combustibles. En comparación con la convencional hidrodesulfuración catalítica (HDS), la ODS puede llevarse a cabo bajo condiciones de temperatura ambiente y bajo presión atmosférica, en presencia de agentes oxidantes, tales como peroxiácidos orgánicos, peróxidos, hidroperóxidos y peróxido de hidrógeno.

En la oxidación de los compuestos tiofénicos, benzotiofénicos o dibenzotiofénicos a sus respectivos sulfóxidos y posteriormente a sus sulfonas, el S divalente (S^{2-}) puede ser oxidado por adición electrofílica de átomos de oxígeno para obtener un S hexavalente de sulfonas (S VI). Las propiedades químicas y físicas de las sulfonas son significativamente diferentes al de los hidrocarburos, por lo tanto, pueden ser fácilmente eliminadas por operaciones de separación tales como destilación, extracción con disolvente, adsorción, y descomposición.

Los catalizadores de óxidos de vanadio son materiales importantes en la catálisis REDOX heterogénea y los materiales MCM-41 son compuestos de sílice amorfa que muestran una estructura ordenada con mesoporos uniformes ordenados de manera hexagonal que muestra una gran área de superficie específica de aproximadamente 1000 $m^2\ g^{-1}$. Esta propiedad hace que el MCM-41 sea muy interesante para ser utilizado como material de soporte para catalizadores heterogéneos.

Los resultados de los trabajos previamente realizados han demostrado que la ODS es una alternativa para la eliminación o reducción del contenido de azufre en combustibles, para llevar a cabo la reacción se han utilizado catalizadores de Ni, Mo, Ni-Mo, V, Ag y Cu soportados en Al_2O_3, TiO_2 ó SiO_2, llevados a cabo en mezclas modelo de diésel contaminado con moléculas de azufre como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados.

El presente trabajo tiene como objetivo sintetizar, caracterizar y evaluar catalizadores de V_2O_5 soportados en MCM-41 en la ODS a diferentes temperaturas, ya que los catalizadores que tienen como fase activa óxido de vanadio que ha demostrado tener elevados porcentajes de oxidación de compuestos azufrados.

METODOLOGÍA

Síntesis de Catalizadores VOx/MCM-41

La incorporación del VOx en los soportes fue llevada a cabo con el método de impregnación, usando una solución que contenía la cantidad de VOx (calculado como V_2O_5) deseado en el catalizador final.

Los reactivos utilizados para la impregnación fueron metavanadato de amonio (NH_4VO_3 Aldrich 99%), HNO_3 y agua desionizada.

Se diluyó en una solución de HNO_3 la cantidad de NH_4VO_3 deseada en el material final (Tabla 2.1) y se puso en agitación hasta disolverlo, se pesaron 5 g del soporte y a éste se le adicionó la solución con el NH_4VO_3 disuelto y se mezcló hasta tener un material de coloración uniforme, seguido de un secado a 60 °C por 12 horas en una estufa.

El material se calcinó en una mufla a 550 °C por 4 horas, posteriormente se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente (Du *et al.*, 2006), (Selvam y Dapurkar, 2005).

Tabla 1. *Relaciones de soporte y de NH4VO3 utilizado en la impregnación de soportes.*

Soporte (g)	%peso V_2O_5	V_2O_5 (g)	NH_4VO_3 (g)
5	5	0.25	0.32
5	10	0.5	0.64
5	15	0.75	0.98
5	20	1	1.30
5	25	1.25	1.62

Caracterización de los Catalizadores

Difracción de rayos X (XRD)

Los catalizadores se analizaron en un equipo de Difracción de Rayos X marca Rigaku modelo Miniflex 600, con una fuente de Cu a 40 kV y λ=1,54 Å. El rango 2θ fue de 10° a 50° con una velocidad de 4°/min.

Fisisorción de nitrógeno (Fis-N_2)

Esta técnica se llevó a cabo en un equipo marca Micrometrics ASAP 2000, esta se realizó in situ. La desgasificación de las muestras se llevó a 100 °C por 3 h y a 300 °C por 12 h en condiciones de vacío, una vez transcurridas las 12 horas se enfrió la muestra y se igualó a la presión atmosférica con Argón. Después se analizó con N_2 a 77 K. Los datos de adsorción de N_2 se usaron para calcular el área superficial utilizando el modelo Brunauer-Emmett-Teller (BET). La distribución del tamaño de poro se calculó utilizando el modelo de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de las isotermas de desorción.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Se utilizó un Microscopio electrónico JEM-ARM200CF con capacidad de resolución atómica que puede ser operado en modo TEM o STEM con voltajes de aceleración de 80–200 kV, con un límite de

resolución de hasta 78 pm. El microscopio cuenta con detectores acoplados para realizar análisis químico mediante EDS con resolución espectral de 0.3 eV.

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman realizó en un equipo micro-Raman marca Horiba, modelo Jobin Yvon HR800. La línea de excitación del láser fue de 532 nm con un filtro D3, en un intervalo de número de onda de 100 cm^{-1} a 1100 cm^{-1} y un tiempo de exposición de 2 s.

Sistema de reacción

La reacción de oxidación desulfurativa (ODS) fue llevada a cabo con una muestra modelo de una solución de n-hexadecano y dibenzotiofeno, a una concentración de 300 ppm. El acetonitrilo se eligió como agente de extracción y la relación diésel/acetonitrilo fue de 1:1. El H_2O_2 se usó como agente oxidante debido a su alto contenido de oxígeno, lo cual favorece la oxidación.

La reacción se llevó a cabo en un vaso de precipitados de 50 mL, con 15 mL de n-hexadecano y 15 mL de acetonitrilo, agregando H_2O_2 a los 0, 10, 20 y 30 minutos las cantidades de 0.5, 0.5, 0.25 y 0.25 mL respectivamente, con una relación de catalizador de 2 g/L. Las condiciones de temperaturas utilizadas para la ODS fueron 40, 60 y 80 °C. El tiempo de la reacción fue de 1 h y se muestreó la reacción cada 5 minutos durante los primeros 30 min y cada 10 min los últimos 30 min.

La reacción fue seguida mediante el uso de un espectrofotómetro Uv-vis, en una longitud de onda de 250 nm a 350 nm, que es donde aparece la banda del dibenzotiofeno. Se utilizaron celdas de cuarzo tomando alícuotas de 10 µL en los tiempos ya mencionados y diluyendo las alícuotas en 3 mL de alcohol etílico absoluto para ser analizadas en el equipo de UV-vis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos X

La figura 1 muestra el difractograma donde se muestran los picos característicos de la estructura cristalina ortorrómbica de V_2O_5, estos picos característicos se observan mejor definidos a partir del catalizador de 15% peso de V_2O_5, indicando que con un contenido mayor de V_2O_5 se encuentra menos disperso y el equipo lo encuentra más fácilmente.

Espectroscopía Raman

La figura 2 muestra el espectro Raman de los catalizadores VOx/MCM-41 donde los picos encontrados alrededor de 995 cm^{-1} en la región de altas frecuencias es debido al modo vanadil, el cual es el único átomo de oxígeno que no es compartido por las pirámides y corresponde a la vibración de estiramiento simétrico de V=O, los cuales también dan información acerca de la calidad estructural (Chao *et al.*, 1997).

Las bandas localizadas en: 706 y 487 cm^{-1}, se atribuyen al oxígeno doblemente coordinado y resulta del estiramiento de los enlaces de oxígenos comunes a dos pirámides que comparten esquinas O-V-O y en 280 cm^{-1} la banda de flexión (Chao *et al.*, 1997); las señales que se encuentran en 530 y 303 cm^{-1}, se asignan al oxígeno triplemente coordinado y resulta de los oxígenos en común para tres pirámides (que comparten bordes); el pico localizado en 194 cm^{-1}, corresponde a vibraciones de la red (VR) y es asociado al igual que el más bajo con la estructura.

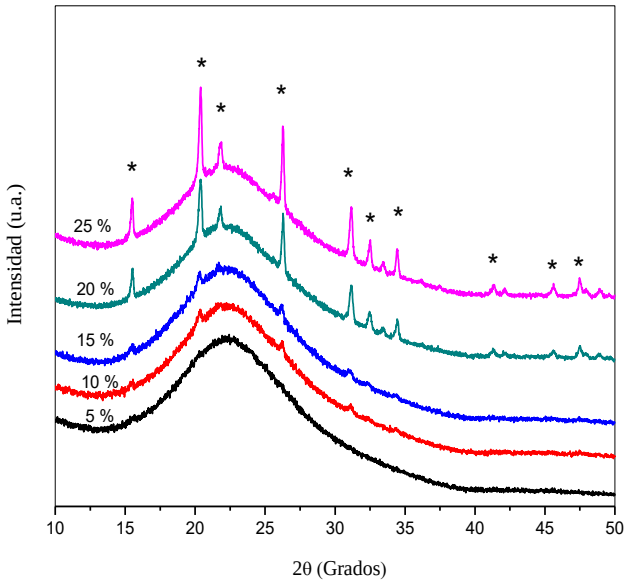


Figura 1. *Difractograma de Rayos X en ángulo amplio para catalizadores de VOx/MCM-41.*

En los catalizadores de 5 y 10% peso de carga de V_2O_5, no hay características en el difractograma que indiquen que está presente el V_2O_5 cristalino. Esto puede ser entendido ya sea como la presencia de nanopartículas cristalinas o especies V_2O_5 superficiales que no pueden ser detectadas por difracción de rayos X debido a la dispersión de los cristales (Kondratenko *et al.*, 2005). Los parámetros de red son a= 11.51 b= 3.56 c= 4.36

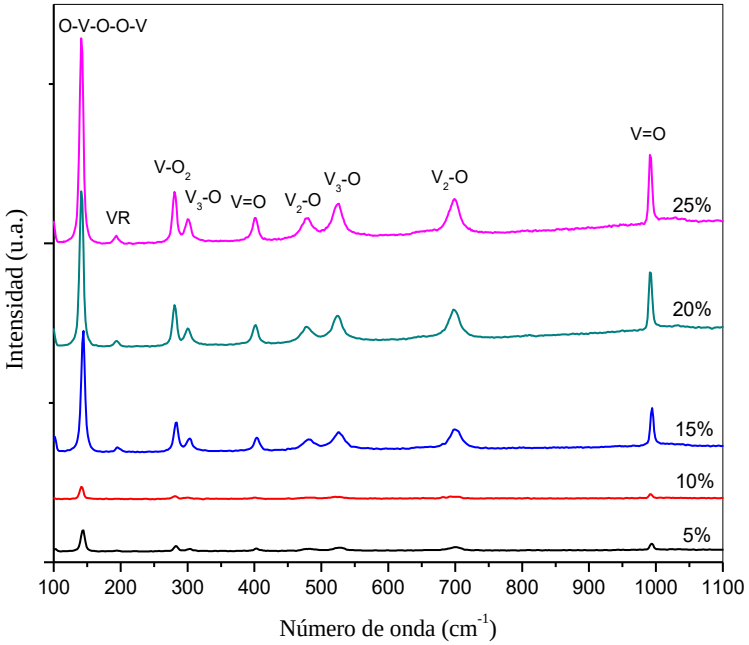


Figura 2*. Espectro Raman de catalizadores VOx/MCM-41.*

El pico alrededor de 144 cm^{-1} en la región de bajas frecuencias es un modo laminar rígido y corresponde a las vibraciones del enlace -O-V-O-O-V- e involucran al menos dos unidades básicas de V_2O_5, la intensidad de este modo es mucho más fuerte que todos los otros modos de vibración definidos como modos internos de los grupos óxidos, la presencia de este modo es una evidencia directa de una estructura cristalina de V_2O_5 (Shylesh y Singh, 2005). De acuerdo con los espectros Raman es notable que conforme se aumentó el porcentaje de V_2O_5 se hacen más intensas las señales, señal de que los cristales son más grandes, esto se comprueba con la XRD la cual presenta el mismo efecto.

Fisisorción de N_2

Las isoterma de adsorción y desorción de N_2 a 77 K para los catalizadores soportados en el material mesoporoso MCM-41 (VOx/MCM-41) muestran isotermas tipo IV según la clasificación de la I.U.P.A.C., que es propia de los materiales mesoporosos (Chatterjee *et al.*, 1999).

Todos los catalizadores el ciclo de histéresis, típico de los materiales mesoporosos, en el cual se puede ver que, la adsorción y desorción siguen caminos diferentes, por la diferencia que hay en el llenado y vaciado de poros.

La Tabla 2 muestra las propiedades texturales de los catalizadores donde se observa que con el incremento de VOx se disminuye su tamaño de poro con respecto al soporte, ya que por lo general, para los materiales relacionados con el M41S durante la incorporación del metal, las especies metálicas pueden interactuar con los grupos hidroxilo superficiales y pueden contraer las paredes de los poros resultando en un tamaño de poro menor (Shylesh *et al.*, 2004).

Tabla 2. *Propiedades texturales de los catalizadores VOx/MCM-41.*

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
MCM-41	**548**	**0.69**	**48.8**
VOx/MCM-41 (5%)	**658**	**0.82**	**49.6**
VOx/MCM-41 (15%)	**756**	**0.84**	**44.3**
VOx/MCM-41 (25%)	**520**	**0.60**	**46.2**

El área superficial de los catalizadores de 5 y 15% es mayor a la del soporte, lo cual se puede atribuir a que el vanadio se introdujo en la red del soporte, evitando el colapso de la estructura al ser calcinado.

Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 3 muestra las micrografías de TEM de los catalizadores VOx/MCM-41 15 y 25% donde se observa una superficie porosa característica de los materiales MCM-41 con lo que se confirman los resultados de difracción de rayos X.

En la micrografía se observan zonas obscuras que son cúmulos de V_2O_5, ya que se tomaron en campo claro, de esta manera se relaciona el incremento de las zonas obscuras con el incremento del contenido de vanadio.

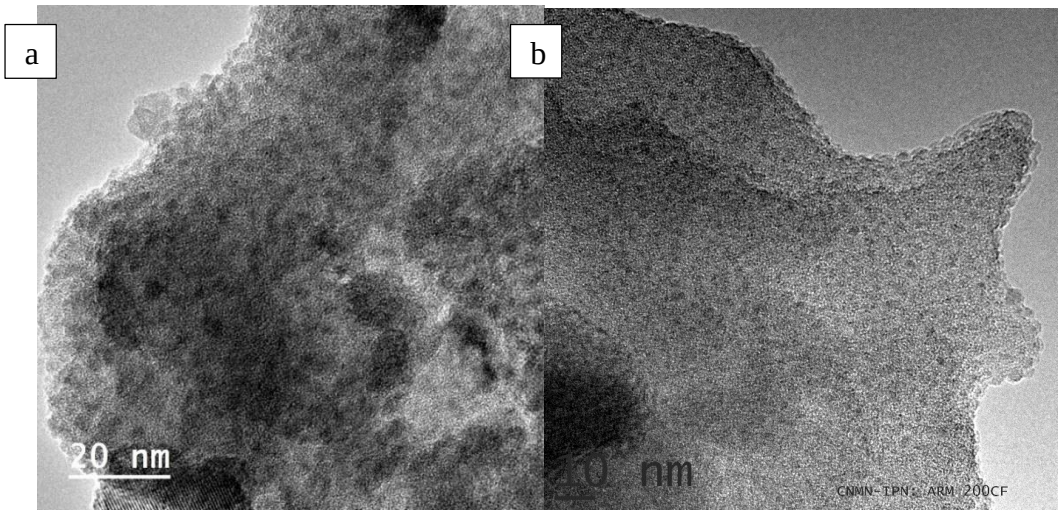


Figura 3. *Imágenes de TEM de catalizadores de VOx/MCM-41 a) 15%, b) 25%.*

Evaluación Catalítica

La Figura 4 muestra en un gráfico de barras el porcentaje de remoción del DBT en la reacción de ODS a los 60 minutos. Se observa que los mayores porcentajes de remoción se dan a la temperatura de 60 °C con el catalizador V_2O_5/MCM-41 15%, y con el catalizador de V_2O_5/MCM-41 20% a 80 °C, estos catalizadores tiene en común tener las mayores áreas específicas y un alto número de sitios ácidos.

A la temperatura de reacción a 40 °C el contenido de V_2O_5 es proporcional al porcentaje de remoción, ya que con los catalizadores evaluados en esta condición de temperatura, conforme mayor es el porcentaje de vanadio en el catalizador mayor es la remoción.

A 60 °C la remoción más alta que se obtuvo fue de 99.9 % con el catalizador de 15% peso, seguido de los catalizadores de 20 y 25% peso con un porcentaje de remoción de 93.1 y 90.8% respectivamente, la remoción más baja se dio con los catalizadores de 10 y 5% p/p de VOx, ya que estas fueron de 70.8 y 66.3% respectivamente.

A 80 °C el mayor porcentaje de remoción de 99.9% se da con el catalizador de 20% peso seguido de los catalizadores de 15 y 25% con 97 y 92% de remoción respectivamente.

En todos los casos los catalizadores de 5 y 10 % peso son los que tienen una menor actividad en la reacción para remover el DBT.

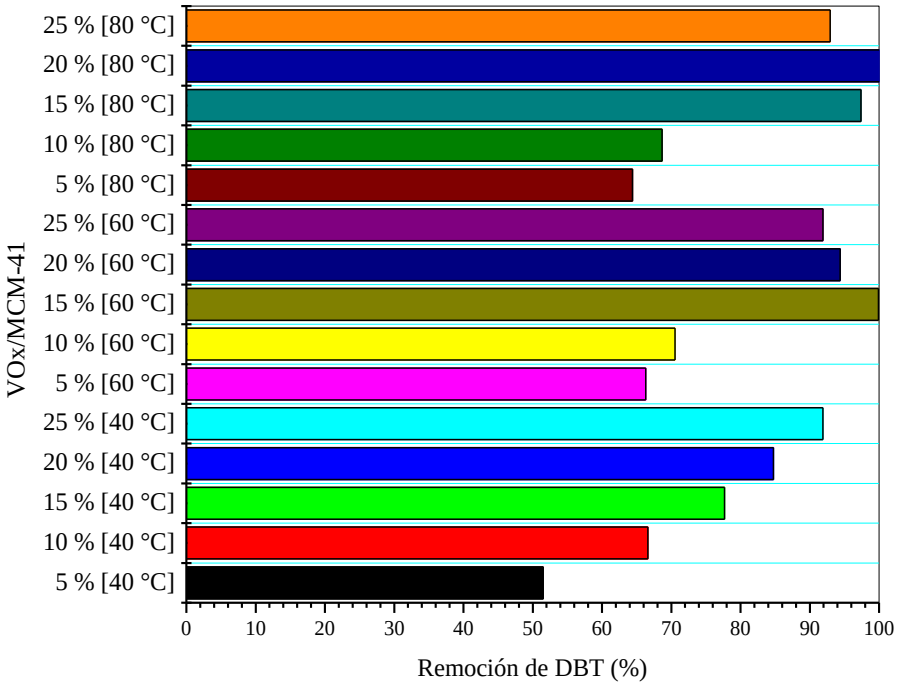


Figura 4. *Gráfica de barras de remoción de DBT en la reacción de ODS a 60 min.*

CONCLUSIONES

En la evaluación catalítica se obtuvieron resultados con una remoción alta de hasta 99.9% para algunos catalizadores, al variar temperatura los mejores resultados se dan a 60 °C con el catalizador de VOx/MCM-41 15% ya que a 40 °C la reacción presenta una disminución de la actividad, es decir que la actividad mejora con el incremento de temperatura. En el caso de 80 °C aunque se tienen remociones altas de DBT, se deben considerar problemas como la descomposición térmica del H_2O_2 y que el punto de ebullición del acetonitrilo es de 82 °C.

De acuerdo a los resultados obtenidos se puede determinar que la concentración mínima de V_2O_5 para lograr la reacción de ODS con altos porcentajes de remoción es de 15% de V_2O_5.

El área superficial tuvo un papel importante ya que el catalizador VOx/MCM-41 15% es el que presenta mayor área superficial con 756 m^2/g, los catalizadores con menor rendimiento son los de 5 y 10% este comportamiento es debido al bajo contenido de fase activa.

La técnica de desulfuración oxidativa llevada a cabo con catalizadores de V_2O_5 soportados en MCM-41, acetonitrilo y H_2O_2 como agente oxidante representa una alternativa limpia para cumplir con las normas ambientales vigentes y disminuir la contaminación provocada por la combustión de compuestos con altos contenidos de azufre.

AGRADECIMIENTOS

Julio González gracias al CONACYT por la beca otorgada para realizar la tesis de doctorado y al apoyo de los proyectos SIP-20150554 y SIP-20150553.

REFERENCIAS

Chao K. J., Wu C. N., Chan l. H. (1997), Incorporation of Vanadium in Mesoporous MCM-41 and Microporous AFI Zeolites, *Journal of Physical Chemistry* B 101: 6341-6349.

Chatterjee M., Iwasaki T., Hayashi H., Onodera Y., Ebina T., Nagase T. (1999), Characterization of Tetrahedral Vanadium-Containing MCM-41 Molecular Sieves Synthesized at Room Temperature, *Chemical Materials*, 11: 1368-1375.

Du G., S. Lim, Yang Y., Wang C., Pfefferle L., Gary L. (2006), Catalytic performance of vanadium incorporated MCM-41 catalysts for the partial oxidation of methane to formaldehyde, *Applied Catalysis A: General* 302: 48–61.

Klisinska A., Loridant S., Grzybowska B., Stoch J., Gressel I. (2006), Effect of additives on properties of V_2O_5/SiO_2 and V_2O_5/MgO catalysts II. Structure and physicochemical properties of the catalysts and their correlations with oxidative dehydrogenation of propane and ethane, *Applied Catalysis A: General* 309: 17-27.

Kondratenko E. V., Cherian M., Baerns M., Su D., Schlögl R., Wang X., Wachs I. E. (2005), Oxidative dehydrogenation of propane over V/MCM-41 catalysts: comparison of O_2 and N_2O as oxidants, *Journal of Catalysis* 234:131–142.

Li F., Kou C., Sun Z., Hao Y., Liu R. (2012), Deep extractive and oxidative desulfurization of dibenzothiophene with $C_5H_9NO{\cdot}SnCl_2$ coordinated ionic liquid, *Journal of Hazardous Materials* 205–206, 164–170.

Selvam P., Dapurkar S.E. (2005), The effect of vanadium sources on the synthesis and catalytic activity of VMCM-41, *Journal of Catalysis* 229: 64–71.

Shylesh S., Singh A.P. (2005), Vanadium-containing ordered mesoporous silicates: Does the silica source really affect the catalytic activity, structural stability, and nature of vanadium sites in V-MCM-41?, *Journal of Catalysis* 233: 359-371.

Shylesh S., Singh A.P. (2004), Synthesis, characterization, and catalytic activity of vanadium-incorporated, -grafted, and –immobilized mesoporous MCM-41 in the oxidation of aromatics, *Journal of Catalysis* 228: 333-346.

Sohn J. R., Cho S. G., Pae Y. and Hayashi S. (1996), Characterization of Vanadium Oxide–Zirconia Catalyst, *Journal of Catalysis* 159: 170-177.

Xuemei C., Yufeng H., Jiguang L., Qianqing L., Yansheng L., Xianming Z., Xiaoming P. (2008), Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with $[BF_4]$-based Ionic Liquids, *Chinese Journal of Chemical Engineering 1*6: 881-884.

Zhang C., Pan X., Wang F. (2012), Extraction–oxidation desulfurization by pyridinium-based task-specific ionic liquids, *Fuel* 102: 580–584.

Actividad de la miel de abeja y avispa en el crecimiento de *Staphylococcus aureus, Escherichia coli y Salmonella typhi*

Delgado Cervantes Ángel Andrés, Betanzos Corona Pedro Ángel, López Rizo María Fernanda, Domínguez Olivares Melina, Dorantes Sánchez Lorena Mayela, Jiménez Matías Saraí

Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio de METODOLOGÍA Científica I. Av. De los Barrios No. 1. Colonia los reyes Iztacala. Tlalnepantla, Edo. De México, CP 54090.

ecojc@unam.mx

Fecha de aceptación: 5 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La presencia de una alta concentración azucares como glucosa y fructosa, ácidos orgánicos como el ácido glucónico, flavonoides y la enzima glucosa-oxidasa; sumado a la presencia de bacterias lácticas, son algunos de los factores a los que se les atribuye el efecto antimicrobiano. Se determinó el efecto de dos tipos de miel de abeja, tipo mantequilla originaria de Xico Veracruz, y una originaria de Guerrero y la miel de avispa también de Guerrero en el crecimiento de *Salmonella typhi*, *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* empleando la técnica de difusión de Kirby-Bauer modificada. La bacteria *S. aureus* resulto ser sensible a la miel tipo mantequilla y con sensibilidad intermedia a la miel de abeja proveniente de Guerrero. *S. typhi* y *E. coli* mostraron una sensibilidad intermedia ante la miel de abeja miel tipo mantequilla y la miel proveniente de Guerrero. Las tres bacterias resultaron resistentes a la miel de avispa.

Palabras clave: bacterias lácticas, bacteriocinas, efecto inhibitorio.

ABSTRACT

The presence of a high concentration of sugars like glucose and fructose, organic acids such as gluconic acid, flavonoids and the enzyme glucose oxidase, coupled with the presence of lactic acid bacteria, are some of the factors that are attributed the antimicrobial effect. The effect of two types of honey, butter originating type Xico Veracruz, and originally from Guerrero and honey wasp Guerrero also in the growth of *Salmonella typhi, Escherichia coli, Staphylococcus aureus* using diffusion technique of Kirby was determined -Bauer modified. *S. aureus* bacteria proved to be sensitive to the type honey butter and intermediate sensitivity to honey from Guerrero. *S. typhi* and *E. coli* showed an intermediate sensitivity to honey bee honey type butter and honey from Guerrero. The three bacteria were resistant to honey bee.

Key words: lactic bacteria, bacteriocins, inhibitory effect.

INTRODUCCIÓN

En México, las enfermedades respiratorias y del tracto gastrointestinal ocupan los primeros lugares en morbilidad en la población y son la principal causa de consulta médica a nivel de atención primaria y de prescripción antibiótica. Las enfermedades gastrointestinales representan el 20% de la demanda de las consultas en los servicios de salud, afectan principalmente a la población infantil, de tal forma que el 10% corresponde a hospitalizaciones pediátricas, su incidencia como su prevalencia dependen del nivel socioeconómico de los pacientes.

Se estima que en México el 48.09% de las muertes ocasionadas por enfermedades infecciosas intestinales, es en la población de 0 a 14 años. En 2007, 42,940.074 casos de enfermedades nuevas, de las cuales 5, 912,952 correspondieron a enfermedades infecciosas intestinales, de lo cual el 46.64% fueron atribuibles al agua, lo que significa que el 6.4% de la morbilidad, se debió a la falta de agua limpia, saneamiento básico y hábitos de higiene adecuados Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) de la Secretaría de la salud. Los patógenos más incidentes son *Aeromonas; Salmonella, Shigella, Escherichia, Vibrio, Campylobacter* y *Yersinia*; se transmiten ya sea por vía fecal-oral, o bien por el consumo de agua y alimentos contaminados.

El género *Salmonella* es el agente causal de la salmonelosis, una enfermedad de gran importancia en salud pública debido al impacto socioeconómico que ocasiona tanto en los países en desarrollo, con importancia en áreas que no han alcanzado las condiciones de saneamiento e higiene adecuados y no cuentan con medidas de salud pública óptimas*.* Afecta a todos los grupos de edad, con mayor incidencia en los extremos de la vida, en menores de cinco años y mayores de 60 años de edad. Es una enfermedad aguda de distribución mundial, con variaciones en la frecuencia de serotipos de un país a otro, en México, su frecuencia en relación a los meses del año, se ha visto que se intensifica a partir de los meses de abril y mayo alcanzando un pico en julio, con una disminución en septiembre y octubre. Los estados más afectados han sido Tabasco, Coahuila, Chiapas y Quintana Roo (Mead, 1999). La salmonelosis es una enfermedad transmitida por los alimentos, causada por cualquiera de los casi 2 500 serotipos que existen del género *Salomonella. En* México, las especies que se aíslan con mayor frecuencia son *Salmonella enteritidis, Salmonella typhimurium* y *Salmonella typhi. La* especie *S. typhi* es la responsable de la fiebre entérica o fiebre tifoidea, es una infección sistémica, debido a la invasividad de la bacteria, no siempre ocurre la diarrea, pero generalmente hay ulceración en el epitelio de la submucosa del intestino, después de lo cual entra al torrente circulatorio y se disemina por el cuerpo. Esta septicemia o invasión generalizada puede confirmarse por el cultivo de la bacteria de la sangre, lo cual refleja una bacteremia (Zaidi, 2006).

La fiebre puede ser cíclica, es decir, la temperatura puede incrementarse por las tardes, acompañada de escalofríos, convulsiones y delirio. De hecho, el nombre de la enfermedad proviene del griego *typhus*, o "neblina o humo", que probablemente se usó para describir enfermedades febriles que causan alteraciones mentales. La Organización Mundial de la Salud estima que unos 17 millones de personas se contagian de fiebre tifoidea cada año, de manera particular en países en desarrollo con condiciones sanitarias deficientes.

Escherichia coli, es una bacteria responsable de aproximadamente 630 millones de casos de diarrea en el mundo y entre 5 a 6 millones de muertes al año, afectando principalmente a la población infantil de países en desarrollo (OMS y UNICEF, 2003), pertenece a la familia *Enterobacteriaceae*, se caracteriza por ser una bacteria facultativa, es comensal de animales vertebrados e invertebrados. La mayoría de los tipos, no causan problemas, pero algunos pueden producir enfermedades y causar diarrea, como la diarrea del viajero, otros tipos causan diarrea hemorrágica y a veces puede causar insuficiencia renal y hasta la muerte, generalmente en niños y en adultos con sistemas inmunológicos debilitados. La vía de transmisión es por consumir alimentos que la contienen, los síntomas pueden

incluir náuseas o vómitos, fuertes cólicos abdominales, diarrea líquida o con mucha sangre, cansancio y fiebre (Iguchi *et al*., 2009).

Otra especie de mayor interés sanitario es *Staphylococcus aureus,* causante de la enfermedad estafilocócica trasmitida por alimentos, resulta de la ingestión de enterotoxinas termoestables preformadas por una cepa toxigénica de *S. aureus* que se desarrolla en el alimento; es una de las causas de enfermedad trasmitida por alimentos más frecuentes. Generalmente ocurren brotes predominantemente en verano, se ha aislado de manera general de personas involucradas en la preparación de los alimentos. Casi todas las cepas producen un grupo de enzimas y citotoxinas que incluyen 4 hemolisinas (alfa, beta, gamma y delta) nucleasas, proteasas, lipasas, hialuronidasas y colagenasa. Se argumenta que la principal función de estas proteínas es convertir los tejidos del huésped en nutrientes requeridos para el desarrollo bacteriano; algunas cepas producen una o más exoproteínas adicionales que incluyen la toxina-1 del shock tóxico estafilocóccico (TSST-l) (Paganini, 2006).

La contaminación de alimentos por *S. aureus*, está asociada con una forma de gastroenteritis que se manifiesta clínicamente por un cuadro caracterizado por vómitos (76% de casos) y diarrea (77% de casos). El corto período de incubación de 1-6 horas orienta a la sospecha de enfermedad producida por ingestión de una o más enterotoxinas preformadas en el alimento que ha sido contaminado con cepas de *S. aureus* productor de la misma. Raramente se observan signos de toxicidad sistémica, tales como fiebre e hipotensión, en general es un cuadro autolimitado que típicamente se resuelve en 24- 48 horas desde el inicio. *S. aureus* también se le asocia con enfermedades respiratorias, ocupan los primeros lugares de morbilidad y mortalidad en los países en vías de desarrollo. Las enfermedades respiratorias agudas (ERA) son afecciones del tracto respiratorio que se transmiten de persona a persona. Aunque generalmente son de origen infeccioso, aunque los factores ambientales como la contaminación atmosférica pueden afectar su evolución y gravedad (OMS, 2010). La población con mayor riesgo de fallecer por estas enfermedades son los bebés, los niños, las personas de la tercera edad y las que tienen el sistema inmunológico comprometido, predominantemente en los países de bajos y medianos ingresos (OMS, 2010).

En México, las ERA (también denominadas por la Secretaría de Salud como infecciones respiratorias agudas, IRA) presentan históricamente el mayor número de casos entre las enfermedades transmisibles, lo que las convierte en la primera causa de atención médica, seguidas por las enfermedades diarreicas y las infecciones de vías urinarias (Salud, 2013). Entre 2000 y 2012, el promedio de las tasas de morbilidad (incidencia) fue de 25 505 casos por cada 100 mil habitantes. El repunte observado en 2009 se relacionó con la pandemia de influenza A/H1N1 que se presentó en el país ese año. Si se analiza por entidad federativa, en 2012 las que registraron las menores tasas de morbilidad fueron Chiapas (13 139 casos por 100 mil habitantes), Baja California (15 741) y Veracruz (17 318). En contraste, Sinaloa, Zacatecas y Aguascalientes presentaron los mayores números con 32 743, 34 386 y 35 224 casos por cada 100 mil habitantes, respectivamente (Salud, 2013).

Entre las bacterias de importancia clínica que con mayor frecuencia causan infecciones respiratorias es *Streptococcus pyogenes* y, en los de infecciones respiratorias altas y bajas, el *Streptococcus pneumoniae y Haemophilus influenza y S. aureus.* Durante los últimos 20 años se ha observado un aumento de la resistencia antibiótica en cepas de estas bacterias patógenas respiratorias y de afecciones gastrointestinales, asociado a una disminución de la respuesta bacteriológica ante el tratamiento antimicrobiano. Esto sucede por el uso masivo y frecuente de los antimicrobianos, que selecciona cepas resistentes, y luego son portadas en la cavidad nasofaríngea del paciente, transmitidas entre familiares y compañeros de trabajo o escuela, creando un círculo vicioso, aumentando aún más la resistencia y disminuyendo la respuesta clínica, y así incrementando nuevamente el uso de antimicrobianos (Plascencia *et al*., 2005).

En este nuevo escenario, es importante buscar nuevos metabolitos que pudieran evaluarse ante estos mecanismos principales de resistencia antimicrobiana y opciones terapéuticas, es en este sentido, que el consumo de la miel de abeja recobra importancia en la medicina tradicional; esta se ha sido utilizado en la medicina desde tiempos antiguos, su uso empírico está documentado por muchas culturas a lo largo de la historia y es conocida por sus bondades en infecciones del tracto respiratorio superior y en el tratamiento de heridas, traumatismos, quemaduras, úlceras, infecciones oculares entre otras (Estrada *et al.*, 2005). En Grecia desde tiempos de Hipócrates ya se recomendaba para tratamiento de heridas. En la India, los médicos vedas empleaban vendajes de miel y mantequilla fermentada para curar las heridas infectadas, la costumbre se ha conservado hasta nuestros tiempos, durante la segunda guerra mundial, particularmente en Shanghai, que se utilizó para las heridas de los soldados.

La miel se define como una sustancia dulce sin fermentar, producida por las abejas obreras a partir del néctar de las flores o de exudación de otras partes vivas de las plantas, que las abejas recogen, la transforman y la combinan con otras sustancias específicas dándole una maduración en el panal. La proporción de sus componentes varía según el tipo de néctar con la que ha sido producida, lo cual está directamente relacionado con la flora apícola de la región y las condiciones climáticas (Piana *et al.*, 1988). Se tiene documentada la existencia de una alta concentración de ácidos orgánicos, entre ellos el ácido glucónico en un 3%, producto de la acción de la enzima glucosa-oxidasa; su contenido hídrico oscila entre el 16% al 18%; los azúcares representan del 95% al 99% de la materia seca de la miel (80-82% del total), siendo los dos monosacáridos glucosa y fructosa los más abundantes de un 85-95% de los azúcares totales (Piana, 1988), además de proteínas, minerales, aminoácidos, vitaminas, enzimas como glucosa-oxidasa, amilasa, catalasa y fosfatasa ácida (Olofsson, 2014). Su notable efecto antiséptico se debe a factores físicos y químicos que pueden estar relacionados con diferentes fuentes florales y abejas de diferentes orígenes, en donde su viscosidad provee una barrera contra las infecciones, y por otro lado su osmolaridad provoca la salida de líquidos de los tejidos, creando un ambiente húmedo aséptico que inhibe microorganismos patógenos. Algunos autores atribuyen también su efecto antimicrobiano a su pH ácido y a la presencia de flavonoides, ácidos aromáticos, antioxidantes fenólicos, reconocidos por inhibir un amplio rango de bacterias Gram positivas y Gram negativas (Estrada *et al*., 2005), y al contenido de peróxido de hidrógeno, resultado de la acción de la enzima oxidasa peroxidasa producida por la abeja melífera.

Se postula que existen dos tipos de cualidades antimicrobianos, la primera tienen su carácter en el peróxido de hidrógeno, producido por la glucosa oxidasa, y la segunda dada por componentes diferentes al peróxido de hidrógeno. Son varios los autores que resaltan su actividad antibacteriana no peróxido como la más importante, debido a que se ha observado que en mieles maduras, la glucosa oxidasa en inactiva, por tanto el peróxido de hidrógeno es insuficiente para inhibir el crecimiento bacteriano, además de que la miel no es sensible a la luz y al calor y puede almacenarse por largos periodos de tiempo. Es así que la presencia de bacterias ácido lácticas, las cuales, se supone, brindan un efecto protector contra poblaciones microbianas externas, las cuales pudieran alterar sus propiedades, se cree también que estas BAL pueden estar estableciendo una simbiosis con las abejas, las cuáles secretas determinados compuestos químicos que pudieran ser los responsables del efecto protector de la miel.

Se sugiere que estas bacterias producen proteínas, como la defensina-1 (Kwakman *et al.*, 2010) además de otros compuestos antimicrobianos, como el ácido láctico, que quizás sean los responsables de la actividad antimicrobiana de la miel. Las bacterias ácido lácticas (BAL) está involucradas en el proceso que siguen las bajeas para producir miel desde el inicio de la colecta del néctar. En su estudio, estos autores reconocieron 13 especies de BAL, las cuales varían en concentración, dependiendo del origen del néctar, salud de las abejas y la presencia de otros microorganismos en el néctar. (Olofsson *et al.*, 2014).

Estrada (2005) evaluó el efecto de la miel al diferentes concentraciones de 75, 50, 25, 12.5 y 6.25% (v/v) en *S. aureus*, *E. coli*, *S. enteritidis*, *Staphylococcus epidermis*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Listeria monocytogenes* y *Aspergillus niger*, mostrando un mayor efecto inhibitorio en *S. aureus* a una concetración del 25%, mientras que *L. monocytogenes* mostró resistencia; *A. niger* no fue inhibida al igual que *E. coli* y *S. epidermis* a una concentración del 25 % v/v, mientras que si inhibió a *S. enteritidis* y *P. aeruginosa*.

Zamora (2011) evaluó el efecto antibacteriano de diferentes tipos de miel en *S. aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *P. aeruginosa*, *E. coli*, *S. enteritidis* y *L. monocytogenes*, con 120 µL de diluciones de miel al 75, 50, 25, 12.5 y 6.25% (p/v). En sus resultados, el 90% de las muestras de miel pura ejercieron un efecto inhibidor sobre *S. aureus* y *S. epidermidis*, y el 87% sobre *E. coli*, contrario a *L. monocytogenes* donde sólo el 67% de las mieles lograron algún tipo de inhibición. Muestras de miel diluidas al 25% presentaron actividad contra *S.aureus*, *S.epidermidis*, *E. coli* y *L. monocytogenes*, y aún a 12.5% contra esta última.

Cabrera *et al.* (2003) utilizaron miel de abeja *Apis mellifera scutellata* colectada en dos épocas del año, a diferentes concentraciones desde 50 hasta 5%, diluidas y no diluidas en agua en *S. aureus*, *P. aeruginosa*, *E. coli*, *Clostridium botulinum*, *Clostridium perfinges*, *S. faecalis* y *L. monocytogenes*. Los resultados mostraron un mayor halo de inhibición fue en *L. monocytogenes* con 24 mm, mientras que la cepa de *E. coli* resultó menos afectada con valores de inhibición de 10 mm. *P. aeruginosa* y *S. aureus* resultando menos afectadas en la época seca.

Kwakman *et al.* (2010) aislaron la proteína defensina-1 en la miel, tras el análisis, los científicos concluyeron que las propiedades antibacterianas de la miel, provienen en gran medida por la presencia de esa proteína.

Silici *et al.* (2010) probaron una variación en la actividad antimicrobiana de diferentes muestras de miel, obtenida de plantas de la misma especie pero de diferente origen; las propiedades antibacterianas de las muestras de miel fueron comprobadas contra bacterias Gram-positivas y Gram-negativas. Las bacterias Gram-positivas, especialmente *S. aureus* y *S. epidermidis*, resultaron ser más resistentes.

Patel *et al.* (2013) trabajaron con miel de abeja diluida en agua destilada en concentraciones de 5, 10, 20, 40, y 60% (v/v) en *S. mutans*, empleando una solución de carbohidratos como control negativo; la zona de inhibición se observó con concentración al 60%, teniendo 10.0 mm de zona diámetro de inhibición; la solución de carbohidratos no mostró efecto inhibitorio.

Olofsson *et al.* (2014) identificaron un grupo único de 13 bacterias ácido lácticas procedentes del estómago de las abejas, las cuales también se hallaron en la miel fresca, lo que sugieren que estas son las responsables de la producción de una gran variedad de compuestos antimicrobianos activos.

El origen del néctar en cuanto al tipo de flor y la zona geográfica son factores que influye en la diversidad de flavonoides y otros posibles compuestos activos como el ácido fenólico y los antioxidantes presentes en la miel, los que le da los diferentes nombres. En México se habla de la miel multifloral, miel de naranjo, miel virgen, miel de avispa y miel tipo mantequilla, por citar algunos ejemplos, todas presentan características diferentes en cuanto a su viscosidad, sabor, olor y las bondades que se les atribuyen.

La miel de avispa es poco conocida, es escasa la información en la literatura, los hechos se restringen casi siempre a relatos en sociedades indígenas acerca de su consumo, y se hace referencia de la miel de la avispa de la especie *Brachygastra lecheguana* (Posey, 1986). Según Richards (1951) citado en (Costa, 2004), *B. lecheguana* es mantenida en un nivel de domesticación en México, a pesar de que ocasionalmente ese véspido puede producir una miel ponzoñosa debido a la colecta de néctar de ciertas plantas tóxicas. La miel tipo mantequilla de abejas, es también poco conocida en la población, se caracteriza por tener una consistencia espesa, color amarillo claro y un bajo contenido de agua, a

la fecha no existen estudios sobre su propiedades fisicoquímicas y no se tienen antecedentes científicos respecto a sus propiedades antibacterianas, solo por conocimiento tradicional se conoce que se utiliza ampliamente contra afecciones respiratorias y digestivas, se consume en té, también se emplea para problemas de cicatrización, sobre todo en pacientes con enfermedades terminales que presentan ulceras de la piel o en pacientes que han tenido una cirugía.

Es por ello que bajo estos antecedentes de uso tradicional, y los pocos conocimientos que se tienen sobre la presencia de bacterias ácido lácticas, presentes desde la cosecha hasta la etapa de maduración, y a las cuales se les atribuye la síntesis de compuestos químicos como el ácido láctico y las bacteriocinas, sustancias responsables del carácter antibacteriano, se planteó determinar el efecto de la miel tipo mantequilla a partir de abeja y la miel de avispa en el crecimiento de *S. typhi*, *E. coli* y *S. aureus.*

METODOLOGÍA

Miel

Se obtuvo miel de abeja originaria de Guerrero (tipo 1), miel tipo mantequilla de abeja originaria de Xico, Veracruz (tipo 2) y miel de avispa proveniente del municipio de Chilpancingo, Guerrero.

Bacterias

Las cepas bacterianas *E. coli* (ambiental) , *S. aureus* (clínica) y *S. typhi* (ambiental) fueron proporcionadas por el Laboratorio de Bacteriología de la Unidad de Investigación Interdisciplinaria en Ciencias de la Salud y la Educación (UIICSE) de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM. Se realizaron resiembras en agar nutritivo, manteniendo los cultivos a 4 °C.

Prueba de sensibilidad antibacteriana

Se llevó a cabo la técnica de difusión de Kirby-Bauer modificada, a partir de un cultivo de 24 horas de crecimiento. Se elaboró una suspensión celular 1.5 $X10^8$ UFC /ml en solución salina, de cada una de las cepas, comparando con el patrón de turbidez 0.5 de la escala de McFarland (Koneman, 2004). Se inoculó cada bacteria con ayuda de un hisopo estéril sobre placas de agar Müeller-Hinton con un espesor de 4 mm, se dejó reposar 15 minutos.

Se realizaron tres pocillos, y se aplicaron los tratamientos: pozo uno con miel de abeja proveniente de Guerrero (tipo 1); pozo dos con miel de abeja tipo mantequilla proveniente de Xico, Veracruz; y pozo tres, miel de avispa proveniente de Oaxaca. Cada pozo con 30 µL de miel, se emplearon 6 µl de cloranfenicol con 30 µg para un cuarto pozo. Se llevaron a cabo cinco repeticiones de cada cepa y se incubaron a 37 °C durante 24 horas.

Se midieron los diámetros de los halos de inhibición y se analizaron los resultados con el estadístico ANOVA y LSD con una significancia de 0.05.

Se utilizaron los criterios de Instituto de Normas Clínicas y de Laboratorio estandard (CLSI) por sus siglas en inglés.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con el estadístico de prueba, no se presentaron diferencias significativas entre el efecto de la miel de abeja proveniente de Guerreo y Xico (tipo mantequilla) para las bacterias *S. typhi* y *S. aureus, en donde se presentaron* diámetro del halo de inhibición de 10 y 13 mm respectivamente para *S. typhi* y de 17 mm y 21 mm respectivamente para S*. aureus. En* tanto que para *E. coli* si hubo diferencias significativas, se observaron halos de inhibición de 13 y 15 mm respectivamente (miel de Guerrero y miel de Xico, tipo mantequilla).

Comparando el efecto con la miel de avispa, esta fue la que mostró la menor inhibición de las tres, las diferencias significativas se dieron con la miel de Guerreo para la bacteria *E. coli*, con halos de inhibición de 8 mm, mientras que para *Salmonella* y *Staphylococcus* no hubo diferencias significativas, los halos que se presentaron fueron de 10 mm para ambas.

Si se presentaron diferencias significativas entre la miel de avispa y la miel tipo mantequilla para las tres bacterias, se observaron halos de inhibición de 21, 16 y 17 mm para S*. aureus, E. coli* y *S. typhi* respectivamente por parte de la miel tipo mantequilla (Figuras 1 y 2).

El efecto del cloranfenicol mostró diferencias significativas con el resto de los tratamientos, para las tres bacterias, con halos de inhibición de 28 y 29 mm de diámetro.

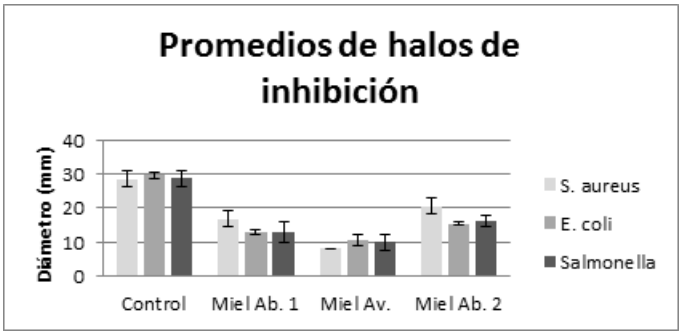


Figura1. *Halos de inhibición mostrados para los tres tipos de miel.*

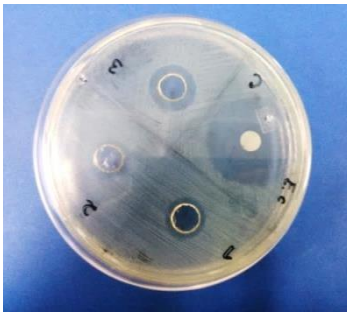


Figura 2. *Halos de inhibición para E. coli. 1) miel tipo 1, 2) miel de avispa y 3) miel tipo mantequilla.*

De acuerdo con el Instituto de Normas Clínicas y de Laboratorio (CLSI) el diámetro de inhibición igual o menor de 12 mm es resistente, entre 13 y 17 mm es de sensibilidad intermedia, y mayor a 18 mm es susceptible, en este sentido podría decirse que *S. aureus* con un halo de 21 mm resultó ser sensible a la miel tipo mantequilla y con sensibilidad intermedia a la miel de abeja proveniente de Guerrero (16.8 mm resultando) y resistente a la miel de avispa. En tanto que *E. coli* resulto ser de sensibilidad intermedia para la miel tipo mantequilla y la miel de Guerrero (16 y 13 mm), y resistente a la miel de avispa (10 mm).

S. typhi mostró una sensibilidad intermedia a miel tipo mantequilla y miel de Guerrero (17 y 13 mm) y resistente a la miel de avispa (10 mm).

De acuerdo con Estrada *et al.* (2005), el efecto inhibitorio podría atribuirse a la solución concentrada de azúcares, principalmente glucosa y fructosa que de alguna manera cambian el potencial osmótico del medio, impidiendo así el crecimiento de las bacterias, según el autor, los azúcares presentan del 95 al 99% de la materia seca de la miel y el principal ácido orgánico presente en la miel es el ácido glucónico, producto de la acción de la glucosa-oxidasa, lo que genera principalmente la actividad antimicrobiana junto con la presencia de peróxido de hidrógeno, producto de la misma.

También los principios fitoquímicos, especialmente los flavonoides y ácidos aromáticos y los antioxidantes fenólicos son reconocidos por inhibir un amplio rango de bacterias Gram positivas y Gram negativas la presencia del ácido láctico y peróxido de hidrogeno junto con la posible presencia de bacteriocinas como la proteína defensina-1 (Kwakman *et al.*, 2010), compuestos antimicrobianos producidos por bacterias ácido lácticas (Olofsson *et al.*, 2014).

También podría explicarse el hecho al fenómeno propio de ósmosis, proceso mediante el cual el agua se mueve a través de las membranas, parte del agua que se encuentra en la zona interna de la bacteria habrá pasado a la zona externa en donde se halla un alto contenido de azúcar, así se pensaría que el agua paso de la zona de baja concentración a la de alta concentración de osmolitos externos, bajo este argumento, se pensaría que los osmolitos presentes en la miel provocaron la salida del agua del interior celular de los microorganismos y de esta manera deshidratándolos y por ende inactivándolos (Ball, 2007).

Por otro lado, el hecho de que la miel tipo mantequilla haya tenido un mayor efecto inhibitorio que la miel proveniente de Guerreo y la miel de avispa de Oaxaca, precisamente se puede atribuir a que la miel tipo mantequilla presenta un menor porcentaje de agua, concentrando así los principios activos, lo que probablemente favoreció una mayor deshidratación las bacterias, aunado a la presencia de las bacteriocinas Kwakman *et al.* (2010).

Los resultados obtenidos en cuanto al efecto inhibitorio concuerdan con los descritos por varios autores; Estrada (2005) mostró el efecto inhibitorio de miel a diferentes concentraciones de 75, 50, 25, 12.5 y 6.25% (v/v) en *S. aureus*, *E. coli*, *S. enteritidis.* Zamora (2011) evaluó el efecto antibacteriano de diferentes tipos de miel en *S. aureus*, *E. coli*, *Salmonella, el* 90% de las muestras de miel pura ejercieron un efecto inhibidor sobre *S. aureus* y el 87% sobre *E. coli.* Cabrera *et al.* (2003) utilizaron miel de abeja *Apis mellifera scutellata* colectada en dos épocas del año, presentando un mayor efecto en *E. coli.*

Las bacterias Gram negativas se caracterizan por presentar una membrana externa rica en polisacáridos y proteínas altamente selectivas llamadas porinas además de la pared de peptidoglicano, esta propiedad podría ser uno de los factores por lo que resultan ser más resistentes a diferencia de las bacteria Gram positivas que carecen de esta membrana, los datos difieren con los obtenidos por Silici *et al.* (2010) quienes mostraron el efecto de diferentes muestras de miel obtenida de plantas de la misma especie pero de diferente origen; ellos encontraron que las bacterias Gram-positivas, como *S. epidermidis* y especialmente *S. aureus* resultaron ser más resistentes. Esto se puede atribuir al origen mismo de las cepas bacterianas y al tipo de miel de la zona.

Como perspectiva, proponemos continuar con el trabajo, ampliando el estudio fitoquímico de los tipos de miel analizadas, hacer una determinación de proteínas y los derivados metabólicos de como ácido láctico y peróxido, a la vez también sería conveniente en trabajos futuros aislar bacterias lácticas y probarlas de manera independiente contra bacterias de interés médico, para validar los conocimientos propuestos en la literatura.

CONCLUSIONES

S. aureus resultó ser sensible a la miel tipo mantequilla y con sensibilidad intermedia a la miel de abeja proveniente de Guerrero.

S. typhi y *E. coli* mostraron una sensibilidad intermedia ante la miel de abeja miel tipo mantequilla y la miel proveniente de Guerrero.

Las tres bacterias resultaron resistentes a la miel de avispa.

REFERENCIAS

Cabrera, L. (2003). *Actividad antibacteriana de miel de abejas multiflorales (Apis Mellifera Scutellata) del estado Zulia.* Venezuela.

Cabrera, L. (2006). *Actividad antibacteriana no-peróxido de mieles zulianas.*

Costa, N. E. M. (2004). La *etnoentomología de las avispas (Hymenoptera, Vespoidea) en el poblado de Pedra Branca, estado de Bahia, nordeste de Brasil.* Universidad Estatal de Feira de Santana. Departamento de Ciencias Biológicas. 34: 247–262. Recuperado de http://www.sea-entomologia.org/PDF/BOLETIN_34/B34-056-247.pdf

Estrada, H. (2005). *Evaluación de la actividad antimicrobiana de la miel de abeja contra Staphylococcus aureus, Staphylococcus epidermis, Pseudomonas aeuroginosa, Escherichia coli, Salmonella entereditis, Lisrteria monocytogenes y Aspergillus niger.*

Koneman, E. W. (2004). *Diagnóstico microbiológico*. Estados Unidos: Editorial Panamericana. Kwakman, P. H. S., te Velde, A. A., de Boer, L., Speijer, D., Vandenbroucke-Grauls, C. M. J. E., Zaat, S. A. J. (2010). *How honey kills bacteria. The FASEB Journal*. 24: 2576 – 2582.

Mead, P. S., Slutsker. L., Dietz, V., McCaig, L., Bresee, J., Shapiro, C., Griffin, P., Tauxe, R. (1999). *Food-Related illness and death in the United States*. *Emerg Infect Dis*. 5: 607–25.

Olofsson, T. C., Butler, È., Markowicz, P., Lindholm, C., Larsson, L., Vásquez, A. (2014). *Lactic acid bacterial symbionts in honeybees – an unknown key to honey's antimicrobial and therapeutic activities. International Wound Journal*. 11(5).

Paganini, D. H., Verdaguer, V., Rodríguez, A. C., Latta, P. D., Hernández, C., Berberian, G., Pinheiro, J. L., Rosanova, M. T. (2006). *Infecciones causadas por Staphylococcus aureus resistentes a la meticilina en niños provenientes de la comunidad en niños de la Argentina. Arch. Argent. Pediatr Arch.* 104: 295-300. Recuperado de

http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0325-00752006000400004&lng=es&nrm=iso.

Patel H. R., Krishnan C. G. A., Thanveer K. (2013). Antimicrobial effect of honey on *Streptococcus mutans* – an in vitro study. *International Journal of Dental Science and Research,* 1: 46–49.

Piana, L., Ricciardelli, D. G., Isola, A. (1988). *Identification of some antibacterial constituents of New Zealand Manuka honey*. *Journal of Agricultural and Food*.

Plascencia, B. L., Aldama, L. O., Vázquez, J. H. A. (2005). *Vigilancia de los niveles de uso de antibióticos y perfiles de resistencia bacteriana en hospitales de tercer nivel de la Ciudad de México*. *Salud Pública de México*. 47: 219-226.

Posey, D. A. (1986). *Etnoentomologia de tribos indígenas da Amazônia*. *Suma etnológica brasileira: etnobiologia*. D. Ribeiro (ed.). pp. 251-271.

Silici S., Sagdic O., Ekici L. (2010). Total phenolic content, antiradical, antioxidant and antimicrobial activities of Rhododendron honeys. *Journal of Food Chemistry,* 121: 238–243.

Zaidi, M. B., López, C. M., Calva E. (2006). *Estudios mexicanos sobre Salmonella: epidemiología, vacunas y biología molecular*. *Revista Latinoamericana de Microbiología*. 48: 121–125.

Zamora, L. G., Arias, M. L. (2011) *Calidad microbiológica y actividad antimicrobiana de la miel de abejas sin aguijón*. *Revista Biomed*. 22: 59-66. Recuperado de

http://www.revbiomed.uady.mx/pdf/rb112223.pdf

Efecto de medicamentos genéricos y de patente sobre *Salmonella typhimurium*

Hernández Monterde Eduardo Adrián, Delgado Moreno Francisco Javier, Campoy Otero Emelia, Herrera Rojas Diana, Villalobos Ezeta Jorge Luis

Universidad Nacional Autónoma de México. FES-Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Colonia los Reyes Iztacala, Estado de México, CP 54090.

ecojc@unam.mx

Fecha de aceptación: 5 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las enfermedades gastrointestinales provocadas por el género *Salmonella* son una de las primeras causas de morbilidad y muerte en México. En el país la patente es el título oficial que otorga un organismo del estado por 20 años desde la fecha de solicitud. Cuando la patente o modelo de utilidad expira, pasa al dominio público. Se evaluó el efecto inhibitorio de Ampicilina y Ceftriaxona en sus presentaciones de patente y genérico sobre *Salmonella typhimurium. Se siguió la técnica de su*sceptibilidad antimicrobiana de Kirby Bauer, empleando una cepa de *Escherichia coli* de referencia ATCC 95922 como testigo. Los datos se analizaron mediante una prueba t de student y una ANOVA bifactorial con α 0.05. *S. typhimurium* y *E. coli,* resultaron ser sensibles a la ceftriaxona y ampicilina en ambas presentaciones. *S. typhimurium* resulto ser resistente a ampicilina patente y genérico. *E. coli* presentó sensibilidad intermedia a la ampicilina patente y genérico.

Palabras clave: patente; resistencia antibacteriana; *Salmonella typhimurium.*

ABSTRACT

Gastrointestinal diseases caused by Salmonella is one of the leading causes of morbidity and death in México. Patent in the country is the official title that confers a state agency for 20 years from the application date. When the patent expires or utility model then is of the public domain. The inhibitory effect of Ampicillin and Ceftriaxone in their presentations on patent and generic *Salmonella typhimurium* was evaluated. Antimicrobial susceptibility technique Kirby Bauer was followed using a strain of *Escherichia coli* ATCC 95922 as reference control. Data were analyzed by Student t test and bivariate ANOVA with α 0.05. *S. typhimurium* and *E. coli* were found to be sensitive to both ampicillin and ceftriaxone presentations. *S. typhimurium* were resistant to ampicillin patent and generic. *E. coli* presented intermediate sensitivity to the patent and generic ampicillin.

Key words: patente; antibacterial resistance; *Salmonella typhimurium.*

INTRODUCCIÓN

Las enfermedades gastrointestinales son una de las primeras causas de consulta médica y también una de las primeras causas de muerte en México y en el mundo, representan una de las infecciones gastrointestinales de mayor morbilidad y mortandad entre los lactantes y niños, se ha estimado que en Asia, África y Latinoamérica la probabilidad de que un niño muera antes de los 5 años puede llegar a 50%, aunque esto depende de factores socioeconómicos y nutricionales (Hernández, 2011).

Estudios gubernamentales realizados en México en el 2003 reportaron 4 556 decesos causados por infecciones intestinales, en el 2001 la Secretaría de Salud (SSA) informó que las enfermedades gastrointestinales, ocasionadas por bacterias o parásitos, ocupaban la decimocuarta causa de fallecimientos a nivel nacional, y que los estados con mayor incidencia eran: Chiapas, Oaxaca, Guanajuato, Veracruz, Puebla, y el Distrito Federal. Tan solo en el 2008, el Seguro Social brindó 2 millones 188 consultas por enfermedades gastrointestinales. La falta de un sistema de vigilancia con comunicación entre epidemiólogos, clínicos y el sector veterinario, así como la falta de infraestructura necesaria, impide que países como el nuestro pueda identificar las principales serovariedades de *Salmonella* en las diferentes clases de alimentos, así como el riesgo que cada una de estas para la salud de los seres humanos (Zaidi, 2006).

Una de las enfermedades gastrointestinales de importancia, es la salmonelosis, que presenta cuadros de recurrencia debido a diferentes factores como lo son la variedad de climas, la forma de vida de sus habitantes, que les obliga muchas veces a tener que alimentarse de comida cuya procedencia y preparación no es del todo higiénica, aunado a esto la economía les obliga a consumir dichos productos. Los animales de corral para el consumo humano, como pollos, cerdos y bovinos, son los reservorios más frecuentes de *Salmonella*, por tanto, la ingestión de alimentos directa o indirectamente contaminados es la causa más común de las infecciones en el humano (Benavente, 2010).

La participación de los distintos microorganismos difiere de un área geográfica a otra y del grupo de población estudiado, la principal población vulnerable a las enfermedades infecciosas del aparato gastrointestinal se hallan entre los 25 y 44 años de edad; le siguen los grupos de 1 a 4 años y los menores de 1 año (cólera, fiebre tifoidea, infecciones intestinales por otros organismos, y las mal definidas intoxicación alimentaria bacteriana, paratifoidea y otras salmonelosis y shigelosis) teniendo presentes los datos reportados, del año 2000 al 2008, en el boletín epidemiológico de México.

Salmonelosis

El cuadro clínico de Salmonelosis se caracteriza por tener un periodo de incubación muy variable, que puede ir de las 6 a las 72 h en promedio. Provoca gastroenteritis o endocolitis, cuya sintomatología es fiebre, diarrea (de leve a fulminante), nauseas, vómito y dolor abdominal.

En el 2003, la paratifoidea y otros tipos de enfermedades relacionadas al género ocuparon el vigésimo cuarto lugar dentro de todas las causas de enfermedad, con 103 815 casos. Para el 2008, ocupó el décimo noveno lugar, con 122 422 casos, los estados en los que se ha reportado el mayor número de casos son: Tabasco, Chiapas, Coahuila, Sinaloa, y Veracruz. Las entidades federativas con menos reportes fueron Durango, Hidalgo, México, San Luís Potosí, y Tlaxcala. Con respecto al sexo, en 2008, el mayor porcentaje de casos correspondió a mujeres, con 67%.

Durante el período 2000-2008 se ha dado un incremento en el número de casos en paratifoidea y otros tipos de salmonelosis (Figura 1).

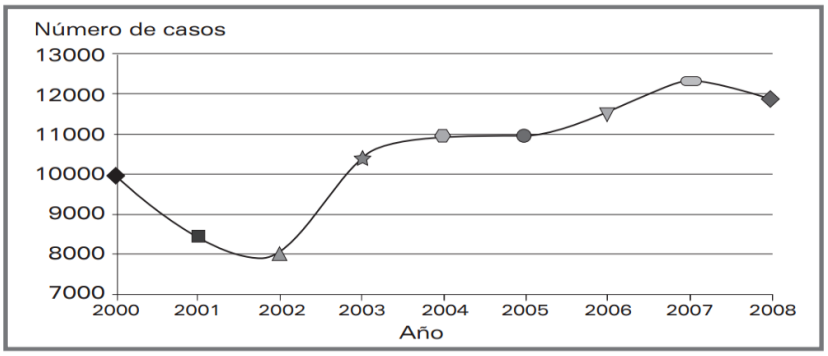


Figura 1. *Distribución de casos de paratifoidea y salmonelosis entre 2000 y 2008.*

La salmonelosis es causada por Salmonella *spp.*, de la que existen más de 2 500 serotipos, los serotipos aislados en México más frecuentes son: *typhimurium* y *enteritidis* (Hernández, 2011). Se caracteriza por pertenecer a la familia enterobacteriaceae, es Gram negativa, anaerobia facultativa, no esporulada y con flagelos peritricos.

El tratamiento que se utiliza para combatir este padecimiento consiste en la prescripción médica de cloranfenicol, ampicilina, amoxicilina, trimetoprima-sulfametoxazol, ciprofloxacino y ceftriaxona (Zaidi, 2006).

Ampicilina

Antibiótico bactericida de amplio espectro, particularmente eficaz contra algunos microorganismos Gram-negativos. Su efecto se atribuye a que se une e inactiva a la transpeptidasa, acción que evita el entrecruzamiento de las cadenas de peptidoglucano, que le dan fuerza y rigidez a la pared bacteriana, además de inhibir la reproducción y crecimiento, y provoca alargamiento y lisis de las bacterias susceptibles (Rodríguez, 2005).

Ceftriaxona

Las cefalosporinas tienen un espectro antibiótico más amplio que las penicilinas, y la mayoría son resistentes a las ß-Lactamasas; así mismo su mecanismo de destrucción bacteriana es similar al de las primeras. La resistencia bacteriana de las cefalosporinas explica principalmente a la hipermeabilidad del microorganismo al sitio de acción del fármaco, así por la producción de la enzima ß-Lactamasa. Las cefalosporinas de tercera generación son menos activas contra los organismos gran-positivos, pero más potentes con enterobacterias (Uriate, 2003).

Patentes en México

En México la patente es el título oficial que otorga un organismo del Estado, a quien registra una invención que confiere el derecho de explotarla en forma exclusiva durante 20 años desde la fecha de solicitud. Este régimen es uno de los mecanismos de incentivo que las leyes prevén para alentar la innovación. Cuando la patente o modelo de utilidad expira, así mismo la protección y la invención pasa a pertenecer al dominio público; es decir, el titular deja de tener derechos exclusivos sobre la invención, que pasa a estar disponible para la explotación comercial por terceros interesados (R.I.S., 2011).

Después de liberada la patente, esta queda a disposición de otros laboratorios que han visto una oportunidad de producir el medicamento y a su vez ofrecerlos a un precio más cercanos al costo de producción (PROFECO, 2010), tomando en cuenta las posibilidades económicas de los diferentes sectores poblacionales. Previo a autorizar la producción de un medicamento genérico de un laboratorio

interesado, la Secretaria de Salud debe verificar que este cumpla con todos los requerimientos del Reglamento de Insumos para la Salud.

Un medicamento genérico, es aquel que contiene el mismo principio activo que el de patente, sin embargo, su eficacia no ha sido demostrada en ensayos clínicos, y por lo tanto, sus parámetros farmacéuticos no son equiparables a los del medicamento innovador

A mediados de los 80´s hubo una reducción en la cantidad de patentes registradas, a lo que la industria farmacéutica respondió dándole mayor responsabilidad a los departamentos de publicidad y marketing (PROFECO, 2010).

Estudios realizados entre 1994 y 2008 por el Instituto de Medicina de Harvard demostraron que los medicamentos evaluados resultaron tener el mismo efecto, contrario a lo que aseguraban las empresas farmacéuticas en comunicados de prensa. Si se considera que el precio de los medicamentos genéricos es hasta un 80% menor que los medicamentos de patente, para el público en general resulta mucho más accesible adquirir este tipo de medicamentos para cumplir con el tratamiento o prescripción que el médico indica.

En 2010, la Secretaria de Salud estableció que todo medicamento genérico o similar debería de someterse a pruebas de bioequivalencia para su subsecuente producción; sin embargo se concedió a los laboratorios de medicamentos similares un permiso especial pero con un plazo límite para cumplir con la reglamentación establecida. Aún hoy en día no se tiene certeza de que todos los laboratorios se atengan a dicha reglamentación por lo cual es indispensable que instituciones públicas lleven a cabo pruebas para determinar la equivalencia entre diversos medicamentos.

En caso del género *Salmonella* el medicamento que debería utilizarse como primera opción es la ceftriaxona, una cefalosporina de tercera generación que posee un espectro mayor que las penicilinas, sin embargo la cuestión es que el medicamento señalado para el tratamiento de la infección continua siendo en muchos casos la ampicilina, por lo que surge la cuestión si ¿verdaderamente hay una diferencia entre el efecto de ambos medicamentos en el tratamiento de salmonelosis de patente y genérico?.

Bamfi *et al.,* (1989) llevaron a cabo un estudio con respecto a la sensibilidad, de 641 cepas de *Salmonella typhi*, aisladas entre los años 1958 y 1974, frente a cloranfenicol. El autor señala la necesidad de realizar estudios sistemáticos sobre la sensibilidad de *S. typhi* a este antibiótico dada la existencia de algunas cepas de Salmonella a dicho antibiótico

Andraca *et al.,* (2001), realizaron una revisión y síntesis de información sobre un grupo importante de antibióticos que recientemente ha tenido gran desarrollo: las cefalosporinas. Se señalan aspectos tan diversos como su origen, absorción, mecanismo de acción, farmacocinética, clasificación, actividad *in vitro*, así como sus dosificaciones e indicaciones y contra indicaciones con el propósito de lograr que médicos generales integren y actualicen el espectro en el uso clínico de estos agentes antimicrobianos.

Navarro et al. (2007), argumentan que el patrón de resistencia en enterobacterias se relaciona con el principal mecanismo de los medicamentos betalactamicos y a los aminoglicosidos, respectivamente, por lo que se traduce en un patrón de resistencia concreto que permite deducir la/las enzimas implicadas. Sin embargo, la resistencia enzimática no es el único mecanismo y muy frecuentemente el patrón observado es multifactorial. La resistencia a las quinolonas se debe a mutaciones puntuales y secuenciales, que pueden ir seleccionando escalonadamente su resistencia.

Es por ello que debido a todo lo anterior y bajo los antecedentes que se tienen sobre la efectividad de los antibióticos de patente y genérico y sobre los mecanismos de resistencia que pueden desarrollar las bacterias se propuso determinar el efecto inhibitorio de Ampicilina y Ceftriaxona en sus presentaciones de patente y genérico sobre *S. typhimurium.*

METODOLOGÍA

Bacteria

La cepa de *S. typhimurium* se obtuvo del laboratorio de Fitoquímica y bacteriología de la FES Iztacala y se conservó en agar nutritivo a 4° C.

Antibióticos

Los antibióticos se obtuvieron en farmacias de medicamentos genéricos y fueron almacenados en un lugar fresco.

Se prepararon soluciones isotónicas de NaCl al 20%, con 10 ml cada una a una concentración de 11.27 mg de ampicilina patente, 10.24 mg de ampicilina genérico, 36.17 mg de ceftriaxona patente y 36.31 mg de ceftriaxona genérico.

Prueba de susceptibilidad microbiana por difusión en agar Prueba de Kirby Bauer

A partir de un cultivo bacteriano de 24 horas Se seleccionaron de 5 a 6 colonias y se inocularon en solución salina fisiológica, hasta alcanzar la turbidez de 0.5 de la escala de Mac Farland equivalente 1.5 X108 cel/ml.

La bacteria se sembró por estría en medio agar Muller Hinton utilizando un hisopo estéril, girando la caja seis veces con la finalidad de formar un tape celular homogéneo. Se dejaron 15 min en reposo.

Se utilizaron discos de papel Watman de 6 mm de diámetro para aplicar cuatro tratamientos: ampicilina genérica y patente 10 µg cada una ceftriaxona patente y genérico 30 µg. Los sensidiscos se colocaron sobre la superficie del agar, presionando para asegurar contacto pleno con la superficie. Las placas se incubaron a 35 ºC durante 24 h.

Se utilizó una cepa de referencia de *Escherichia coli* 95922, como grupo testigo.

Se midieron los halos de inhibición y se interpretaron los datos de acuerdo al CLSI. Se analizaron mediante un estadístico ANOVA.

Se realizaron 10 repeticiones para el tratamiento *S. typhimurium* y 10 repeticiones para control con *E.coli*, aplicando un diseño experimental en bloques.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo con el estadístico t de Student, se presentaron diferencias significativas para el efecto de ceftriaxona de patente entre *S. typhimurium y E. coli, en los* cuales se presentaron halos de inhibición promedio de 33 mm y 37 mm de diámetro respectivamente (Figura 2).

De igual modo se presentaron diferencias significativas para el efecto de ceftriaxona presentación genérico entre las dos bacterias, también se presentaron halos de inhibición de 33 y 36 mm de diámetro respectivamente (Figura 3).

De acuerdo con los criterios de CLSI, las bacterias resultaron ser sensibles a ambos medicamentos (Tabla 1).

Tabla 1. Criterios establecidos por CLSI para la Ceftriaxona

Diámetro en mm (CLSI)		
Susceptible	Intermedia	Resistente
≥23	20-22	≤19

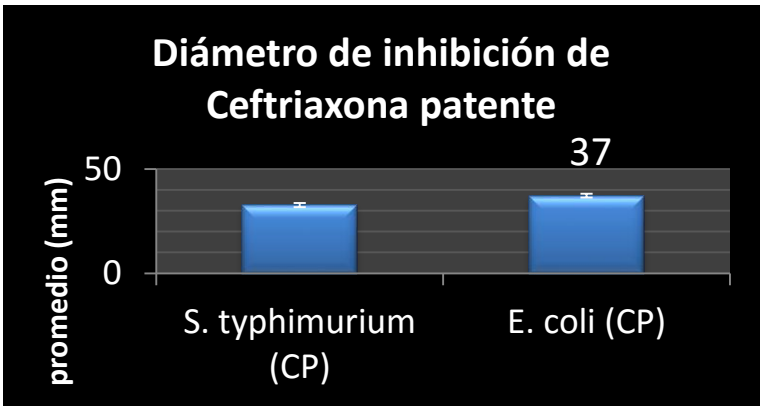


Figura 2. *Efecto inhibitorio de Ceftriaxona de Patente*

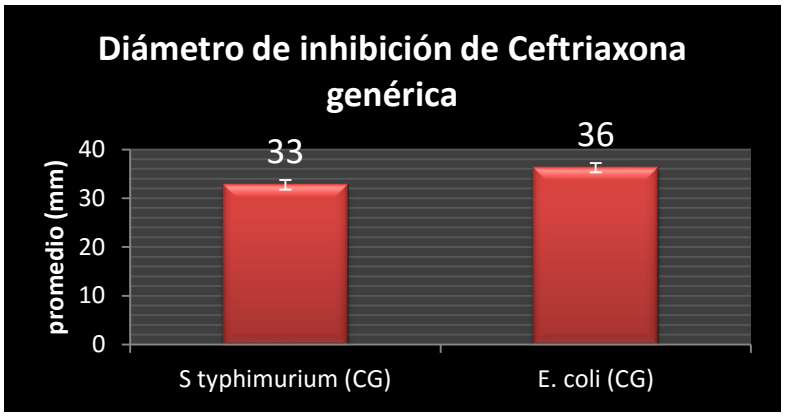


Figura 3*. Efecto inhibitorio de Ceftriaxona presentación genérico*

En cuanto al efecto de la ampicilina patente y genérico, se observó que *S. typhimurium* resulto ser resistente a este medicamento en sus dos presentaciones (Figura 4).

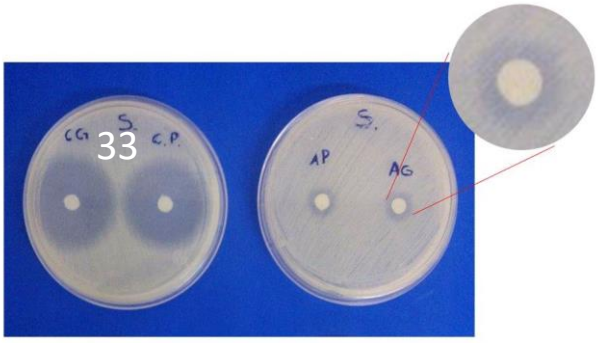


Figura 4. *Se muestra en la imagen la difusión del principio activo, pero no la inhibición de la bacteria a la ampicilina.*

De acuerdo con el estadístico ANOVA de dos factores para determinar la significancia del efecto de los medicamentos en ambas presentaciones y el análisis LSD con un α 0.05 para *E. coli,* se observaron diferencias significativas entre los tratamientos, siendo la Ceftriaxona patente y genérico la que mostro mayor efecto con halos de inhibición promedio de 37 y 36 mm y para la ampicilina patente y genérico los halos de inhibición fueron de 20 y 19 mm en promedio. De acuerdo con CLSI, la bacteria resulto ser sensible a la ceftriaxona y de sensibilidad intermedia para la ampicilina patente y genérico, Figuras 5 y 6.

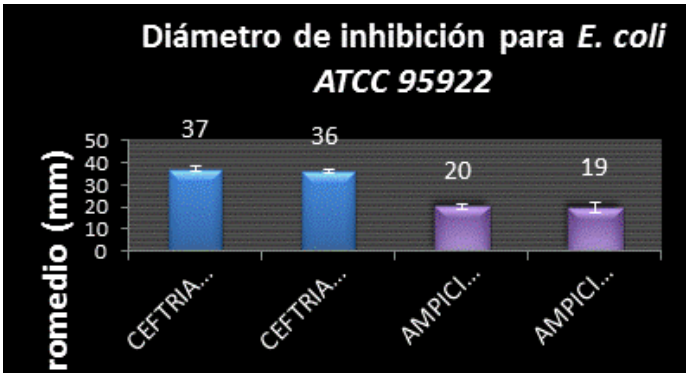


Figura 5. *Efecto inhibitorio de Ceftriaxona y ampicilina de patente y genérico en E. coli.*

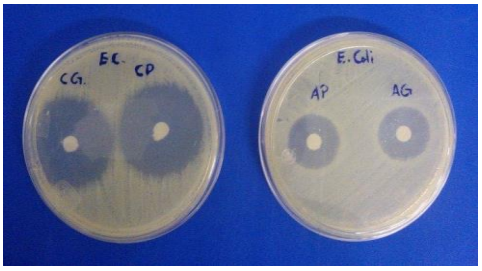


Figura 6. Se muestran los halos de inhibición de *E. coli* por ambos medicamentos en sus dos presentaciones.

Los datos sobre la inhibición en *E. coli* validan de alguna manera la metodología empleada, ya que como cepa de referencia, los valores se hallan dentro de los rangos establecidos por el CLSI para el control de calidad en la evaluación de los antibióticos empleados.

Los datos permiten inferir que la cepa de *Salmonella typhimurium* al ser una cepa ambiental, probablemente le confiere un mayor grado de resistencia a la ampicilina.

Si bien la ampicilina es un antibiótico de amplio espectro, eficaz contra algunos bacterias Gramnegativas que inhibe la transpetidación para la formación de la pared del peptigdoglicano (Rodríguez, 2005), existen cepas que han dearrollado mecanismos de resistencia, tal es el caso de la cepa de estudio *S. typhimurium.*

Por otro lado, las cefalosporinas tienen un espectro antibiótico más amplio que las penicilinas, la existencia de cepas resistentes se explica principalmente por la presencia de la enzima ß-Lactamasa que impide la unión del antibiótico a los puentes peptídicos del peptidoglicano. Sin embargo en este estudio no fue el caso, debido a que las bacterias resultaron ser sensibles a este fármaco. Los datos difieren con lo señalado por Uriate (2003), quien demostró la resistencia de las bacterias como *E. coli* y *Salmonella* al fármaco, probablemente se debe a la existencias de cepas resistentes debido a su información genética y al origen de la muestra. Mientras que para *E. coli* que es una cepa de referencia,

quizá el hecho de estarla manteniendo bajo condiciones de cultivo estándar ha perdido la capacidad de desarrollar factores de virulencia.

CONCLUSIONES

S. typhimurium y E. coli resultaron ser sensibles a la ceftriaxona y ampicilina en ambas presentaciones.

S. typhimurium resultó ser resistente a ampicilina patente y genérico.

E. coli presentó sensibilidad intermedia a la ampicilina patente y genérico.

REFERENCIAS

PROFECO

http://www.profeco.gob.mx/encuesta/mirador/2010/cons_med_2010.pdf

Mendoza, M. del. C., Herrero, A., Rodicio, M. R. 2009. Ingeniería evolutiva en *Salmonella*: la emergencia de plásmidos híbridos de virulencia-resistencia a antimicrobianos en serotipos no tifoideos. *Enferm Infecc. Microbiol. Clin.*, 27: 37–43

Navarro, F., Mesa, R.J., Miro, E., Gómez, L., Mirelis, B., Coll. P. 2007. Evidence for convergent evolution ofCTX-M-14 ESBL in *Escherichia coli* and its prevalence. *FEMS Microbiol. Lett.* 273: 120–123

Zaidi, M.B., López, M.C., y Calva, E. 2006. Estudios mexicanos sobre Salmonella: epidemiología, vacunas y biología molecular. *Rev. Latinoam. Microbiol.* 48: 121-125

Producción de bajo costo de carbón activado de cáscara de coco

Martínez Domínguez Mario Iván, Gudiño Negrete Manuel, Padilla Ramírez Amando José

Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Fisicoquímica.
Av. Universidad 3000, Ciudad Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, D.F., CP 04510.

marioz-05@hotmail.com

Fecha de aceptación: 10 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El carbón activado es carbón poroso que adsorbe compuestos, principalmente orgánicos, presentes en un gas o en un líquido. Lo hace con tal efectividad, que es el purificante más utilizado en el mundo, el 42% del carbón activado se utiliza para la purificación de agua. Se realizó un proceso de activación química a temperatura ambiente y con un bajo costo utilizando cáscara de coco como fuente de carbón. Se obtuvieron resultados de adsorción y calidad de carbón similares a otros carbones activados comerciales.

Palabras clave: activación química, cáscara de coco, carbón activado, bajo costo, temperatura ambiente.

ABSTRACT

Active carbon is a porous carbon which adsorbs compounds, mainly organic; such compounds might be present in a gas or in a liquid. Due to its efficiency it is the most used purifier in the world, 42% of the active carbon is used for water purification. A process of chemical activation with low cost and room temperature of carbon was done using coconut shell as the carbon source. The adsorption and quality results were similar to other commercial active carbons.

Key words: chemical activation, coconut shell, active carbon, low cost, room temperature.

INTRODUCCIÓN

Importancia

El tratamiento de aguas residuales es una cuestión prioritaria a nivel mundial, ya que es importante disponer de agua de calidad y en cantidad suficiente, lo que permitirá una mejora del ambiente, la salud y la calidad de vida. En México, debido a la insuficiente infraestructura, los altos costos, la falta de mantenimiento y de personal capacitado, sólo 36 % de las aguas residuales generadas reciben tratamiento, lo cual crea la necesidad de desarrollar tecnologías para su depuración. La filtración por carbón activado se emplea en el tratamiento de aguas, debido a su gran capacidad de adsorción de diversos compuestos, sumado a la posibilidad de limpieza del lecho filtrante con gran facilidad y rapidez, así como a la capacidad de regeneración del mismo. El fenómeno de adsorción puede estudiarse con relativa facilidad en el laboratorio. Una de las técnicas más sencillas para analizar el grado de adsorción de un material sobre un adsorbente consiste en trabajar con disoluciones del adsorbato a diferentes concentraciones.

Adsorción

Los átomos de carbono que forman un sólido al que llamamos “carbón”, se ligan entre sí mediante uniones de tipo covalente, la Figura 1 muestra una micrografía del carbón activado. Cada átomo comparte un electrón con otros cuatro átomos de carbono (hay que recordar que en las uniones iónicas, el átomo más electronegativo le roba uno o más electrones al otro). Los átomos que no están en la superficie, distribuyen sus cuatro uniones en todas las direcciones. Pero los átomos superficiales, aunque están ligados con otros cuatro, se ven obligados a hacerlo en menor espacio, y queda en ellos un desequilibrio de fuerzas. Ese desequilibrio es el que los lleva a atrapar una molécula del fluido que rodea al carbón. La fuerza con la que el átomo superficial de carbono atrapa a la otra, se llama “Fuerza de London”, que es uno de los siete tipos de “fuerzas de Van der Waals”. Se considera una unión fisicoquímica, suficientemente fuerte para retener al adsorbato, pero no tan fuerte como para considerarla una unión química irreversible que forma una nueva estructura molecular. Por ello, la adsorción es reversible y el carbón activado puede reactivarse para utilizarse de nuevo. Como se mencionó, las moléculas que adsorbe el carbón tienden a ser covalentes; no iónicas, pues estas últimas tratarían de robar o de donar electrones a los átomos de carbono. Las uniones entre átomos de carbono e hidrógeno son covalentes, y es por ello que el carbón es un buen adsorbente de moléculas orgánicas (Alpesa Carbones, 2004).

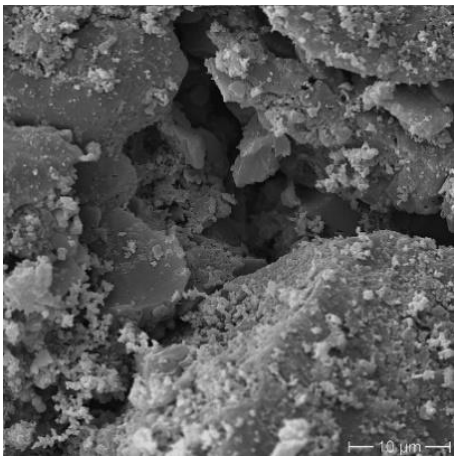


Figura 1. *Imagen de carbón activado (Harris et.al, 2008).*

Activación del carbón

Activar un carbón consiste en hacerlo poroso para ampliar su capacidad de adsorción (Clarimex, 2001). El carbón de cáscara de coco tiene un área superficial cercana a los 30 m^2/g, después de ser activado éste puede presentar un área superficial de 200-500 m^2/g. La activación de carbón consiste principalmente en crear poros en la superficie del mismo, esto se logra oxidando átomos de carbón a CO_2, de esta forma se liberan de la red cristalina y los espacios que dejan estos carbonos lo van haciendo más poroso (CPL Carbon Link, 2011). Existen dos procesos para activar carbón; el proceso químico y el proceso físico.

Los procesos térmicos (físicos) consisten en provocar una oxidación parcial del carbón, para lograr que se formen los poros, pero evitando que se gasifique y se pierda más carbón del necesario. Esto ocurre a temperaturas que están entre los 600 y los 1100 °C, en una atmósfera controlada, que se logra mediante la inyección de una cantidad adecuada de vapor de agua o de nitrógeno.

Los procesos químicos parten de la materia prima antes de carbonizarse. Los reactivos son agentes deshidratantes como ácido fosfórico, hidróxido de potasio o $CaCl_2$, que rompen las uniones que ligan entre sí a las cadenas de celulosa. Después de esta etapa, el material se carboniza a una temperatura relativamente baja, de unos 550 °C y luego se lava para eliminar los restos de reactivo y de otros subproductos (Levine, 2004).

METODOLOGÍA

Selección de la materia prima y los reactivos

Fuente de carbón

Dado que queríamos producir un carbón activado para purificar agua, necesitábamos que presentara ciertas propiedades mecánicas: la primera es que debía tener una densidad alta ya que de esta forma se puede depositar en el lecho y la segunda es que la dureza fuera tal que resistiera el flujo constante de agua y no perdiéramos gran cantidad de material. De igual forma se requería que la materia fuera de bajo costo y que tuviera el menor impacto ambiental posible. Con estas dos ideas en mente decidimos utilizar cáscara de coco, ya que el carbón obtenido de éste material presenta las propiedades mecánicas antes mencionadas y por otra parte es un producto de desecho, puesto que no se utiliza para otros procesos.

Reactivo

Se tomó la decisión de activar el carbón de forma química, ya que los procesos de activación térmica si bien son más eficientes, el costo es mucho mayor y por otra parte requieren equipo más sofisticado. De los posibles agentes químicos, es decir agentes deshidratantes, decidimos utilizar el menos peligroso y más económico que encontramos, es decir cloruro de sodio.

Proceso de activación

Ya que el proceso propuesto en este trabajo es un proceso de activación químico y de bajo costo, decidimos carbonizar primero la cáscara de coco utilizando esta misma como combustible, al hacerlo de dicha forma no pudimos tratar la cáscara con nuestra disolución de agente desecante ya que se encontraría húmedo lo que impediría que se carbonizara, por lo cual decidimos tratar a la materia prima después de carbonizarla, por otra parte la forma en la que haríamos llegar el agente desecante al carbón sería a través de un medio acuoso para asegurar la inocuidad y la uniformidad de este proceso, así que utilizamos una disolución 0.25 M de NaCl para activar al carbón.

Producción de carbón activado

Utilizando los dos puntos anteriores, desarrollamos un proceso sencillo de producción de carbón activado, mostrado en la Figura 2.

Valoración

Adsorción

Para valorar la adsorción del carbón activado se tomaron tres disoluciones de ácido acético de diferentes concentraciones 0.25-1 M, se agregaron 50 mL de cada una y se agregó una porción de carbón activado, se puso en agitación durante 30 min y se procedió a filtrar, para después titular con una disolución de NaOH estandarizada 0.98M, por diferencia de concentraciones se obtuvo la cantidad de ácido acético adsorbido y se calculó la adsorción (mol de ácido/g de carbón), se comparó con una muestra comercial de la marca Conquimex.

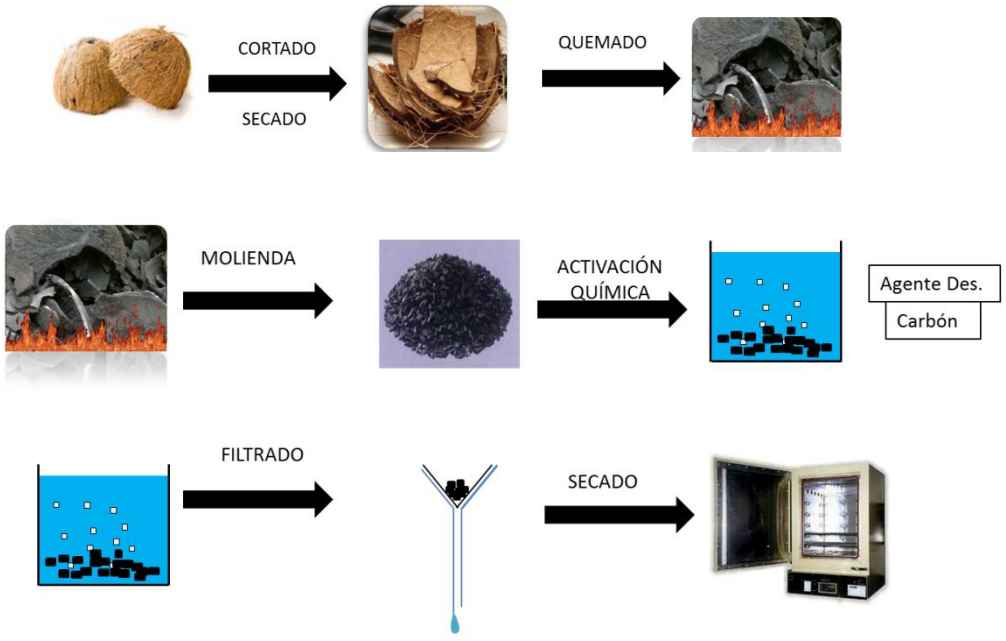
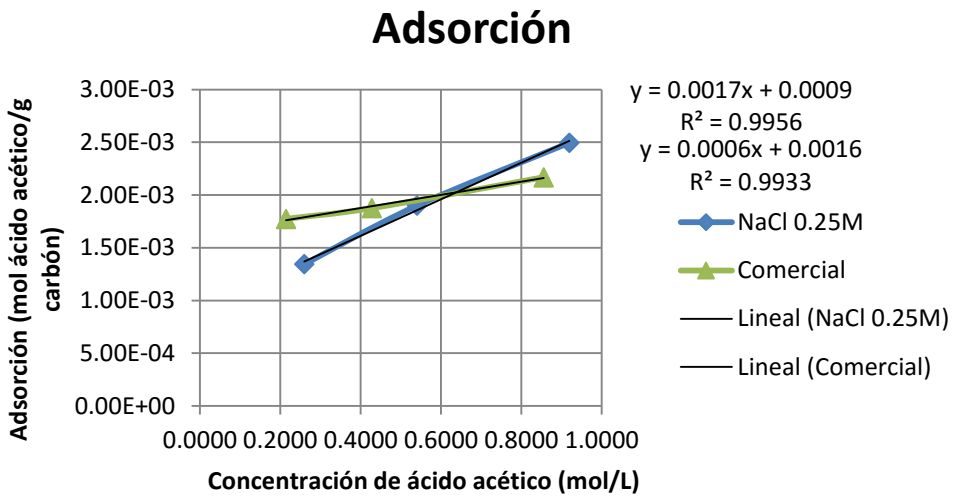


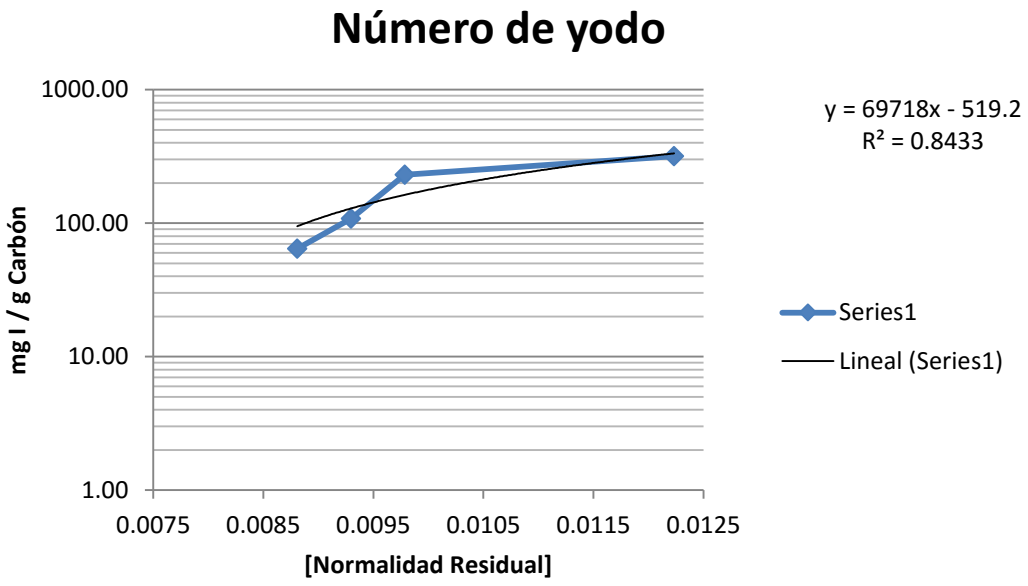
***Figura 2**. Proceso de activación del carbón.*

Número de Yodo

El número de yodo se obtuvo de una forma similar al proceso anterior, sin embargo en este caso el adsorbato era yodato de potasio y el titulante era tiosulfato de sodio, utilizamos almidón como indicador. El número de yodo por convenio se encuentra en el 0.02 de normalidad residual.



Gráfica 1. *Adsorción de ácido acético*



Gráfica 2. *Número de yodo*

Densidad aparente

Para calcular la densidad aparente se pesó una probeta de 25 mL y se llenó de carbón, manteniendo un ritmo constante, por último se pesó de nuevo y por diferencia de pesos obtuvimos la masa que ocupaba los 25 mL, de ahí calculamos la densidad aparente.

Porcentaje de humedad

Se pesaron en un recipiente de vidrio con tapa una cantidad aproximada a los 0.7 g de carbón, se puso en una estufa de secado a 100 °C para eliminar la humedad, posteriormente se dejó enfriar en un desecador y se volvió a medir la masa de carbón, por diferencia de masas se obtiene la masa de agua perdida y se calcula el porcentaje de humedad.

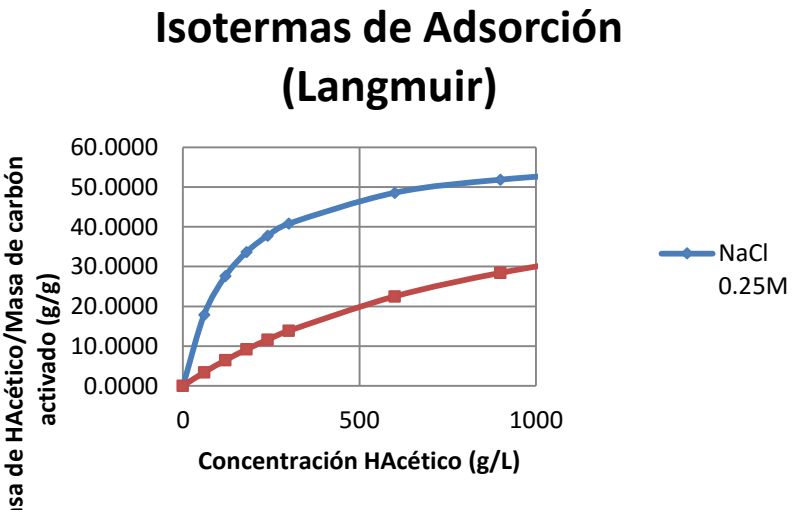
pH

Se pesaron 5 g de carbón activado seco, se pusieron en un vaso de precipitados junto con 50 mL de agua, se dejó hervir durante 30min con un sistema de enfriamiento para evitar la pérdida de agua y se midió el pH con un pHmetro previamente calibrado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Adsorción

Con la gráfica 1 se realizó un ajuste por mínimos cuadrados y a partir de estos datos se creó una isoterma de adsorción de Langmuir, con la cual se puede observar de mejor forma la adsorción del carbón en estudio.



Gráfica 3. *Isotermas de adsorción.*

Con esta gráfica podemos observar que nuestro carbón presenta una buena adsorción comparada con un carbón comercial, lo cual nos indica que es un carbón que tiene buena durabilidad.

Número de yodo

Al calcular el número de yodo del ajuste obtenido en la gráfica 2, obtenemos un valor de 875 para el número de yodo, el cual se encuentra dentro de los rangos para carbones comerciales, este parámetro nos indica qué tan bueno es nuestro carbón, ya que de cierta forma aunque no absoluta, representa la posible capacidad de adsorber ciertos compuestos.

Densidad aparente

La masa de carbón activado contenida en 25mL fue de 13.25 g, calculando una densidad aparente de 0.53 g/mL, lo cual nos indica que es un carbón de alta densidad y por lo tanto sirve para la purificación de agua.

Porcentaje de humedad

Originalmente se pesaron 0.7310 g de carbón, y por diferencia de masas se obtuvo un valor de masa de agua de 0.0261 g, obteniendo un porcentaje de humedad de 3.57%, lo cual nos indica que este tipo de carbón no retiene mucha humedad y por lo tanto su almacenamiento y transporte es eficiente, similar al de los carbones comerciales.

pH

Al medir el pH de obtuvo una lectura de 7.56, lo cual está en el rango de 7-8 que es el conveniente para purificar agua, es similar al de otros carbones activados.

Carbón obtenido

Por último tenemos la ficha del carbón activado que se obtuvo:

Densidad aparente: 0.52 g/mL

Humedad: 3.57%

Dureza: 98% (proviene de la cáscara de coco)

Tamaño de partícula: <0.2mm (polvo)

Número de Yodo: 875

pH: 7.56

CONCLUSIONES

El proceso de activación es económico, sencillo, funcional y se obtiene un carbón de buena calidad.

El carbón es un producto orgánico natural, que por sus características de adsorción, será cada día más utilizado por las industrias como parte de sus sistemas de tratamiento

Se sugiere realizar las pruebas de acuerdo con los estándares ASTM D2854-09, ASTM D2862-10, ASTM D2866-11, ASTM D2867-09, ASTM D3467-04, ASTM D3802-10, ASTM D3838-05, ASTM D3860-98, ASTM D4607-14, ASTM D5029-98, para su mejor y más completa valoración.

La cáscara del coco es un material que reúne las propiedades necesarias para producir carbones activados debido a que presentó un numero de yodo que sobrepasa las 700 unidades (875.16) siendo competitivo con los carbones activados comerciales.

La química superficial del carbón activado obtenido favorece la cantidad de compuesto orgánico adsorbido. El buen comportamiento que presento el carbón en la adsorción del ácido acético en solución acuosa se debe al carácter microporoso del mismo y al catalizador empleado.

Las tecnologías de fabricación de carbón activado son relativamente simples, razón que favorece su producción en muchos países que incluso no tienen un buen nivel tecnológico.

REFERENCIAS

Apelsa Carbones (2004). ¿Qué es el Carbón Activado? URL: APELSA (2004). http://www.carbonapelsa.com.mx/pages/spanish/carbonactivado.html

Clarimex (2001). El Misterio del Carbón Activado: ¿Qué es el Carbón Activado? URL: CLARIMEX (2001).http://www.activated.com.mx

CPL Carbon Link (2011). Properties of Activated Carbon; http://www.activated-carbon.com/ Recuperado el 7 de abril de 2011.

Harris P. J. F., Zheng L, Kazu S. (2008), Imaging the atomic structure of activated carbon. Journal of physics: Condensed matter. http://www.personal.rdg.ac.uk/~scsharip/Activated_carbon_JPCM.pdf

Levine, I. (2004). Fisicoquímica. Volumen 1. Quinta Edición.Editorial Mc Graw-Hill. Madrid, España, p 432.

QUÍMICA AMBIENTAL DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

Sorción de fenol mediante un composito de Fe-Cu

Pinedo Hernádez Samantha Yadira[1], Gutiérrez Segura Edith Erielia[1], Solache Ríos Marco José[2]

[1]Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química. Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, Col. Residencial Colón. s/n., Toluca, México, CP 50180.

[2]Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Departamento de Química. Carretera México, Toluca s/n, km. 36.5. La Marquesa Ocoyoacac, Toluca, México, Apartado Postal 18-1027.

samantha_pinedo@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 18 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La remoción de fenol de soluciones acuosas fue evaluada empleando un material carbonoso obtenido de la pirolisis de lodos residuales, composito (material carbonoso/Fe-Cu) y carbón activado comercial a partir de solución acuosa por procesos Fenton en un sistema batch. Cinética de sorción e isotermas se determinaron en presencia y en ausencia de peróxido de hidrógeno y se analizaron los comportamientos de adsorción. Los datos de las cinéticas obtenidos para cada proceso de adsorción mostraron que el material carbonoso modificado (composito) presentó una mayor capacidad de adsorción C(Fe-Cu)PF (q_e= 8.60 mg/g) comparada con los demás materiales.

Palabras clave: fenol, adsorción, Fenton.

ABSTRACT

Removal of phenol from aqueous solutions was evaluated using a carbonaceous material obtained from the pyrolysis of sewage sludge, composite (carbonaceous material Fe-Cu) and commercial activated carbon from aqueous solution by Fenton processes in a batch system. Sorption kinetics and isotherms were determined in presence and absence of hydrogen peroxide and adsorption behaviors were analyzed. Kinetic data obtained for each adsorption process showed that the modified carbonaceous material (composite) showed higher adsorption capacity C (Fe-Cu) PF (q_e= 8.60 mg/g).

Key words: phenol, adsorption, Fenton.

INTRODUCCIÓN

La presencia de compuestos fenólicos en aguas residuales son una preocupación creciente y representan un riesgo potencial grave para la salud humana y la vida acuática, debido a su alta toxicidad para los organismos puede causar efectos cancerígenos y mutagénicos en los seres humanos (Kŭsić *et al*., 2006; Girods *et al.,* 2009; Huang *et al,* 2010; Babuponnusami A. y Muthukumar, 2012).
En general, la eliminación de los contaminantes orgánicos es mediante el tratamiento químico, puede ser a través de la neutralización acido-base, la precipitación, la oxidación-reducción y la sorción (Manahan, 2007; Zelmanov y Semiat, 2008; Shimizu *et al*., 2012; Fan *et al.,* 2013).
El proceso de adsorción es un método importante, proporciona una tecnología atractiva cuando el adsorbente es de bajo costo y fácil de usar (Dehghani *et al.,* 2014, Wang *et al.,* 2005). Algunos de los principales adsorbentes han sido evaluados en diferentes procesos de adsorción como: sílica gel, alumina, zeolitas, carbón activado, aserrín, turba, lignita y barro rojo, entre otros (Gupta y Suhas, 2009).
El carbón activado es el adsorbente más utilizado debido a su eficiencia; sin embargo, presenta ciertos problemas por su alto costo y su regeneración (Kilinc *et al.,* 2008).
El propósito del presente trabajo fue evaluar el proceso de adsorción de fenol en un material carbonoso obtenido de la pirolisis de lodos residuales, un composito (material carbonoso Fe-Cu) y carbón activado comercial mediante un sistema de batch.

METODOLOGÍA

Obtención de los adsorbentes

El material carbonoso fue obtenido de un lodo residual de la planta de tratamiento de aguas residuales ubicada en Lerma, México, fue secado a temperatura ambiente y pirolizado a 600 °C con una atmósfera de nitrógeno. Después del tratamiento térmico se trituró, hasta obtener un tamaño de partícula a 0.84 mm.

Se colocó el material carbonoso (50 g) en contacto con una solución de HCl al 18% durante 24 h; posteriormente fue lavado con agua destilada y fue secado en la estufa a 60 °C por 5 horas.

El composito (material carbonoso Fe-Cu) fue obtenido mediante el método de reducción química reportado por Trujillo-Reyes *et al.* (2012).

Cinéticas de sorción

Los experimentos de adsorción se llevaron a cabo en batch, se colocaron muestras de 100 mg de material adsorbente (material carbonoso activado, composito C/Fe-Cu y carbón activado) con una alícuota de 10 mL de solución de fenol con una concentración de 10 mg/L, colocados en viales de vidrio. Fueron agitados a diferentes tiempos de contacto entre las fases. La concentración del fenol fue determinada por espectrometría UV/Vis a 270 nm. A partir de los datos experimentales se construyó la curva de cinética en cada proceso qt *vs.* tiempo. El proceso de Fenton se realizó en presencia de la C (Fe-Cu) y nanopartículas de material compuesto N (Fe-Cu); 3 ml de solución de H_2O_2 30% se colocaron en 7 ml de solución de fenol (10 mg / L) a pH 3, junto con 100 mg de los materiales sólidos.

Isotermas de sorción

Un centenar de muestras de miligramos de cada materiales adsorbentes se pusieron en contacto con 10 ml de diferentes concentraciones de soluciones de fenol (1 a 120 mg / L) durante 72 horas a 20 °C. Los experimentos se realizaron por duplicado. Más tarde, las muestras se centrifugaron y se decantaron. Las concentraciones de fenol se determinaron en las fases líquidas por espectrofotometría UV / Vis.

El proceso de Fenton se realizó en presencia de la C (Fe-Cu) y nanopartículas de material compuesto N (Fe-Cu); 3 ml de solución de H_2O_2 30% se colocaron en 7 ml de solución de fenol (10 mg / L) a pH 3, junto con 100 mg de los materiales sólidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo una fracción del material carbono obtenido de la pirolisis de lodos residuales aproximadamente del 52%. Se le dio un tratamiento ácido al material adsorbente ya que se ha visto que este tipo de tratamiento aumenta la capacidad de sorción (Gutiérrez-Segura *et al.,* 2009).

Mediante los estudios cinéticos se encontró que el composito C(Fe-Cu) es el material adsorbente con mayor capacidad de adsorción para el fenol (qe= 0.67 mg/g), seguido del carbón activado (qe=0.60 mg/g), el material mostró una capacidad de adsorción (qe= 0.56 mg/g), mientras que el C(Fe-Cu)PF mediante el proceso Fenton de (qe= 0.44 mg/g). El tiempo en el que todos los materiales lograron el equilibrio fue de 24 h.

Los resultados mostraron que las capacidades de adsorción para el fenol fueron similares (0.4-0.7 mg/g) para el CA, MC y el C (Fe- Cu) en presencia y ausencia de H_2O_2.

Los datos cinéticos experimentales del carbón activado y el material carbonoso fueron ajustados a los modelos matemáticos de Lagergren, Elovich y Ho. Los resultados muestran que ambos materiales se ajustan mejor al modelo de Elovich (segundo orden) que indica que el mecanismo de adsorción es por quimisorción.

Las isotermas de adsorción de fenol por los diferentes materiales, presentaron un comportamiento lineal en el rango de concentraciones estudiado, por lo que fue ajustado al modelo lineal. Este comportamiento es característico de un mecanismo de partición, dicho mecanismo considera que el fenol se retiene en la superficie externa de los adsorbentes, de acuerdo a lo citado en la literatura (Cortés-Martinez *et al.,* 2004).

Las capacidades máximas de adsorción para los mejores materiales adsorbentes fueron: 9.6, 5.31, 5.34, 8.60 mg/g para CA, MC, C(Fe-Cu), C(Fe-Cu)PF.

Se encontró que las eficiencias de remoción para el composito C(Fe-Cu)PF aumentaron cuando el peróxido de hidrógeno estuvo presente en el sistema de adsorción, lo que indica que el proceso Fenton pudo tener lugar mostrando un 72 % de remoción, mientras que para el C(Fe-Cu) y MC presentaron una eficiencia de remoción del 45%.

CONCLUSIONES

El composito (C/Fe-Cu)PF en el proceso Fenton demostró una mayor eficiencia en la remoción de fenol que el material carbonoso; por ello puede emplearse como adsorbente alternativo en el tratamiento de aguas residuales de la industria. El equilibrio de sorción del fenol por el C(Fe-Cu)PF se alcanzó en 24 h y qe= 8.60 mg/g.

Debido a la capacidad de remoción de fenol con el composito (C/Fe-Cu) y las nanopartículas Fe-Cu, se encontró que ambos materiales representan un gran potencial para ser empleados como adsorbentes potenciales en la remoción del fenol.

REFERENCIAS

Babuponnusami A. and Muthukumar K. 2012. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Sep. Purif. Technol*., 98: 130–135.

Cortés-Martinez R., Martínez-Miranda V., Solache-Rios M. 2004. Evaluation of natural and surfactantmodified zeolites in the removal of cadmium from aqueous solutions. *Sep. Sci. Technol*., 39; 2711-2730.

Dehghani M., Nasseri S., Karamimanesh M. 2014. Removal of 2,4-Dichlorophenolyxacetic acid (2,4-D) herbicide in the aqueous phase using modified granular activated carbon. *J. Environ Health Sci Eng.* 12: 28.

Fan C., Horng C.-Y., Li S.-J. 2013. Structural characterization of natural organic. *Chemosphere*, 30: 20–30.

Girods P., Dufour A, Fierro V., Rogaume, Y., Rogaume C., Zoulalian A. and Celzard A. 2009. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: and phenol adsorption capacities. *J. Hazard. Mater.* 166: 491–501.

Gupta V. K., Suhas. 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. J. Environ. Manage, 90: 2313–2342.

Gutiérrez-Segura, E., Solache-Ríos, M., Colín-Cruz, A. 2009 Sorption of indigocarmine by a Fe-zeolitic tuff and carbonaceous material from pyrolyzed sewage sludge. *J. Hazard. Mater.*, 170: 1227–1235.

Huang Y.-H., Huang Y.-J., Tsai H.-C., Chen H.-T. 2010. Degradation of phenol using low concentration of ferric ions by the photo-Fenton process. *J. Chem. Eng. Jpn.* 41: 699–704.

Kilinc A. S., Özbayrak Ö., Alpat S. 2008. The adsorption kinetics and removal of cationic dye, Toluidine Blue O, from aqueous solution with Turkish zeolite. J. Hazard. Mater.151: 213-220.

Kuˇsi´c H., Koprivanac N., Boˇzi´c A. L., Selanec I. 2006. Photo-assisted Fenton type processes for the degradation of phenol: A kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 136: 632–644.

Manahan S. E. 2007. Introducción a la Química Ambiental. Editorial. Reverté. México. 725 pp.

Shimizu, A., Tokumura M., Nakajima K., Kawase Y. 2012. Phenol removal using zero-valent iron powder in the presence of dissolved oxygen: Roles of decomposition by the Fenton reaction and adsorption/precipitation J. Hazard. Mater.201– 202: 60-67.

Trujillo-Reyes, J., Solache-Ríos, M., Vilchis, A., Sánchez, V., Colín-Cruz, A. 2012a. Fe–Ni nanostructures and C/Fe–Ni composites as adsorbents for the removal of a textile dye from aqueous solution. Water Air Soil Pollut. 223: 331-1341.

Wang S., Boyjoo Y., Choueib A., Zhu Z.H. 2005. Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. Water Res., 39: 129-138.

Zelmanov G., Semiat R. 2008. Phenol oxidation kinetics in water solution using iron(3)-oxide-based nano-catalysts. *Water Res.,* 42: 848-3856.

Síntesis de biolubricantes biodegradables a partir de aceite de soya

Márquez López Daniel M.[1], Flores Valle Sergio O.[1], Peralta Robledo Ricardo Emmanuel[1], Mendoza-Pérez Jorge A.[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales. Avenida Instituto Politécnico Nacional sin número, Colonia Lindavista, México, D.F., CP 07738.

[2]Instituto Politécnico Nacional, ENCB, Zacatenco, México, D.F., CP 07738.

dmarquezl0400@hotmail.com

Fecha de aceptación: 18 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se estudió la polimerización catalítica oxidativa de aceites naturales para la producción de lubricantes de presión extrema mediante FTIR y la medición de viscosidad. Se variaron los parámetros: 1) Concentración y tipo de catalizador, 2) velocidad de agitación y 3) la temperatura; durante la síntesis.

A partir del índice de viscosidad se propone un modelo de predicción del peso molecular del aceite polimerizado. Los resultados confirman un alto grado de ajuste para el modelo propuesto.

La viscosidad del aceite polimerizado varía desde los 30 cSt hasta los 11,000 cSt. La viscosidad del polímero depende primordialmente de la velocidad de agitación, del tipo de catalizador y de la temperatura de polimerización, y en mucha menor proporción de la concentración del catalizador.

Palabras clave: química verde, polimerización, aceites naturales, lubricantes.

ABSTRACT

Catalytic oxidative polymerization of natural oils was studied for the production of extreme pressure lubricants. Some variables were explored during the synthesis such as: 1) catalyst concentration and 2) Stirring rate. The course of reaction was followed by FTIR, refraction index and viscosity measurements of products.

A prediction model of the molecular weight of the polymerized oil is proposed from viscosity indexes. Results confirm a high degree of fit for the proposed model. Polymerized oil viscosities range from 30 cSt to and 11, 000 cSt. The viscosity depends primarily on the rate of agitation, the type of catalyst and the polymerization temperature, and to a much smaller proportion of the catalyst concentration.

Key words: green chemistry, polymerization, natural oils, lubricants.

INTRODUCCIÓN

El ser humano ha provocado daños severos al medio ambiente ocasionados por la fabricación, el transporte, la distribución y el consumo de innumerables bienes: alimentos, energéticos, medicinas, etc.

Por otra parte, la demanda creciente de bienes acelera el agotamiento de los recursos naturales no renovables empleados en su producción (Galià, 2009). Ambas razones obligan a que la humanidad transforme el origen y la forma en que se procesan dichos productos. Actualmente, entre los productos más utilizados y que provocan mayor contaminación se encuentran los lubricantes. Gran parte de las actividades cotidianas del ser humano hace uso de los lubricantes (Ronda, 2011).

Entre los productos más utilizados actualmente y que provocan mayor contaminación se encuentran los lubricantes. Prácticamente la totalidad de la industria hace uso de los lubricantes.

Actualmente, en la Industria de los lubricantes se observa una fuerte tendencia al alza en la aplicación de lubricantes biodegradables y que provienen de recursos naturales renovables, como respuesta para mitigar, reducir y prevenir la contaminación se promueve desde hace algunas décadas la fabricación de productos biodegradables, que al término de su vida se reintegren a la naturaleza sin provocar un impacto negativo

Sin embargo, la aplicación de lubricantes biodegradables está limitada por su alto precio y por la pérdida de propiedades, en particular la viscosidad, en función de la temperatura y del esfuerzo a que son sometidos. Basta mencionar un ejemplo, los grandes consumidores de lubricantes tales como la industria minera y la industria ferroviaria requieren lubricantes con viscosidades mayores a 25,000 cSt a 40 °C, condiciones hasta hoy solo alcanzables con lubricantes sintéticos de muy alto costo y de fuentes no renovables (Xia, 2011).

Los polímeros sintéticos son obtenidos por medio de combustibles fósiles pero, debido al incremento de costos, el daño al ambiente que la síntesis de estos ocasiona y a la escases de materias primas fósiles que se han presentado en las últimas décadas, se han estudiado otras fuentes renovables para la síntesis de polímeros y así contribuir al desarrollo sustentable en un futuro.

Los aceites vegetales en su forma natural pueden utilizarse directamente como lubricantes. Sin embargo, están limitados por su baja viscosidad e índice de viscosidad inferior a 150, su baja estabilidad a la oxidación y a la presión extrema, y su alto punto de fluidez que los limita muchas aplicaciones (Freitas, 2004).

Hasta el momento se observa una creciente tendencia en la utilización como materia prima de los aceites vegetales debido a sus ventajas, aplicaciones, bajo costo, biodegradabilidad y disponibilidad. La versatilidad de los aceites vegetales se debe a que están compuestos por mezclas de ácidos grasos y ésteres de glicerol, lo que ha permitido aprovechar los aceites provenientes de la semilla de linaza, de ricino, de soya y de cártamo, entre otros.

Para aplicaciones industriales, el aceite de soja es el más abundante y menos caro en Estados Unidos y América del Sur, mientras que en Europa es el aceite de colza y en los países asiáticos el aceite de palma, el aceite de palma tiene relativamente baja insaturación. El aceites de colza y soja son aceites semi secantes (IV = 115-130) y los aceites de linaza y pescado son aceites secantes. Los aceites secantes se utilizan para formular recubrimientos donde la polimerización ocurre por vía oxidación en posiciones alílicas (Narine, 2005).

En este trabajo se propone el desarrollo y estudio de nuevos lubricantes biodegradables a partir de recursos renovables (biomasa) con propiedades y desempeño superiores a los aceites naturales.

A partir de lo anterior, en este trabajo se sintetizaron biolubricantes biodegradables con viscosidad de 11,000 cSt, desarrollando un procedimiento de formulación a partir de compuestos base de aceites vegetales en su forma natural (Mihail, 2011).

METODOLOGÍA

1. Colocar en un reactor de 3 vías de 300 mL de Aceite de Soya comercial marca great value.

2. Colocar en la vía izquierda un termómetro, en la derecha inyectar oxigeno seco y caliente, en el centro un agitador mecánico a 180-360-720 RPM con la propela a una distancia del fondo de 2cm.

3. Colocar en una parrilla a 110 °C.

4. En cuanto se estabilice la temperatura de reacción y la velocidad de agitación del sistema, agregar 10-50 mg del catalizador $CoCl_2$ proveído por Mallinckrodt con una concentración de 99.5% peso de pureza y dejar reaccionar durante 36 h o hasta que el suministro de oxígeno se detenga (en cuanto aumente la viscosidad y se enrede en la propela del agitador magnético). Las muestras fueron caracterizadas con un espectrofotómetro SpectrumGX de Perkin Elmer. Los espectros fueron obtenidos en el modo de transmitancia utilizando 4 escaneos en la región de IR medio (4000 a 490 cm^{-1}).

Con ayuda del refractómetro se determinó el índice de refracción de las muestras de la siguiente manera:

1. La muestra se coloca en el prisma y se ilumina alineando el reflector cromado a una fuente de luz apropiada, sea ésta natural o artificial.

2. El ajuste de los prismas, con la rotación de la perilla de dispersión, asegura que la lectura se obtenga con la longitud de onda apropiada (el estándar es de 589nm).

3. De esta menara se observa la línea fronteriza a través de la pieza ocular y se podrá toma una lectura ya sea en Índice de Refracción o en grados Brix.

Para complementar este estudio, se determinó experimentalmente la viscosidad de la mezcla Ácido graso-$CoCl_2$ de la siguiente forma:

1. Efectuar la medida con el viscosímetro capilar cinemático tipo Cannon - Fensk limpio y seco.

2. Llenar el viscosímetro con el aceite, a temperatura ambiente, colocándolo invertido en posición vertical y con el extremo de la rama con los bulbos sumergidos en un baño @ 40 °C

3. Dejar el viscosímetro con el aceite muestra sumergido en reposo durante 10 min.

4. En la posición indicada, succionar por la otra rama hasta que la muestra llene los dos bulbos y llegue exactamente hasta la marca de aforo inferior.

5. Al pasar por el primer aforo, se activa el cronómetro.

6. Al pasar por el segundo aforo, se para el cronómetro.

7. Cada viscosímetro tiene un factor, el cual se multiplica por el tiempo obtenido dándonos las Viscosidad en Centistokes (cSt.).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El aceite sin polimerizar presenta una viscosidad de 30 cSt y una vez polimerizado se alcanzaron valores de 11,000 sCt tras 36 h de reacción, como se muestra en la figura 1. El análisis cualitativo de las diferentes mezclas Aceite de Soya-$CoCl_2$ en la Figura 2 mediante espectroscopia FTIR de 6 muestras a 3050 cm^{-1} se encuentra la banda característica del doble enlace-carbono, se aprecia una disminución del pico en los espectros de las muestras a 50 mg de catalizador, sin embargo, aparece una banda a 950 cm^{-1} que es característica de la presencia de peróxidos que muestra un aumento en

las muestras a 50 mg, por lo tanto, puede ser utilizada como parámetro para la predicción del avance de la reacción.

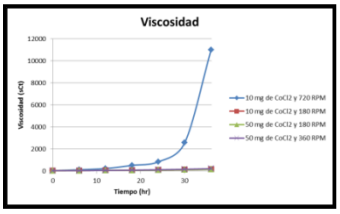


Figura 1. *Gráfica de Viscosidad vs Tiempo.*

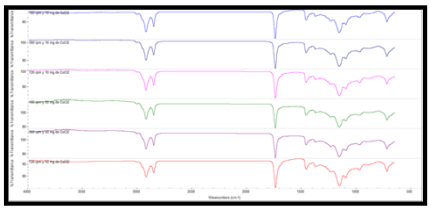


Figura 2. *Espectros de las corridas de Aceite de soya-$CoCl_2$ (3 muestras a 10 mg de $CoCl_2$ a 180, 360 y 720 RPM así como 3 muestras a 50 mg de $CoCl_2$ a 180, 360 y 720 RPM).*

Con respecto a la concentración y tipo de catalizador a una agitación fija de 720 RPM en un tiempo determinado de 36 h se llevó a cabo la polimerización oxidativa con concentraciones de 10 y 50 mg de $CoCl_2$, se hicieron muestreos cada 6 h Se obtuvieron distancias entre las pendientes poco significativas con respecto al índice de refracción, que es directamente proporcional al peso molecular mediante el modelo de Lorentz and Lorentz, se pudo observar que a mayor concentración del catalizador hay un incremento mínimo en la viscosidad tal como se muestra en la Figura 3.

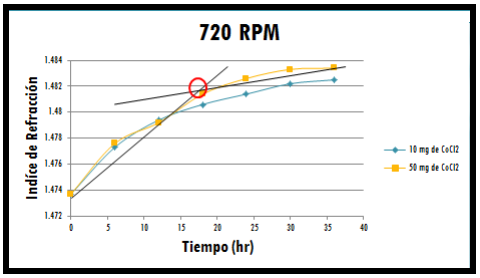


Figura 3. *Gráfica de Índice de refracción vs Tiempo a diferentes Concentraciones de Catalizador.*

Con respecto a la agitación, a una concentración fija de 50 mg de catalizador en un tiempo determinado de 36 h se llevó a cabo la polimerización oxidativa con diferentes velocidades de agitación de 180, 360 y 720 RPM, se hicieron muestreos cada 6 h, se obtuvieron tendencias significantes con respecto al índice de refracción, se pudo observar que a mayor velocidad de agitación hay un incremento en la viscosidad tal como se muestra en la Figura 4.

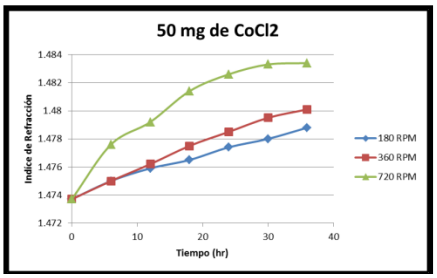


Figura 4. *Gráfica de Índice de refracción vs Tiempo a diferentes Velocidades de Agitación.*

El índice de viscosidad fue posteriormente utilizado para usar un modelo matemático (H.A. Lorentz y L.V. Lorentz) de predicción del Peso Molecular.

$$R_M = \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}\right) * \left(\frac{PM}{\rho}\right)$$

CONCLUSIONES

Por lo tanto, podemos concluir con el trabajo realizado que el factor de la agitación es determinante para alcanzar pesos moleculares más altos, lo cual deriva en viscosidades más elevadas que es lo que se persigue para encontrar propiedades más específicas de los lubricantes.

La espectroscopia FTIR mostró que la banda característica del doble enlace-carbono se reduce y a la vez se observa un incremento en la banda de peróxidos de las muestras a 50 mg de catalizador, evidenciando este hecho, que puede ser utilizada esta técnica como parámetro para la predicción de propiedades de la mezcla.

REFERENCIAS

Galià, M., Lucas Montero de Espinosa, Joan Carles Ronda, Gerard Lligadas, Virginia Cádiz, (2009). Vegetable oil-based thermosetting polymers*, Eur. J. Lipid Sci. Technol, 111*.

Ionescu M., Zoran S. Petrović, (2011). Phenolation of vegetable oils, J. Serb. Chem. Soc., 76: 591-606,

Ronda J. C., Gerard Lligadas, Marina Galià, Virginia Cádiz, (2011). Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis, *Eur. J. Lipid Sci. Technol*., 113: 46-58,).

Cowat J. C., W. C. Ault, H. M. Teeter, Polymerization of Drying Oils, Rubberlike Product from Vegetable Oils, *Industrial And Engineering Chemistry*, 38: 11.

Ying Xia, (2011). Biorenewable polymeric materials from vegetable oils, *Tesis Doctoral*, Universidad Estatal de Iowa, EUA.

Samuel V. D. Freitas, Maria Jorge Pratas, Roberta Ceriani, Alvaro S. Lima, Joao A. P. Coutinho, (2011). Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel, *Energy Fuels*, 25: 352-358.

Randal L. Shogren, Zoran Petrovic, Zengshe Liu, Sevim Z. Erhan, (2004). *Biodegradation Behavior of Some Vegetable Oil-based Polymers*, Journal of Polymers and the Environment*, Computer J., 12*.

Suresh S. Narine, Xiaohua Kong, Vegetable Oils in Product ion of Polymers and Plastics, *Bailey 's Industrial OH and Fat Products*, sexta edición, 2005.

Ozonación de los colorantes textiles negro reactivo 5 y rojo directo 81 en ausencia y presencia de sulfato de sodio como aditivo

Ramírez Quirós Yara, de Arrascaeta Disiervi José Ignacio, Ortiz Romero Vargas María Elba, Solís Correa Hugo Eduardo de Jesús.

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química y Fisicoquímica Ambiental. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

yararq@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 21 de julio den2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se estudió la oxidación de los colorantes textiles negro reactivo 5 y rojo directo 81, mediante ozonación simple de soluciones de estos colorantes a distintas concentraciones (50, 100 y 200 mg/L), en ausencia y presencia del aditivo sulfato de sodio (Na_2SO_4) en tres concentraciones diferentes (10, 40 y 80 g/L). La decoloración se monitoreó mediante espectroscopía ultravioleta visible y la degradación de los colorantes se evaluó mediante análisis de demanda química de oxígeno (DQO). Los resultados mostraron que ambos colorantes se decoloran fácilmente por el ozono, mientras que su degradación ocurre más lentamente. La presencia del aditivo tiene cierto efecto sobre la decoloración.

Palabras clave: colorantes, ozonación, aditivos.

ABSTRACT

Oxidation of textile dyes reactive black 5 and direct red 81 was studied by simple ozonation. Different concentration solutions of these dyes (50, 100 and 200 mg / L) were ozonated in absence and presence of the additive sodium sulfate (Na_2SO_4) in three different concentrations (10, 40 and 80 g / L). Discoloration was monitored by ultraviolet visible spectroscopy and the degradation of the dyes was assessed by analysis of chemical oxygen demand (COD).Results showed easy discoloration of dyes by ozone, while its degradation takes place more slowly. The presence of the additive has some effect on discoloration.

Key words: dyes, ozonation, additives.

INTRODUCCIÓN

La industria textil mexicana juega un papel importante, tanto en el mercado nacional como en el estadounidense. Su aportación económica a diversas entidades del país, la ubican como una actividad productiva dinámica y relevante. Sin embargo, dado que los diferentes procesos de la industria textil, principalmente los llamados desengomado y teñido, consumen gran cantidad de agua, y que gran parte de los procesos de tratamiento de los efluentes todavía se encuentran en etapa de exploración y prueba, la industria textil contribuye a la contaminación y deterioro del ambiente. El agua de desecho de esta industria contiene grandes concentraciones de colorantes y otros compuestos orgánicos utilizados como aditivos. Entre los colorantes más utilizados, se encuentran los colorantes azo y los de antraquinona, siendo éstos últimos más resistentes a la biodegradación debido a sus estructuras aromáticas fusionadas (Deng, 2008).

Actualmente existen varios estudios que han evaluado los daños que han provocado los colorantes en el ecosistema y se ha encontrado que los colorantes pueden causar varios problemas, tales como absorber la luz solar que entra en el agua, afectando drásticamente el crecimiento de bacterias y perturbando su actividad biológica (Pearce *et al.,* 2003), secuestrar iones metálicos, produciendo micro-toxicidad para los peces y otros organismos (Garg *et al.,* 2004), consumir el oxígeno disuelto en el agua y destruir la vida acuática debido a los cambios químicos y biológicos que experimentan los colorantes (Kapdan y Oztekin, 2003).

Muchos de los contaminantes orgánicos contenidos en el agua pueden ser removidos por oxidación biológica, pero en algunos casos, la presencia de tóxicos y compuestos industriales requiere de la aplicación de otras tecnologías para su remoción como los Procesos de Oxidación Avanzada (POA). En revisiones recientes se reporta que la ozonación es una de las tecnologías más efectivas para la remediación de las aguas de desecho textiles y de teñido (Hao *et al*., 2000; Mondal, 2008). Numerosos estudios demuestran que los colorantes reactivos azo se degradan efectivamente con ozono (Wu y Wang, 2001; Koch *et al.,* 2002; Lopez *et al.,* 2004), y en muchos estudios se han identificado sus productos de ozonación (Lopez *et al*., 1998; Zhang *et al.,* 2007).

La mayoría de los estudios de ozonación se han llevado a cabo utilizando los colorantes puros (grado analítico) o colorantes purificados, que no representan la realidad de la contaminación resultante de los procesos industriales (Feifang *et al.,* 2007). Las formulaciones comerciales que utilizan colorantes textiles hoy en día contienen aditivos que son usados para mejorar las características de los productos finales. Los aditivos textiles incluyen tensioactivos, compuestos inorgánicos, polímeros oligómeros solubles en agua, y agentes estabilizantes. Los aditivos inorgánicos, tales como cloruro de sodio y sulfato de sodio, son productos no tóxicos; que pueden tener un fuerte efecto sobre la decoloración y dinámica de la descomposición de los tintes en la ozonización (Muthukumar *et al.,* 2004b, Pérez *et al.,* 2013).

Algunos autores han estudiado el efecto de los aditivos sobre la decoloración y descomposición de colorantes por ozonación, encontrando que para algunos colorantes azoicos la presencia de los aditivos modifican las dinámicas de decoloración y de degradación, acelerándolas hasta más del 50 % (Pérez *et al.,* 2013; Muthukumar *et al.,* 2004a).

Se ha encontrado que los productos de la ozonación de colorantes azoicos son ácidos orgánicos simples tales como fumárico, maleico, oxálico y fórmico (Baban et al., 2003; Feifang et al., 2007; Wu *et al.*, 2007; Pérez *et al.,* 2013). Algunos estudios muestran que la presencia de aditivos también modifica la proporción de los ácidos orgánicos finales (Pérez *et al*., 2013).

En el presente trabajo se estudió la ozonación de dos colorantes textiles tipo azo en ausencia y presencia de un aditivo, con el fin de conocer si el aditivo tiene algún efecto sobre las dinámicas de

decoloración y degradación de dichos colorantes, y así poder implementar a futuro un sistema de tratamiento para este tipo de compuestos.

METODOLOGÍA

Se utilizaron los colorantes textiles Negro Reactivo 5 y Rojo Directo 81, donados por la empresa Clariant. Para la ozonación se utilizó un generador de ozono marca "ozono residual", con un flujos de oxígeno de 0.1 L/min y 0.2 L/min y un voltaje de 6 KV, en ambos casos, y un reactor discontinuo de 200 mL de volumen activo, provisto de una barra de agitación magnética y de tubos de admisión de la mezcla oxígeno-ozono, de salida de gases y de muestreo. Las lecturas de UV-Vis para evaluar la decoloración de los colorantes se hicieron en un espectrofotómetro Shimadzu modelo PharmaSpec UV-1700, a una longitud de onda de 607 nm para el colorante negro y de 350 nm para el colorante rojo, haciendo las mediciones por triplicado. La selección de la longitud de onda de trabajo para cada colorante se hizo midiendo el espectro UV-Vis de cada colorante y tomando el valor de longitud de onda de máxima absorbancia. Para la determinación de DQO se utilizó la técnica estandarizada por el manual HACH, que consiste en una digestión de la muestra (en estado líquido) con la mezcla crómica ($K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$) y luego una cuantificación por el método espectrofotométrico.

Para los experimentos de degradación se prepararon soluciones de cada uno de los colorantes a 50, 100 y 200 ppm y se hizo la ozonación por duplicado a cada una de las soluciones de colorante en ausencia de aditivo y en presencia 10 g/L, 40 g/L y 80 g/L de sulfato de sodio (Na_2SO_4) como aditivo.

Todos los experimentos de ozonación se realizaron a temperatura ambiente. En cada experimento se introdujeron en el reactor 120 ml de la solución del colorante, iniciándose la agitación y la generación de ozono, y el experimento se detuvo al transcurrir 30 minutos en las soluciones de 50 ppm y 100 ppm, y 60 minutos en las soluciones de 200 ppm de colorante. Se tomaron alícuotas a diferentes tiempos (2.5, 5, 7.5, 10, 15, 30 min para las soluciones de 50 y 100 ppm, y 5, 10, 15, 30, 45, 60 min para las soluciones de 200 ppm) para su posterior análisis de espectrofotometría UV/VIS y DQO.

La cuantificación de la concentración de los colorantes por espectroscopía UV-Vis se realizó por extrapolación en las curvas de calibración elaboradas de acuerdo a la concentración de cada una de las soluciones de partida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se estudiaron los colorantes negro reactivo 5 (NR5) y rojo directo 81 (RD81), cuyas estructuras se muestran en la figura 1. Ambos son colorantes azoicos que se utilizan en la industria textil y cuya presencia en las aguas residuales puede generar problemas ambientales.

Dado que las formulaciones de colorantes que se emplean en la industria contienen aditivos, y por lo tanto las aguas de desecho estarán contaminadas con estos compuestos, sería importante poder evaluar la dinámica de decoloración y degradación de los colorantes en presencia de estas sustancias. Como uno de los aditivos que se emplea en la industria junto con los colorantes azoicos bajo estudio es el sulfato de sodio, se decidió estudiar el efecto que tiene la presencia de este compuesto en la ozonación de soluciones de dichos colorantes. Se seleccionaron las concentraciones de 10, 40 y 80 g/L de sulfato de sodio porque son las utilizadas industrialmente.

En las gráficas de la figura 2 se muestran las dinámicas de decoloración de las soluciones de 50, 100 y 200 ppm del colorante negro reactivo 5 en ausencia y presencia de sulfato de sodio a diferentes concentraciones

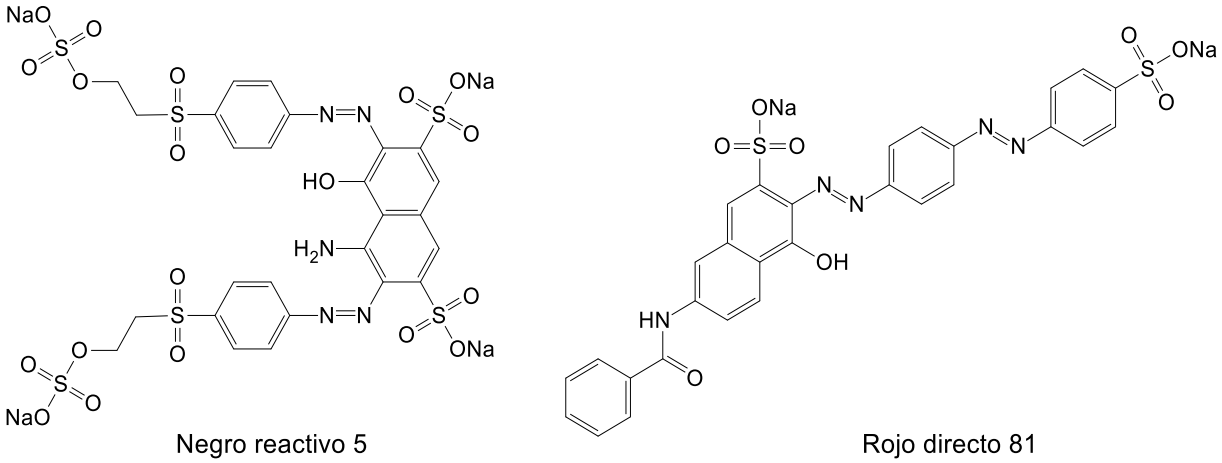


Figura 1. *Estructura de los colorantes negro reactivo 5 y rojo directo 81.*

Como se puede ver en la figura 2, la decoloración del negro reactivo 5 a 50 ppm ocurre dentro de los primeros 8 minutos, en 15 minutos para la muestra de 100 ppm y en 30 minutos para la muestra de 200 ppm. Los cortos tiempos en que ocurre la decoloración se pueden atribuir a que el ozono molecular ataca preferentemente a los dobles enlaces de los cromóforos, los cuales son responsables del color. La presencia del sulfato de sodio como aditivo no parece mostrar un efecto muy significativo en la degradación de este colorante, sin embargo sí se puede observar una tendencia a una decoloración más rápida en presencia del aditivo, que pudiera deberse a la creación de los radicales peroxisulfato en el medio de reacción.

En las gráficas de la figura 3 se muestran las dinámicas de decoloración de las soluciones de 50, 100 y 200 ppm del colorante rojo directo 81 en ausencia y presencia de sulfato de sodio a diferentes concentraciones. Se puede observar que este colorante es más resistente a la decoloración, ya que mientras una solución de 50 ppm del colorante negro reactivo 5 se decolora en 8 minutos, el colorante rojo directo 81 a la misma concentración se decolora en un lapso de 15 minutos, y en el caso de las soluciones más concentradas, se observa que en los intervalos de tiempo empleados no hubo total decoloración. También se encuentra que los perfiles de decoloración para el colorante rojo son más diferentes entre sí que los perfiles de decoloración del colorante azul, evidenciando un mayor efecto del sulfato de sodio sobre la dinámica de decoloración del colorante rojo directo 81.

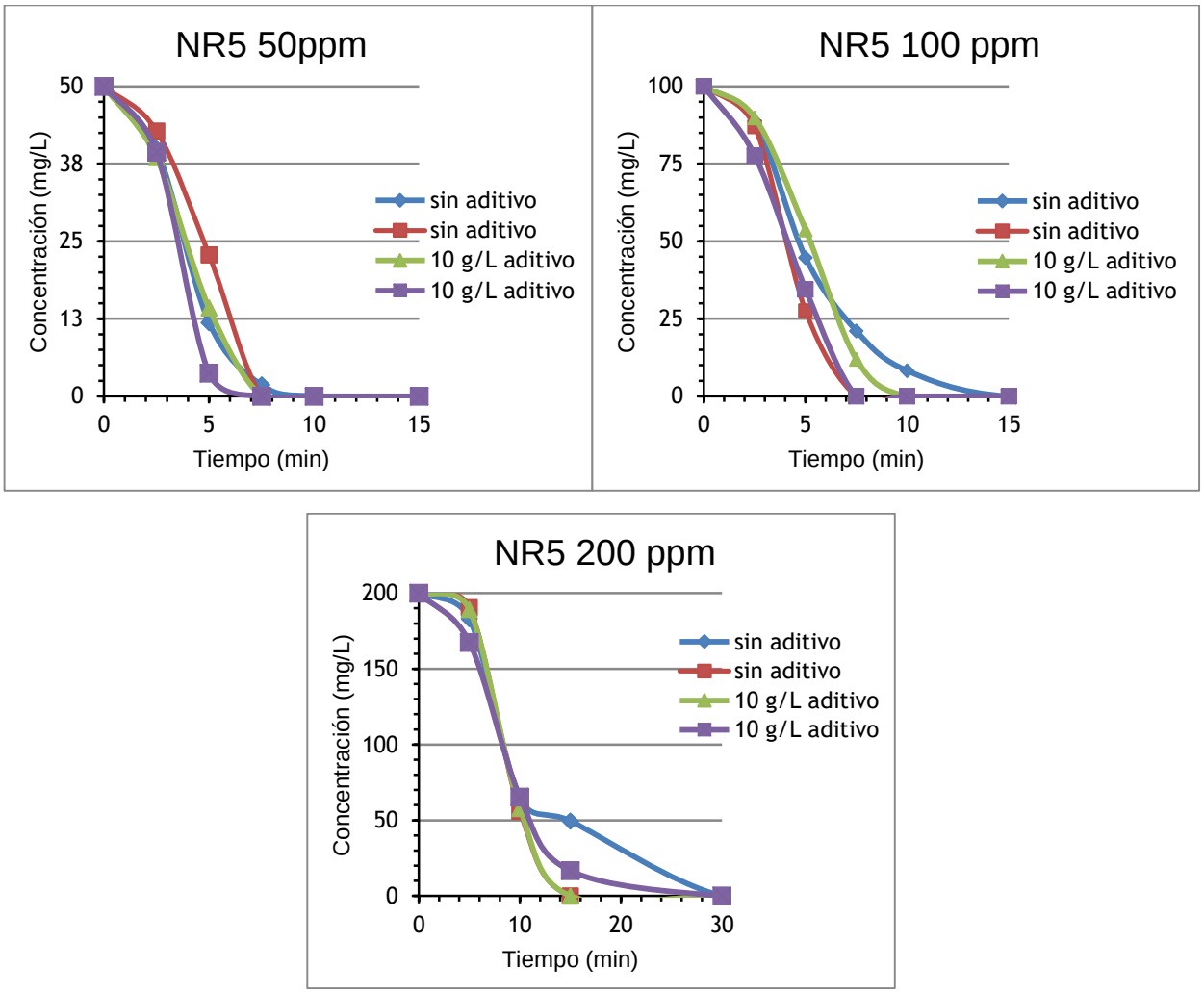


Figura 2. *Dinámicas de decoloración por ozono del colorante negro reactivo 5: A) Solución de 50 ppm del colorante B) Solución de 100 ppm del colorante y C) Solución de 200 ppm del colorante.*

Aunque la decoloración fue suficientemente efectiva para ambos colorantes, todavía es significativa la concentración de materia orgánica presente en las soluciones de los colorantes expuestas al ozono, quedando aún mucha materia orgánica por degradar. La concentración de materia orgánica residual fue determinada mediante el análisis de la demanda química de oxígeno (DQO). Cabe mencionar que todos los casos las degradaciones ocurren más lentamente que las decoloraciones, ya que los gráficos de estas últimas muestran una caída más pronunciada que los gráficos de las degradaciones. Un ejemplo de los perfiles de degradación de uno de los colorantes se muestra en la figura 4.

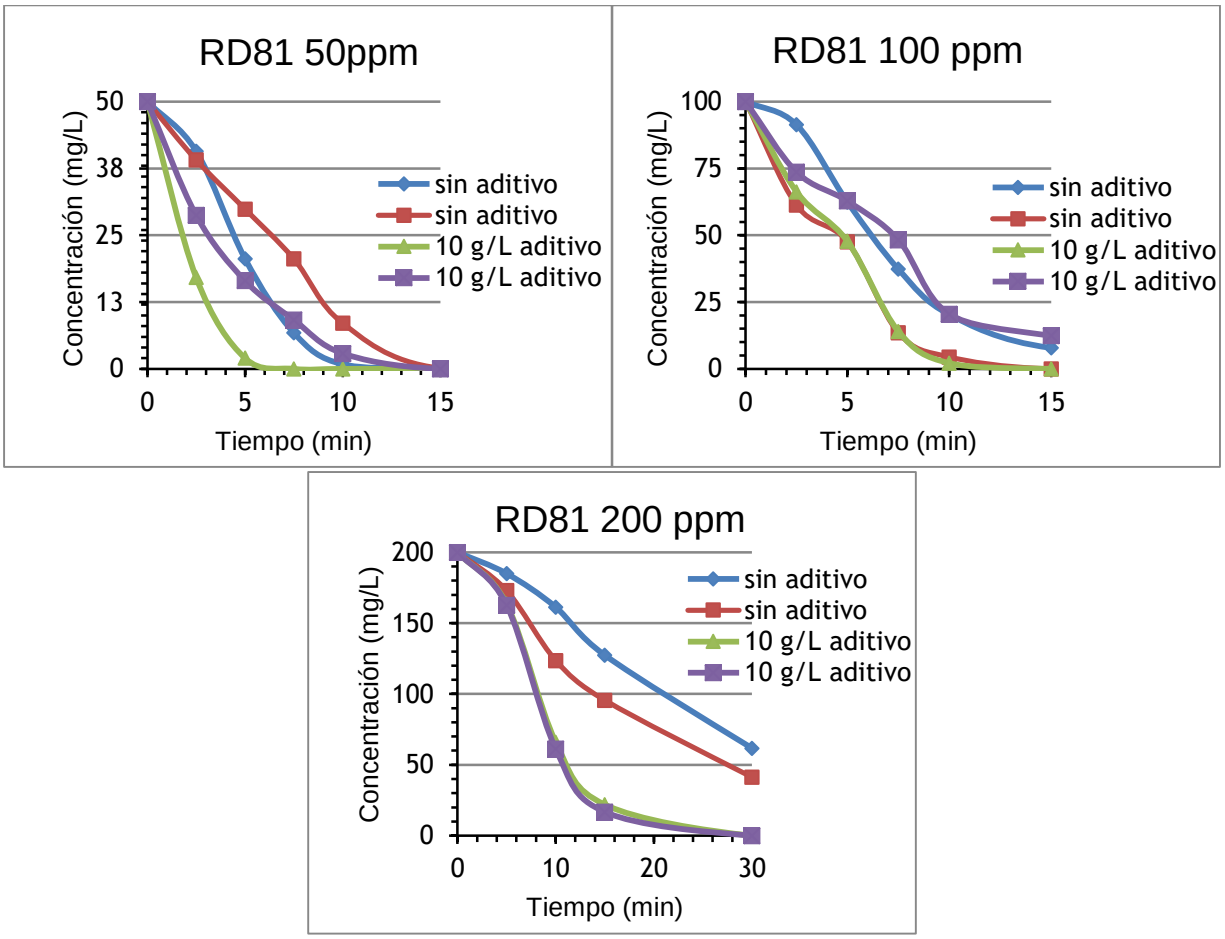


Figura 3. *Dinámicas de decoloración por ozono del colorante rojo directo 81: A) Solución de 50 ppm del colorante B) Solución de 100 ppm del colorante y C) Solución de 200 ppm del colorante.*

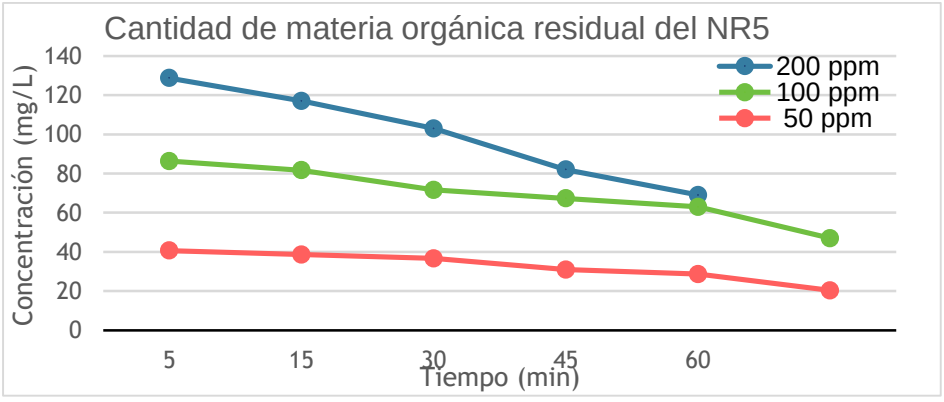


Figura 4. *Dinámicas de degradación por ozono de las distintas soluciones del colorante negro reactivo 5 en ausencia de un aditivo, determinadas por la DQO.*

CONCLUSIONES

Los colorantes negro reactivo 5 y rojo directo 81 azul pueden ser decolorados efectivamente en un tiempo corto mediante un tratamiento con ozono. El colorante rojo directo 81 es más resistente a la decoloración que el colorante negro reactivo 5. Los cortos tiempos en que ocurre la decoloración se pueden atribuir a que el ozono molecular ataca preferentemente a los dobles enlaces de los cromóforos, responsables del color. La ozonación no logra la degradación completa de la materia orgánica para ninguno de los colorantes azoicos estudiados. La presencia del sulfato de sodio como aditivo no parece mostrar un efecto muy significativo en la degradación de los colorantes negro reactivo 5 y rojo directo 81, pero sí influye en las dinámicas de decoloración, siendo más marcado su efecto en el colorante rojo. La tendencia a una decoloración más rápida en presencia del aditivo pudiera deberse a la creación de los radicales peroxisulfato en el medio de reacción.

REFERENCIAS

Baban, A.; Yediler, A.; Lienert, D.; Kemerdere N.; Kettrup, A. (2003). Ozonation of High Strength Segregated Effluents from a Woolen Textile Dyeing and Finishing Plant. *Dyes and Pigments*, 58: 93-98.

Deng, D., Guo, J., Zeng, G., Sun, G. (2008). Decolorization of anthraquinone, triphenylmethane and azo dyes by a new isolated *Bacillus cereus* strain DC11q. *Int. Biodeter. Biodegr.*62: 263-269.

Feifang, Z.; Yediler, A.; Liang, X. (2007). Decomposition Pathways and Reaction Intermediate Formation of the Purified Hydrolyzed AzoReactive Dye C.I. Reactive Red 120 During Ozonation. *Chemosphere,* 67: 712-717.

Garg, V. K.; Amita, M.; Kumar, R.; Gupta, R. (2004). Basic dye (methyleneblue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, 63: 243–250.

Hao, O. J., Kim, H., Chiang, P.C. (2000). Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*., 30: 449-505.

Kapdan, I. K., Oztekin, R., (2003). Decolorization of textile dyestuff Reactive Orange 16 in fed- batch reactor under anaerobic condition. *Enzyme Microbial Technology*, 33: 231-235.

Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., Kettrup, A. (2002). Ozonation of hydrolyzed azo dye reactive yellow 84 (CI). *Chemosphere*, 46: 109-113.

Lopez, A., Benbelkacem, H., Pic, J. S., Debellefontaine, H. (2004). Oxidation pathway for ozonation of azo dyes in a semi-batch reactor: A kinetic parameters approach.*Environ.Technol.* 25: 311-321.

Lopez, A., Ricco, G., Mascolo, G., Tiravanti, G., Di Pinto, A. C., Passino, R. (1998). Biodegradability enhancement of refractory pollutants by ozonation: A laboratory investigation on an azo-dyes intermediate. *Water Sci. Technol.,* 38: 239-245.

Mondal, S. (2008). Methods of dye removal from dye house effluent: An overview. *Environ. Eng. Sci.*, 25: 383-396.

Muthukumar, M.; Sargunamani, D.; Selvakumar, N., Nedumaran, D. (2004a). Effect of salt additives on decolouration of Acid Black 1 dye effluent by ozonation. *Indian J. Chem. Tech., 11*: 612-616.

Muthukumar, M. S.; Sargunamani, D.; Senthilkumar, M.; Selvakumar, N. (2004b). Studies on the Effect of Inorganic Salts on Decolouration ofAcid Dye Effluents by Ozonation. *Dyes and Pigments,* 64: 221-228.

Pérez, A., Poznyak, T., Chairez, I. (2013). Effect of Additives on Ozone-Based Decomposition of Reactive Black 5 and Direct Red 28 Dyes.*Water Environ. Res.*85: 291-300.

Pearce, C .I.;Lloyd,J.R.;Guthrie,J.T. (2003). The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review.*Dyes and Pigments*, 58: 179–196.

Wu, J., Doan, H.; Upreti, S. (2007). Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone. Chem. Eng., 142: 156-160.

Wu, J. N., Wang, T. W. (2001).Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor. *Water Res.,* 35: 1093-1099.

Zhang, F., Yediler, A., Liang, X. M. (2007) Decomposition pathways and reaction intermediate formation of the purified, hydrolyzed azo reactive dye C.I. Reactive Red 120 during ozonation. *Chemosphere*, 67: 712-717.

QUÍMICA ANALÍTICA

Aplicación de la química analítica en el estudio de metales en alimentos

Juárez Juárez Minerva, Nava Álvarez Raquel, García Báez Venancio Efrén

Instituto Politécnico Nacional-Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Departamento de Ciencias Básicas, Acueducto de Guadalupe s/n, Colonia la Laguna Ticomán, México, D.F. CP 07340.

mjuarezju@ipn.mx

Fecha de aceptación: 10 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En la actualidad ha surgido interés en la calidad de los alimentos que consume el hombre, por lo que, es importante determinar contaminantes en alimentos. En este trabajo se analiza la presencia de metales en vegetales que son cultivados en las Chinampas de Xochimilco; estos son regados con aguas tratadas y residuales procedentes de descargas industriales y municipales. Es probable que exista contaminación por metales tóxicos (Galán y Romero 2008) para el hombre, como son: Cr, Pb y Cu. La Unión Europea propone como límite máximo de plomo en hortalizas de 0.1 a 0.3 ppm, el cromo con un límite de 0.1 ppm para cualquier alimento y el cobre de 10 ppm. En este trabajo se analizaron hojas de espinaca, betabel y brócoli, los cuales tiene un contenido de plomo de 0.5, 0.291 y 0.258 ppm respectivamente; cromo en hoja de espinaca 0.365 ppm, en betabel 0.249 ppm, en brócoli no se detectan cantidades apreciables de este metal; el cobre para estas hortalizas está dentro del límite permitido por la Unión Europea (Unión Europea 2014). Para respaldar los resultados obtenidos se realizó un análisis estadístico para la determinación de sensibilidad, límite de detección, límite de cuantificación para cada uno de los metales analizados por espectroscopía de absorción atómica.

Palabras clave: contaminante, metales, química analítica y absorción atómica.

ABSTRACT

Nowadays there is a great concern about the quality of the food consumed by man. Hence the importance of identifying the contaminants in food. In this investigation project the presence of metals in vegetables that are cultivated in the *chinampas* of Xochimilco is analyzed. These crops are irrigated with treated water that comes from industrial and municipal discharges. It is likely that there might be contamination of toxic metals such as Cr, Pb and Cu. The European Union proposes 0.1 to 0.3 ppm as the maximum limit of Lead in crops. Chromium has a limit of 0.1 ppm for any food, whereas Copper limit is 10 ppm. In this investigation spinach, beetroot and broccoli leaves were analyzed. The Lead content of the samples was 0.5, 0.291 and 0.258 ppm respectively. Chromium in spinach leaves was 0.365 ppm, while in beetroot was 0.249 ppm. However, in broccoli no appreciable amounts of this metal were detected. Copper in these crops is within the limit allowed by the European Union. In order to support the results obtained, a statistical analysis for the determination of sensibility, detection limit and quantification limit was carried out for every metal that was analyzed using atomic absorption spectroscopy.

Key words: contaminant, metals, analytical chemistry, and atomic absorption.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados y en general los elementos traza estan en suelos y plantas, la presencia de concentraciones nocivas en los suelos es una degradación especial denominada contaminación. Los elementos traza en los suelos pueden ser de origen geogénico o antropogénico. Los de origen geogénico proceden de la roca madre, de actividad volcánica o de la lixiviación de mineralizaciones. Los metales pesados antropogénicos derivan de residuos peligrosos, procendentes de actividades industriales, mineria e industría agrícola y residuos sólidos urbanos. La peligrosidad de los contaminantes en los suelos viene dado no solo por su concentración total, sino especialmente por su disponibilidad (Galán y Romero 2008).

Los elementos traza más abundantes en los suelos pueden clasificarse en cinco categorías, de acuerdo con la forma química en que se encuentran en las soluciones del suelo: cationes (Ag^{+}, Cd^{+2}, Co^{+2}, Cr^{+3}, Cu^{+2}, Hg^{+2}, Ni^{+2}, Pb^{+2}, Zn^{+2}), halogenuros (F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-}) y organocomplejos (Ag, As, Hg, Se, Te, Tl). Estas categorías no se excluyen mutuamente, porque algunos elementos pueden aparecer con más de una forma. Normalmente, Cr, Ni, Pb y Zn varian entre 1- 1500 mg Kg^{-1}, Co, Cu y As entre 0.1 y 250mg Kg^{-1} y con menores proporciones Cd y Hg (0.01-2mg Kg^{-1}) (Bowen, 1979).

Debido a que una porción de los metales pesados presentes en el suelo y en las aguas negras utilizadas para riego, pasan a las plantas por vía radicular o por absorción y por el carácter no biodegradable de estos metales dicha absorción se ve alterada cuando se descargan en gran cantidad estos contaminantes a los cultivos de hortalizas (Cabezas *et al.*, 2004; Prieto *et al.,* 2009)

El uso indiscriminado de sustancias ricas en contaminantes (metales pesados, plaguicidas, herbicidas, etc.), en suelos agrícolas y agua (ríos, presas, etc.) de donde se obtienen los alimentos, han dado como resultado una mayor cantidad de elementos traza, que antes no los contenían, trayendo con ello problemas relacionados con la salud humana debido a su consumo (Balderas *et al.,* 2003).

El riesgo del uso de aguas residuales con cierto contenido de metales en el riego de cultivos agrícolas, es la acumulación de éstos en el suelo a largo plazo, ya que pueden permanecer retenidos en la matriz del suelo por absorción, precipitación química e intercambio iónico.

En el caso de los metales disueltos en el medio acuoso son fácilmente absorbidos por la biota acuática, es decir, tienen una alta biodisponibilidad en este medio. Por ejemplo, las plantas absorben metales a través de la superficie de las hojas así como de las raíces (Prieto *et al.,* 2009; Balderas *et al.,* 2003)

Los metales en forma inorgánica son los componentes fundamentales de los minerales de la corteza terrestre por lo que se cuentan entre los agentes químicos tóxicos de origen natural más antiguamente conocidos por el hombre.

El contacto humano con compuestos metálicos se produce a través del agua y los alimentos, normalmente a dosis bajas, pero su toxicidad a lo largo de la historia se ha expresado sobre todo por una exposición profesional en las actividades mineras. Algunos de los metales que en concentraciones elevadas tienen efectos tóxicos en el hombre son: Arsénico, mercurio, plomo, zinc, cromo, cobre y cadmio (Fraga Cesar, 2005; WHO, 1997). En la actualidad las fuentes de exposición a estas substancias se han ampliado mucho en relación con la actividad agrícola e industrial. Por otra parte hay que recordar que la mayoría de los oligoelementos considerados imprescindibles para el correcto funcionamiento del organismo en concentraciones traza son metálicos: Fe, Cu, Mn, Zn, Co, Mb, Se, Cr, Sn, Va, Si y Ni. Algunos de los alcalinos (Na, K) y alcalinotérreos (Ca) y el Mg son cationes de extraordinaria importancia para el correcto funcionamiento celular y se encuentran en alta concentración. Una de las principales funciones de los oligoelementos metálicos es formar parte de las denominadas metaloenzimas en las que intervienen como coenzimas. En algunos casos, como el Zn, estabilizan estados intermedios. En otros como el Fe o el Cu en la citocromooxidasa actúan en reacciones redox como intercambiadores de electrones (Mathews, 1998).

Las vías internas del hombre y de otros receptores son también muy importantes. Para evaluar los riesgos es preciso conocer cantidades y mecanismos de absorción y excreción así como las cantidades en que los metales se depositan en tejidos como los huesos o la corteza renal, de los que se eliminan muy lentamente. Por ejemplo la vida media biológica del cadmio es de unos 20 años y la del plomo de sólo unas pocas semanas en la sangre y los tejidos blandos, pero de por lo menos 10 años en los huesos. En general algunos de estos metales tienen propiedades carcinógenas y teratógenas (Boudene, 1979)

Algunas plantas y animales invertebrados también acumulan metales hasta niveles potencialmente tóxicos. Por lo tanto un vegetal puede estar contaminado, cuando estos micronutrientes se encuentran en cantidades mayores provocando un daño a la salud al ser consumidos y acumularse en el organismo (Cabezas *et al.,* 2004; Prieto *et al.,* 2003; Mathews, 1998)

En la actualidad es necesario implementar en el área de la industria alimentaria la validación de métodos y técnicas analíticas, que permitan su uso en la solución de problemas reales de contaminación por agentes químicos (Ramírez *et al.,* 2013).

METODOLOGÍA

La muestra se obtiene de los lagos de Xochimilco, en donde se cultivan hortalizas en chinampas, las cuales se riegan con aguas tratadas (Depto D.F., 1990; Mazari, 2002), por lo tanto es probable que las plantas absorban los metales pesados que están presentes en las mismas (Galán y Romero, 2008). Las muestras se obtuvieron con los productores del lago de Xochimilco en el embarcadero de Cuemanco y San Fernando.

Para el análisis de metales pesados en hortalizas se emplea un espectrofotómetro de Absorción atómica Marca GBC 932A, con un programa de computo AVANTA ver. 3.1.

Para realizar el tratamiento de la muestra de considera la Norma Oficial Mexicana de “Método de prueba para la determinación de Cd, Pb, Sn, Cu, Cr, Zn y Ni en Alimentos, Agua potable y Agua purificada por Espectrometría de Absorción Atómica” NOM–117–SSA-1994. Cabe mencionar que esta norma sólo maneja el método de tratamiento para muestras de alimentos en general, sin considerar las características especificas de cada alimento, es decir, es necesario optimizar el método que menciona la norma para el tratamiento de las hortalizas.

Se lleva a cabo el siguiente tratamiento de las muestras:

a) Se pesan en balanza analítica exactamente 20 gramos de muestra “peso húmedo” en un matraz balón de 250 mL.

b) Se agregan 50 mL de ácido clorhídrico y ácido nítrico concentrado en una proporción 2:1

c) Se prepara un blanco de reactivos, colocando 50 mL de agua desionizada y 50 mL de los ácidos mencionados anteriormente en la misma proporción en un matraz balón de 250 mL.

d) Se ponen a reflujo el blanco y la muestra durante 7 horas en campana de extracción.

e) Filtrar en frío para eliminar residuos sólidos y llevar a cabo una evaporación hasta un volumen menor de 50 mL

f) Colocar la muestra y el blanco en matraces aforados de 50 mL y aforar con agua desionizada. Guardarlos en recipientes de plástico y en refrigeración si no se analizan inmediatamente. Se analizan en el espectrofotómetro de Absorción atómica para determinar su absorbancia y su concentración mediante una curva tipo.

Para la preparación de los estándares se realizan diluciones a partir de una solución de 1000 ppm del metal a analizar, se prepara para el análisis de cobre un intervalo de 0.0 a 4.5 ppm (Tabla1), para el análisis de plomo se realizan diluciones en el intervalo de 0.0 a 5.0 ppm (Tabla 2) y el intervalo de concentraciones para análisis de cromo va de 0.0 a 15 ppm (Tabla 3). Las longitudes de onda a las cuales fueron leídas las curvas de calibración y las muestras se presentan en la tabla No. 4.

***Tabla 1**. Datos para curva de calibración de Cobre.*

Estándar	[ ] (ppm)	Abs
Blanco	0.0	0.0
1	0.4	0.0153
2	0.8	0.0316
3	1.4	0.0700
4	2.3	0.1120
5	3.4	0.1653
6	4.2	0.2030
7	4.5	0.2213

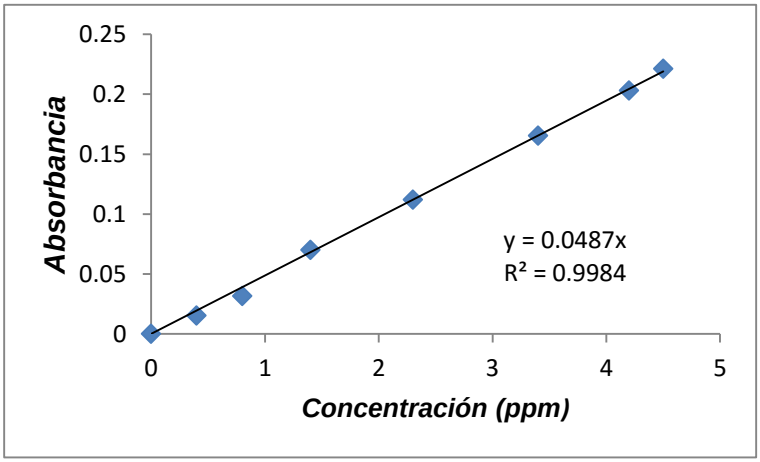


***Figura 1**. Curva tipo para el análisis de cobre en muestras de hoja de espinaca, betabel y brócoli.*

***Tabla 2**. Curva de calibración de Plomo.*

Estándar	[ ] (ppm)	Abs
Blanco	0.0	0.0
1	0.02	-0.0049
2	0.55	0.0023
3	0.90	0.0121
4	1.5	0.0257
5	2.5	0.0459
6	3.5	0.0679
7	4.3	0.0847
8	5	0.0962

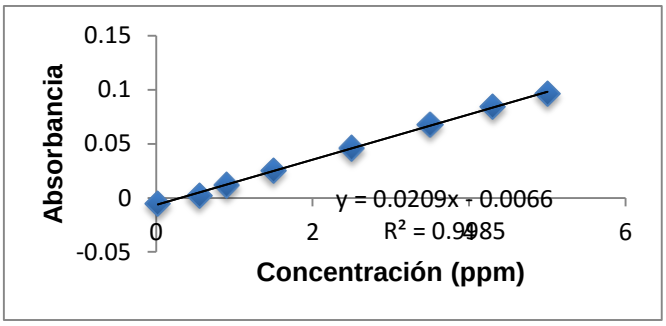


***Figura 2**. Curva tipo para el análisis de plomo en muestras de hoja de espinaca, betabel y brócoli.*

***Tabla 3**. Curva de calibración de Cromo.*

Estándar	[ ] (ppm)	Abs
Blanco	0	0.0
1	2	0.0069
2	4	0.0146
3	6	0.0236
4	8	0.0314
5	10	0.0357
6	12	0.0454
7	14	0.0546
8	15	0.0578

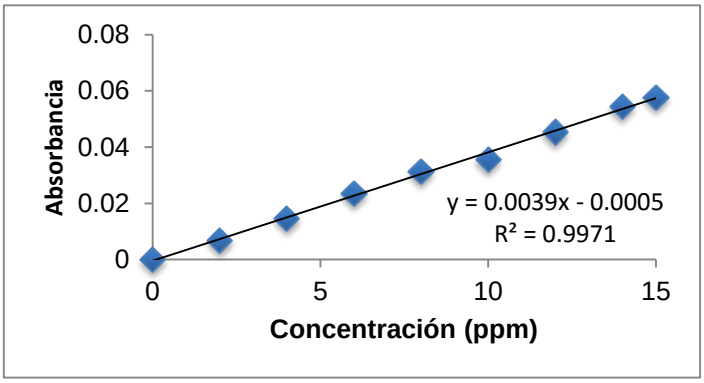


***Figura 3**. Curva tipo para el análisis de Cromo en muestras de hoja de espinaca, betabel y brócoli.*

***Tabla 4.** Longitudes de Onda empleadas en la determinación de absorbancias de los metales analizados.*

Elemento	Cromo	Cobre	Plomo
Longitud de onda (nm)	357.9	217.9	217.0
Tipo de flama	Aire-acetileno	Aire-acetileno	Horno de grafito

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se llevó a cabo la determinación de los parámetros estadísticos (sensibilidad, límite de cuantificación, límite de detección) para respaldar los resultados de la técnica analítica por Espectroscopía de Absorción Atómica (Perkin Elmer 1971), obteniéndose los siguientes resultados

La sensibilidad del instrumento o método se define como la capacidad para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración de un analito, dicho parámetro se obtiene al realizar la gráfica de absorbancia vs concentración, de la cual se obtiene la curva de calibración y = mx + b; donde: y = absorbancia, m=pendiente=sensibilidad, x=concentración (ppm) y b=ordenada al origen. Cada metal analizado tiene una sensibilidad (Tabla 5).

$$S = m = dA/dx$$

Donde:
m = Pendiente de la curva
dA = gradiente de absorbancias
dC = Gradiente de concentraciones

***Tabla 5**. Datos de la sensibilidad para cada metal analizado.*

Metal	**Sensibilidad**
Cobre	0.0487
Plomo	0.0209
Cromo	0.0039

Para determinar la exactitud se emplean las siguientes ecuaciones.
Error absoluto = (Valor aceptado – Valor medido)
Error relativo = ((Valor aceptado – Valor medido) / Valor aceptado)*100
A continuación se muestra la tabla de resultados para el porcentaje de Error Absoluto y el Error Relativo:

***Tabla 6**. Errores absolutos y relativos para cada metal.*

Metal	Error Absoluto	Error relativo (%)
Cu	0.0019	0.74
Pb	0.0037	0.02
Cr	0.0009	8.18

El límite de detección se define como la concentración que produce una absorción equivalente al doble de la magnitud de la fluctuación del fondo. Este se etermina aplicando la siguiente ecuación (Miller & Miller 1993).

$$L.D = (3*DEV-b)/m$$

Donde:
L.D = Límite de Detección
DEV = Desviación estándar
b = Ordenada al origen
m =Pendiente

El límite de cuantificación es considerado como el limite de concentración más bajo para mediciones cuantitativamente precisas (Miller & Miller 1993).

$$L.Q = (10*DEV-b)/m$$

Donde:
L.Q = Límite de Cuantificación
DEV = Desviación estándar
b = ordenada al origen
m =pendiente

El cálculo del L.D y LQ (Tabla 4) se elaboró con 15 lecturas de un punto de una curva estándar a una misma concentración.

***Tabla 7.** Límite de detección y cuantificación de cada metal.*

METAL	Desviación std. (DEV)	m	b	L.D (ppm)	L.Q. (ppm)
Cu	0.0059	0.0490	-0.0043	0.449	1.292
Pb	0.0023	0.0217	-0.0081	0.697	1.452
Cr	0.0011	0.0039	-0.0007	1.045	3.041

Una vez determinados los parámetros estadísticos se procede al análisis de los metales en diferentes vegetales como, hoja de espinaca, brócoli y betabel (Tabla 8).

Tabla 8. *Resultados de concentracion de metales en hortalizas.*

Muestra	[Cobre] ppm	[Plomo] ppm	[Cromo] ppm
Hoja de espinaca	7.642	2.75	PDLD
Brócoli	PDLD	0.631	PDLD
Betabel	0.526	0.658	1.230

PDLD= por debajo del límite de detección

CONCLUSIONES

La Unión Europea propone como límite máximo de plomo en hortalizas de 0.1 a 0.3 ppm, el cromo con un límite de 0.1 ppm para cualquier alimento y el cobre de 10 ppm, en este trabajo se analizaron hojas de espinaca, betabel y brócoli, los cuales tiene un contenido de plomo de 0.5, 0.291 y 0.258 ppm respectivamente; cromo en hoja de espinaca 0.365 ppm, en betabel 0.249 ppm, en brócoli no se detectan cantidades apreciables de este metal; el cobre para estas hortalizas esta dentro del límite permitido por la Unión Europea.

Uno de los problemas de la zona chinampera es el aumento de sales y metales tóxicos presentes en el agua. Aún después del tratamiento secundario en la planta de agua residual Cerro de la Estrella, contiene un promedio (anual) 0.069 y 0.056 mg L^{-1} de Pb y Cr totales; 75.72 de Na, 165.96 de HCO_3 y 57.16 mg L^{-1} de Cl. Durante su paso por los canales, el agua recibe contaminación adicional por descargas domésticas, desechos de ganado de traspatio y actividades turística (Ramos *et al.,* 2001). Por lo anterior es importante llevar a cabo el análisis de metales pesados en las hortalizas que se cultivan en las chinampas de Xochimilco.

La sensibilidad, exactitud y límite de detección, dependen del instrumento, la complejidad de la matriz, el método seleccionado y del elemento a analizar, por otro lado, el límite de cuantificación depende además del intervalo de concentraciones, ya que se obtendrá un límite diferente si se preparan estándares de bajas concentraciones (0–5 ppm) que si se preparan estándares a mayor concentración (0–50 ppm). El análisis estadístico para la determinación de sensibilidad, exactitud, límite de detección y límite de cuantificación proporciona mayor confiabilidad en los resultados obtenidos.

Al realizar los análisis de los vegetales cultivados en Xochimilco por Espectroscopía de Absorción Atómica se comprobó de manera cualitativa y cuantitativa la presencia de algunos metales por lo que es necesario realizar una investigación más exhaustiva por cada vegetal, para poder conocer con certeza la calidad de los alimentos que en esta zona se producen ya que son ingeridos por una gran cantidad de personas.

REFERENCIAS

Balderas Plata Miguel Ángel, Cajuste Lenom J., Lugo de la Fuente Jorge Alberto, Vázquez Alarcón Antonio. (2003). Suelos agrícolas contaminados por metales pesados provenientes de depósitos de vehículos de desecho. Terra Latinoamericana 2395-8030. 11 pp. 449-459. México. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, http://www.redalyc.org/pdf/573/57321401.pdf.

Boudene C. (1979). Food contamination by metals, in Trace Metals. Exposure and Health Effects. Pergamon Press, Oxford, p 163.

Cabezas J.G., Alonso J., Pastor J., Sastre-Conde I., Lobo M.C. (2004). Absorción y acumulación de metales pesados en tres especies vegetales en suelos enmendados con lodos de depuradora.

Environmental Biotechnology and Engineering 970-94112. 13 pp. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, http://www.digital.csic.es/bitstream/10261/52285/1/absorcionyacu2004852.pdf.

Departamento del D.F. Secretaría General de Obras Públicas. Dirección General de Construcción y Operación Hidráulica. “Rescate Ecológico de la Zona Lacustre de Mixquic, Tláhuac y Xochimilco”, México. D.F. 1990

Fraga Cesar G., (2005). Relevance, essentiality and toxicity of trace elements in human health. Elevier. 10pp. 235-244. Recuperado el 10 de agosto de 2015, de http://www.sciencedirect.com/science/article/pII/S0098299705000464.

Galán Huertos Emilio, Romero Baena Antonio. (2008). Contaminación de suelos por metales pesados. Revista de la sociedad española de mineralogía 1885-7264. 12 pp 48-60. España. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, http://www.ehu.eus/sem/macla_pdf/macla10/Macla10_48.pdf.

Mathews C.K., Van Holde K.E. (1998), Bioquímica. 2ª Ed. McGraw-Hill

Mazari Marisa. (2002). Contaminados los sistemas acuaticos de Xochimilco. Boletín UNAM-DGCS-1026. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de http://www.dgcs.unam.mx/boletin/bdboletin/2002/2002_1026.html

Miller & Miller, (1993). Estadística para química analítica, 2a. Ed. Addison Wesley.

Perkin-Elmer, Corp. (1971). USA. Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrophotometry.

Prieto M. J., González R. C. A., Román G. A. D, Prieto G. F. (2009). Contaminación y fitotoxicidad en plantas por metales pesados provenientes de suelos y agua. Tropical and Subtropical Agroecosystems 1870-0462. 16pp. 29-44. México. Recuperado el 10 de agosto de 2015. http://www.redalyc.org/pdf/939/93911243003.pdf

Ramirez C., Olarte E., Tellez E., Palma M., (2013). Validación del método analítico par la determinación de mercurio total en sangre humana por espectrofotometría de absorción atómica Zeeman Ra-915+ con el módulo de pirolisi PYRO-915+. Scielo. 0120-2804. 18pp. 326-343. Colombia. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de http://www.scielo.org.co/pdf/rcq/v42n3/v42n3a02.pdf

Ramos Bello Rosalía, J. Cajuste Lenom, Flores Román David, García Calderón Norma E. **(**2001**).** Metales pesados, sales y sodio en suelos de chinampa en México. Agrociencia 11 pp. 385-395. México. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de http://www.colpos.mx/agrocien/Bimestral/2001/jul-ago/art-2.pdf.

Unión Europea. (2014). Contenidos Máximos en Metales Pesados en productos alimenticios. 24 pp. Recuperado el 10 de agosto de 2015, de http://plaguicidas.comercio.es/MetalPesa.pdf

World Health Organization. (1997). International programme on chemical safety. Environmental Health Criteria. Lead. 92 4 154063. Recuperado el 10 de agosto de 2015 de, http://www.WHO. Lead. Environmental Health Criteria 3. Geneva: WHO, 1977.

Titulación potenciométrica de sulfametoxazol y trimetroprima a microescala

Romero Coronel Graciela, Pérez Garfias Adir J., Rodríguez Rodríguez Sara del Carmen

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas,
Departamento de Química Inorgánica.
Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n Colonia Santo Tomás México D.F. CP 11340.

gcoronel@hotmail.com

Fecha de aceptación: 18 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Dado las características químicas de las sustancias activas del Bactrim, se emplea una reacción ácido base en medio no acuoso con $HClO_4$, utilizando un electrodo indicador de vidrio para conocer el contenido de trimetoprima; y en el caso del sulfametozaxol, una reacción redox con $NaNO_2$ utilizando un electrodo indicador de platino. Conforme al ensayo de recuperación se observó que el método no presentó interferencias por la presencia de alguna sustancia presente en la composición de las tabletas, garantizando así la cuantificación de la concentración de sulfametoxazol y de trimetoprima a través de un método potenciométrico en microescala; que para efectos de la enseñanza, puede ser propuesto como una práctica en la que se utilicen reacciones de óxido-reducción y ácido-base en medio no acuoso para determinar la concentración de un analito de interés farmacéutico. El método a microescala permite reducir las cantidades de reactivo y de muestra generando menor cantidad de residuos contaminantes, es un análisis rápido, económico y eficiente.

Palabras clave: titulación potenciométrica, trimetoprima, sulfametozaxol, microescala.

ABSTRACT

Since the chemical properties of the active substances of Bactrim, acid base reaction with $HClO_4$ nonaqueous medium is used, using a glass indicating electrode for the contents of trimethoprim; and in the case of sulfamethoxazole, a redox reaction with $NaNO_2$ using a platinum indicator. It recovery under test is noted that the method presented no interference by the presence of a substance present in the composition of the tablet, thereby ensuring the quantification of the concentration of sulfamethoxazole and trimethoprim through a microscale potentiometric method; that for purposes of teaching, it can be proposed as a practice in which redox reactions and acid-base is used in non-aqueous medium to determine the concentration of an analyte of pharmaceutical interest. Microscale method reduces the amount of reagent and sample generating fewer polluting waste, is a fast, economical and efficient analysis.

Key words: potentiometric titration, trimethoprim, sulfamethoxazole, microscale.

INTRODUCCIÓN

Los métodos que se basan en la electroquímica se han utilizado de manera importante en el análisis químico cuantitativo de diferentes analitos. Uno de estos métodos es la titulación potenciométrica, la cual consiste en medir el potencial de un electrodo indicador en función del volumen de titulante adicionado a una solución donde está presente el analito. En tales determinaciones es preciso disponer de un electrodo indicador, un electrodo de referencia y un recipiente dónde llevar a cabo la reacción electroquímica (Skoog y West, 2005). En ocasiones, estos análisis resultan inaccesibles para los laboratorios farmacéuticos (de enseñanza o de pequeña industria), por lo que el empleo de técnicas en miniatura es una buena alternativa para remediar estas limitaciones. (Carlsson y Karlberg, 2001).

Un electrodo de referencia es el que tiene un potencial que se conoce, se mantiene constante y es insensible a la composición de la solución del analito. Un electrodo indicador responde rápido y en forma reproducible a los cambios en la concentración de un ión analito (o grupo de iones).

Una titulación potenciométrica arroja valores de potencial (milivolts), que a veces son difíciles de interpretar por lo que, con los resultados obtenidos de potencial y volúmenes de titulante se pueden interpretar de una manera más efectiva si se construye una gráfica denominada curva de titulación. (Skoog y West, 2005).)

El volumen de equivalencia corresponde a la cantidad de titulante necesaria para reaccionar con el titulando en una celda bajo ciertas condiciones, es decir, que el potencial obtenido ya no depende de la solución del analito sino del titulante, es por eso que se lleva a cabo un cambio en el potencial.

Por otro lado, en muchas de las ocasiones que se llevan a cabo titulaciones potenciométricas, no se está completamente seguro si el valor del punto de equivalencia es el correcto o cuanta posibilidad de error se tiene en la apreciación del mismo, así de ésta manera; para hacer más preciso y fácil de identificar el valor del volumen de equivalencia se puede recurrir al cálculo de la primera derivada de los resultados tanto potencial como volumen.

En la industria farmacéutica algunos de los principios activos son ácidos o bases débiles que son cuantificados potenciométricamente en medio no acuoso, utilizando como electrodo indicador el electrodo de vidrio. Por otro lado, otros principios activos que también se cuantifican potenciométricamente son aquellos que presentan una reacción redox con el titulante, utilizando un electrodo indicador de platino.

Bactrim es un producto farmacéutico, que es un potente bactericida y bacteriostático, cuya forma farmacéutica es en tabletas, las cuales constan de dos principios activos: (FEUM 8º ed.)

1. Trimetoprima 80 mg

2. Sulfametoxazol 400 mg

Dado las características químicas de las sustancias activas del *Bactrim,* han sido propuestos diferentes métodos para la determinación de trimetoprima y sulfametoxazol (Givianrad *et al.,* 2011), de los cuáles el método potenciométrico es de los más utilizados. En éste método se emplea una reacción ácido base en medio no acuoso con $HClO_4$ para conocer el contenido de trimetoprima; y en el caso del sulfametozaxol, una reacción redox con $NaNO_2$ para determinar la concentración del analito. En el presente trabajo se utilizó en ambos casos una técnica a microescala (Rincon *et al.,* 2003)
Trimetoprima: Posee un pKb de 7.39, y un peso molecular de 290.32. (USP, 1980)

Este valor nos indica que la titulación debe realizarse en medio no acuoso.

Todas las sales de amonio se comportan como ácidos débiles. Si se supone que se ioniza completamente la sal de amonio en ácido acético, la titulación con ácido perclórico es en realidad una titulación del anión básico.

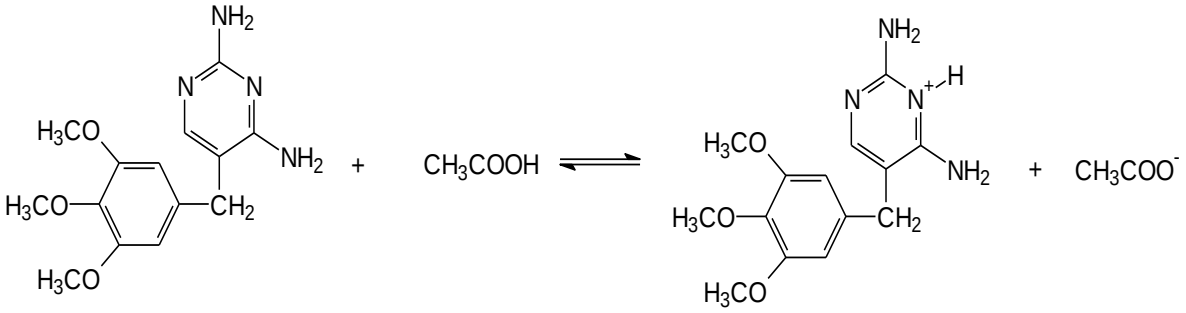
El anión básico acetato, captura el protón del ácido fuerte $HClO_4$, para formar ácido acético, el cual se encuentra ligeramente ionizado. Si ésta reacción se acepta como el mecanismo de la titulación, se puede ver que la determinación tendrá éxito si el anión puede combinarse con el protón para dar lugar a un ácido débilmente ionizado.

Es por lo tanto de esperarse que la mayor parte de las sales de amonio de ácidos orgánicos (ácidos débiles) pueden ser determinados por este tipo de titulación

El disolvente de valoración es el ácido acético glacial, tiene baja constante dieléctrica, de modo que los fenómenos de apareamiento de iones son extremadamente importantes en todo examen detallado de equilibrios ácido-base en este disolvente. (Cejudo y Soria, 2001)

Las titulaciones no acuosas son importantes dentro de la Química Analítica, por todas las expectativas de resultados posibles que se pueden generar. Una de las desventajas de las titulaciones ácido-base en medio no acuoso es el alto costo de los disolventes y en algunos casos su toxicidad, por lo que se pretende que para estos casos se realicen a microescala o titulaciones con alícuotas mínimas (de 2 a 5 mL) (Ibáñez, 2000).

El mecanismo de reacción se esquematiza a continuación.



$$CH_3COOH + HClO_4 \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

$$CH_3COO^- + CH_3COOH_2^+ \rightleftharpoons 2CH_3COOH$$

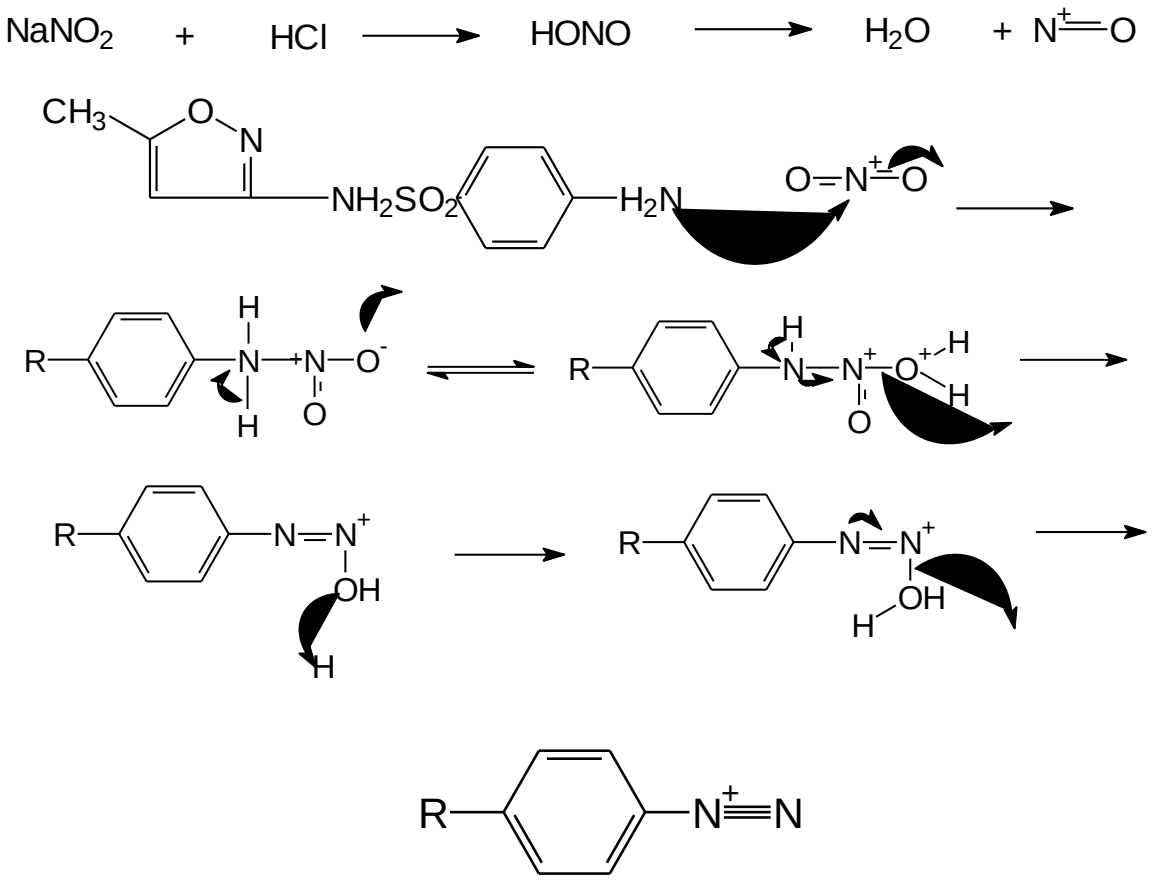
Esta reacción es una reacción común de ácido- base, que puede ser cuantificada mediante una titulación potenciométrica de ácido- base en medio no acuoso, utilizando un electrodo combinado de vidrio.

Sulfametoxazol: Acido débil con un pKa de 6 y un peso molecular de 253.28

El sulfametoxazol en presencia de nitrito de sodio, da la formación de una sal de diazonio, con el grupo amino en posición para al grupo SO_2.(Wingrove y Caret, 1984)

Tomando en cuenta esto, ésta sal de diazonio es una reacción de oxido- reducción, que puede ser medida mediante una titulación potenciometrica de oxido- reducción, utilizando un electrodo de platino/ Ag/AgCl (Cejudo y Soria, 2001)

El mecanismo de reacción se muestra a continuación:



Para la cuantificación de estos principios activos en el laboratorio se utilizó la siguiente fórmula.

mg = mL x N x Peq x Fd

METODOLOGÍA

Las técnicas de valoración empleadas fueron las recomendadas por la US Pharmacopeia (USP, 1980), disminuyendo a la décima parte la cantidad de reactivos necesarios para dichas determinaciones, por lo que los métodos se consideran a microescala dado el tamaño de la muestra que se analizó en el intervalo de 1 a 10 mL (Helm *et al.,* 2009).

Inicialmente se realizaron las valoraciones potenciométricas de los estándares de trimetoprima y sulfametoxazol de acuerdo a los siguientes procedimientos: se colocaron 100 mg del estándar de trimetoprima en un matraz volumétrico y se aforaron con ácido acético glacial (Ácido acético glacial, 100 %, Merck), a un volumen de 50 mL. Se midió una alícuota de 5 mL (equivalentes a 10 mg de trimetoprima) y se realizó la titulación con adiciones de 0.2 mL de $HClO_4/CH_3COOH$ glacial como solución titulante con una concentración 0.0185 N, que se determinó a partir de la valoración con biftalato de potasio previamente seco (120 °C, 2 h) de acuerdo a lo establecido por Costa *et al.* (2008)**.** **En** el caso del estándar de sulfametoxazol se colocaron 50 mg en un recipiente, se añadieron 2 mL de

CH_3COOH glacial, 1.5 mL de HCl (36-38 % p/p, Merck), se agitó y se realizó la valoración con adiciones de 0.2 mL de $NaNO_2$ (98 % (p/p), Merck) con una concentración de 0.05 N de acuerdo a lo propuesto por la US Pharmacopeia (1980) con las modificaciones consideradas para la determinación a microescala.

Una vez obtenidos los valores de potencial para cada caso, se elaboraron las gráficas de potencial contra volumen de solución titulante. El volumen de la solución titulante en el punto de equivalencia se determinó por el método de la primera derivada.

Para la valoración de trimetoprima presente en tabletas comerciales (*Bactrim*) se determinó la masa de 20 tabletas, se obtuvo el promedio de cada una, y se trituraron en un mortero. Se midieron 0.1524 g (correspondientes a una cuarta parte de la tableta de *Bactrim*, equivalente a 20 mg del principio activo) y se llevaron al recipiente de titulación. Se añadieron 5 mL de ácido acético glacial, 3 mL de anhídrido acético y se agitó. Posteriormente se hicieron adiciones de 0.2 mL de $HClO_4/CH_3COOH$ glacial 0.0185 N como solución titulante y se midió el potencial. Una vez obtenidos los potenciales, se elaboró una gráfica de potencial contra volumen de titulante y se determinó el valor del volumen de la solución titulante en el punto de equivalencia por el método de la primera derivada.

En el caso de la valoración de sulfametoxazol contenida en la tableta (*Bactrim*), se colocaron en el recipiente de titulación 0.075 g de tableta (equivalente a 50 mg de sulfametoxazol), se añadieron 2 mL de ácido acético glacial, 3 mL de agua, 1.5 mL de HCl concentrado y se agitó. Se realizaron adiciones de 0.2 mL de nitrito de sodio 0.05 N como solución titulante y se midió el potencial. Una vez obtenidos los potenciales de igual forma se generó una gráfica de potencial contra volumen de nitrito de sodio y se determinó el valor del volumen de la solución titulante en el punto de equivalencia por el método de la primera derivada.

Para realizar el ensayo de recuperación de trimetoprima se preparó en un matraz aforado de 50 mL una solución con 200 mg del estándar y ácido acético glacial. Posteriormente se midieron 0.1524 g de *Bactrim* y se realizó la determinación de acuerdo a lo anteriormente señalado para la valoración de trimetoprima contenida en las tabletas. Una vez encontrado el cambio de potencial debido a la adición de titulante, se añadió 5 mL de solución del estándar y se completó de nueva cuenta la valoración de trimetoprima. Con los potenciales obtenidos se elaboró una gráfica de potencial contra volumen de titulante y por el método de la primera derivada se determinó la cantidad de solución titulante para obtener el punto de equivalencia. El ensayo de recuperación de sulfametoxazol se realizó de la siguiente forma: se colocaron en el recipiente de titulación 0.075 g de tableta (equivalente a 50 mg de sulfametoxazol) y se realizó la valoración de acuerdo a lo establecido en la valoración de sulfametoxazol contenida en las tabletas *Bactrim* con la adición de nitrito de sodio 0.05 N hasta encontrar el cambio de potencial correspondiente al punto de equivalencia. Posteriormente se adicionaron 2 mL de ácido acético glacial, 1.5 mL de HCl concentrado y 50 mg del estándar de sulfametoxazol para continuar con la valoración hasta encontrar de nueva cuenta el cambio de potencial.

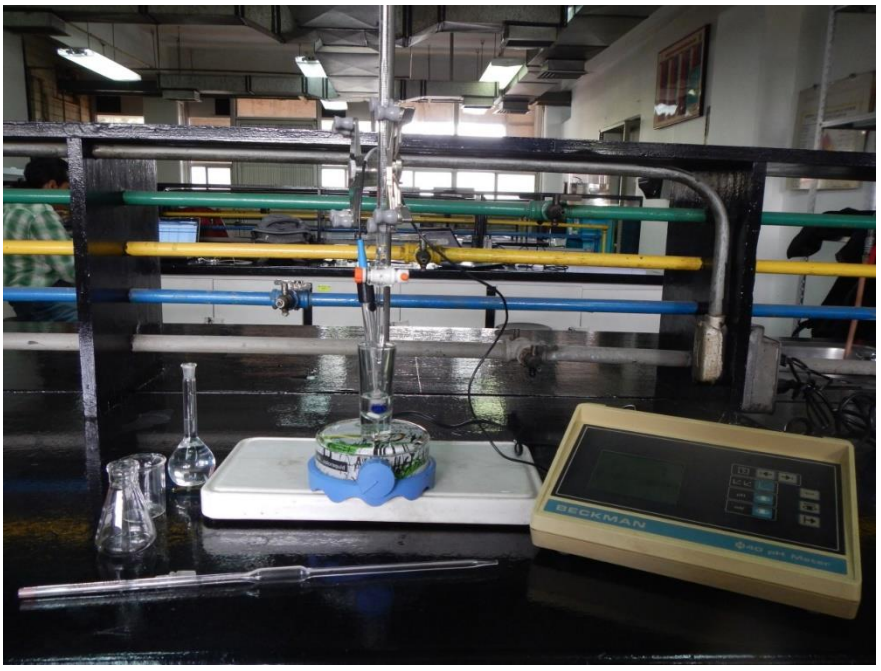


Figura 1. *Dispositivo donde se efectúan las titulaciones potenciométricas.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la cuantificación del estándar de trimetoprima se empleó el electrodo Vidrio/Ag/AgCl. En la figura 2a se puede observar la gráfica correspondiente al método de la primera derivada para los cambios de potencial en función del volumen de adición de $HClO_4$. El promedio de la cantidad de solución titulante en el punto de equivalencia 1.9 mL fue aproximadamente el mismo en todas las titulaciones. A partir de tal volumen se determinó la presencia de 10.2 mg de trimetoprima.

En el caso de la valoración del estándar de sulfametoxazol se empleó el electrodo Pt/Ag/AgCl. En la figura 2b se puede observar la gráfica correspondiente al método de la primera derivada para los cambios de potencial en función del volumen de adición de $NaNO_2$. El promedio de la cantidad de solución titulante en el punto de equivalencia es 3.96 mL. A partir de tal volumen se determinó la presencia de 50.1 mg de sulfametoxazol.

Una vez demostrada la posibilidad de cuantificar la trimetoprima y el sulfametoxazol mediante métodos potenciométricos, se procedió a la cuantificación de estos principios activos contenidos en la fórmula farmacéutica (*Bactrim* en tabletas).

En la cuantificación de trimetoprima contenida en las tabletas se obtuvieron valores de 18.89 mg con un volumen de equivalencia de 1.5 mL, como se muestra en la figura 3a

En la cuantificación de sulfametoxazol contenido en las tabletas se obtuvieron valores de 50.6 mg con un volumen de equivalencia de 4.0 mL como se muestra en la figura 3b

El propósito de realizar el ensayo de recuperación en la valoración de trimetoprima fue constatar la precisión y exactitud del método, puesto que el compuesto se determina directamente sobre la formulación de la tableta, y es posible que se presente una interferencia por la presencia de otros compuestos químicos propios del producto. Primer volumen de 1.6 mL, para valorar la trimetoprima contenida en tabletas; segundo volumen de 2.9 mL para valorar la trimetoprima adicionada en la solución estándar) en la valoración con $HClO_4$ (Figura 4a).

El porcentaje de recuperación para la trimetoprima fue de 92.9 % en la determinación). La precisión del método fue aceptable. En el caso del ensayo de recuperación para el sulfametoxazol se observó una consistencia en los resultados arrojados por el método con un porcentaje de recuperación de sulfametoxazol de 100.04 %, error debido principalmente al material de medición empleado como se explicó anteriormente. En la Figura 4b se pueden apreciar los valores del volumen de la solución titulante en el punto de equivalencia obtenidos.

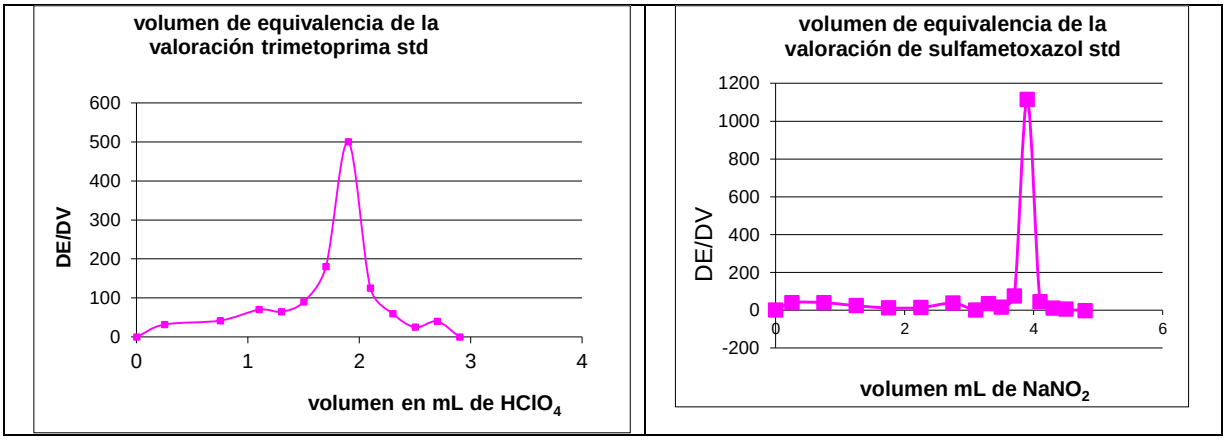


Figura 2. *(a) Gráfica de la primera derivada en la determinación potenciométrica de trimetoprima.(b) Gráfica de la primera derivada en la determinación potenciométrica de sulfametoxazol.*

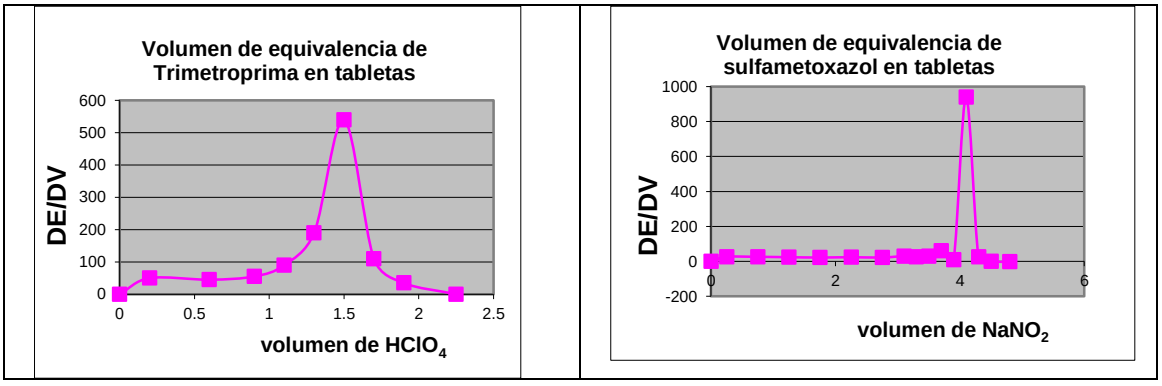


Figura 3. *(a) Gráfica de la primera derivada en la determinación potenciométrica de trimetoprima en tabletas de Bactrim (b) Gráfica de la primera derivada en la determinación potenciométrica de sulfametoxazol en tabletas de Bactrim*

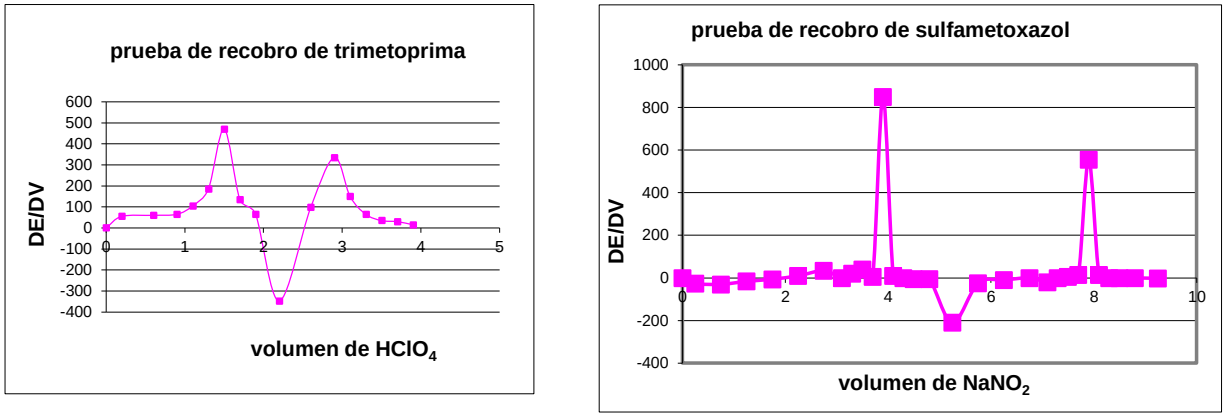


Figura 4. *(a) Gráfica de la primera derivada en la prueba de recuperación de trimetoprima en tabletas de Bactrim (b) Gráfica de la primera derivada en la prueba de recuperación de sulfametoxazol en tabletas de Bactrim*

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos, y analizando las características de los principios activos estudiados, se logró aplicar un método de cuantificación potenciométrica para sulfametoxazol y trimetoprima en un producto Farmacéutico (Bactrim en tabletas).

Conforme al ensayo de recuperación se observó que el método no presentó interferencias o errores considerables por la presencia de alguna sustancia presente en la composición de las tabletas, garantizando así la cuantificación de la concentración de sulfametoxazol y de trimetoprima a través de un método potenciométrico en microescala; no fue necesario la separación de los principios activos para su cuantificación, que para efectos de la enseñanza a nivel universitario, puede ser propuesto como una práctica en la que los alumnos utilicen reacciones de óxido-reducción y ácido-base en medio no acuoso para determinar la concentración de un analito de interés farmacéutico.

El método a microescala permite reducir tanto las cantidades de reactivo como las de muestra empleadas y generar una menor cantidad de residuos contaminantes, es un análisis rápido, económico y eficiente que podría emplearse también, como prueba de andén en las instancias de recepción y evaluación de la calidad de materia prima y producto terminado de pequeños o medianos laboratorios farmacéuticos.

REFERENCIAS

Carlsson K., Karlberg B. (2001). Micro-volume flow titration and screening the dissociation constants (pKa) of weak acids. *Anal. Chim. Acta,* 434: 149-156.

Cejudo, U.B.L., Soria A. O. (2001). Volumetría aplicada a productos farmacéuticos. 1ª. Ed., Universidad Autónoma Metropolitana. México, p. 69-75.

Costa, C.I.; Nogueira, F.H.; Pianetti, G.A. (2008). Comparison of HPLC, UV spectrophotometry and potentiometric titration methods for the determination of lumefantrine in pharmaceutical products . Pharm Biomed Anal: 48: 223-236.

Day, R.A. and Underwood, A.L.(1990). Química Analítica Cuantitativa. 5ª. Ed., Pearson, México, p. 200-207, 317-321, 379-392.

Farmacopea de los estados unidos mexicanos (FEUM) 8ª.ed. Mex.

Givianrad, M.H.; Saber-Tehrani, M.; Aberoomand-Azar, P.; Mohagheghian, M. (2011). H-point standard additions method for simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceutical formulations and biological fluids with simultaneous addition of two analytes. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.: 78: 1196-200.

Harvey D. (2002). Química Analítica Moderna. 2ª Ed., Mc Graw Hill, México, p. 326-334.

Helm, I.; Jalukse, L.; Vilbaste, M.; Leito, I. (2009). Micro-Winkler titration method for dissolved oxygen concentration measurement. *Anal. Chim. Acta.* 648: 167-73.

Ibáñez J. G. (2000). La Química en microescala en México: hacia una panorámica general. *Revista Educación Química*, 11: 168-171 p.

Pérez S. J de J., Rincón A S., Romero C. G., López A. A. (2004). Micropotenciometrla (en volumen) de ampicilina en medio no acuoso, utilizando como electrodo indicador, una película de óxido sobre acero inoxidable 316 (POSAI-316). *Revista Cubana de Química.*16: 61-65.

Pietrzyk, D.J.; Frank, C.W. (1983). Química Analítica, 2ª ed México Interamericana, 194-202 p.

Rincón A. S. y Pérez S. J. De J. (2003). Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación. Revista Educación Química, ISSN 0187-893-X Segunda Época, 14: 148-151.

Romero, C.G.; López, A.A.; Rincón, A.S.; Pérez, S.J. De J. (2005). Cuantificación potenciométrica de benzocaína mediante el empleo de electrodos prototipo. XXXVIII Congreso Nacional de Ciencias Farmacéuticas. Cancún Quintana Roo México. 16 p.

Skoog D.A., West D.M., Holler F.J and Crouch S. R. (2005). Fundamentos de Química Analítica. 8ª. Ed., Thomson México, p. 605-607, 632

United States Pharmacopeia (1980). Twentieth Revision, Mack Publishing Company. 744–751 p.

Wingrove S. A., Caret L. R. (1984). Química Orgánica. Harla Harper and Row Latinoamericana.

Elaboración de electrodos prototipo basados en compósito para potenciometría de halogenuros y pseudohalogenuros

Romero Coronel Graciela, López Andrade Álvaro, Cruz Martínez Guillermo Antonio

Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas,
Departamento de Química Inorgánica.
Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n Colonia Santo Tomas México, D.F. CP. 11340.

gcoronel@hotmail.com

Fecha de aceptación: 18 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El proyecto de la presente investigación, involucra la elaboración de electrodos en base a la sustitución del catalizador de un biosensor por plata metálica y hacer selectivo al electrodo para halogenuros y pseudohalogenuros, empleando el sistema de compósito a un procedimiento potenciométrico. El funcionamiento de los electrodos alternativos Compósito-Plata elaborados se comparó con un electrodo comercial. Las pruebas experimentales se realizaron con dos diferentes electrodos Compósito-Ag “A” y “B” y se realizaron siete titulaciones potenciométricas a microescala de alícuotas de 2.0 mL de KCN 0.01M, con $AgNO_3$ 0.01 M, midiendo el potencial simultáneamente del electrodo prototipo y el electrodo comercial conectados independientemente cada uno a un potenciómetro. Los resultados del análisis estadístico para ambos electrodos (llamados A y B) resultaron menores que los que establece el análisis de varianza para 95 % de probabilidad, lo que significa que es factible la utilización de esta tecnología para su aplicación al análisis químico cuantitativo.

Palabras clave: compósito, pseudohalogenuros, potenciometría.

ABSTRACT

The project of this research involves the development of electrodes based on the replacement of the catalyst of a biosensor for metallic silver and make selective electrode for pseudohalides halide and using the composite system to a potentiometric method. The operation of the alternative Composito-Silver electrodes prepared was compared with a commercial electrode. Experimental tests were performed with two different electrodes Composito-Ag "A" and "B" seven potentiometric titrations were performed microscale 2.0 mL aliquots of 0.01M KCN with $AgNO_3$ 0.01 M, simultaneously measuring the electrode potential prototype commercial electrode independently each connected to a potentiometer. The results of statistical analysis to both electrodes (called A and B) were lower than those established by the analysis of variance for 95% probability, which means that the use of this technology is feasible for application to quantitative chemical analysis.

Key words: composite, pseudohalides, potentiometry.

INTRODUCCIÓN

El término “compósito” se aplica a cualquier sustancia que envuelve o contiene diversos componentes. Algunas resistencias eléctricas son el ejemplo más clásico de una resina que contiene diversas cantidades de partículas de grafito (que regula y gradúa el paso de la corriente eléctrica), por lo que se denomina resistencia de compósito o composición. (Auki y Osteryoung 1981) (Figura 1).

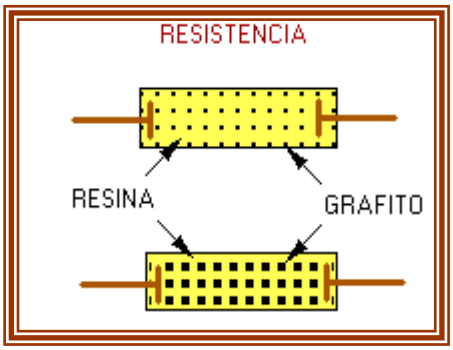


***Figura 1. La** diferente concentración de grafito en la resina permite el paso de electrones con mayor o menor facilidad*

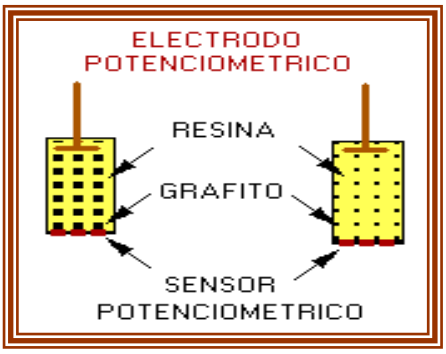


***Figura 2.** Proyecto para elaboración de electrodo de compósito para aplicación a potenciometría*

De la misma manera que se observa en la composición de la resistencia eléctrica, han sido elaborado los biosensores, en donde uno de los electrodos está constituido por resina como soporte y además del grafito de la resistencia eléctrica, contiene adicionalmente una enzima que favorece una reacción química de oxidación–reducción; con ello se hace tan selectivo ese electrodo como lo es la actividad de la enzima utilizada y en esas condiciones se puede realizar el análisis químico bajo el método voltamperométrico. (Mascicni y Guibault, 1986).

El proyecto de la presente investigación, involucra la elaboración de electrodos en base a la sustitución del catalizador de un biosensor por plata metálica para hacer selectivo al electrodo para halogenuros, empleando el sistema de compósito a un procedimiento potenciométrico. (Figura 2).

La construcción del electrodo requiere de ensayos del empleo de diferentes tipos de resina que admita la conductividad eléctrica cuando se le adiciona el grafito y las limaduras de plata para que cumplan con la ecuación de Nernst, la cual es aplicable para cada uno de los dos electrodos de un sistema o reacciones de oxidación y reducción, por lo que el potencial medido por el potenciómetro debe ser la resta de sus potenciales de reducción (cátodo - ánodo).

$$E_{celda} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

$$E_{celda} = E_{referencia} - E_{indicador}$$

$$E_{cátodo} = E_C^{\,o} + \frac{0.0591}{n}\log\frac{[ox]}{[\mathrm{Re}\,d]}$$

$$E_{ánodo} = E_A^{\,o} + \frac{0.0591}{n}\log\frac{[ox]}{[\mathrm{Re}\,d]}$$

Para trabajar en el proceso Químico Analítico, el electrodo de referencia debe funcionar de manera que el potencial producido sea siempre un valor constante y las únicas variaciones observadas en el potenciómetro sean detectadas por el electrodo indicador en el momento de registrar la alteración de la concentración del analito que se cuantifica.

Algunos metales no sólo responden hacia sus propios cationes, sino que también son sensibles a la actividad de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con dichos cationes. Para este proyecto, se infiere que la plata metálica puede servir como un electrodo de segunda tipo o especie para aniones de halogenuro y pseudohalogenuro. (Pérez et al., 2006) para diseñar un electrodo capaz de detectar iones cianuro es necesario entonces, cubrir la superficie del electrodo de plata con cianuro de plata.

Para este caso, la reacción del cianuro de plata en el electrodo se presenta como:

$$AgCN \rightleftharpoons Ag^+ + CN^-$$

La ecuación de Nernst para la plata en este proceso es la siguiente:

$$Ag^+ + 1\ e^- \longrightarrow Ag°$$

$$E = E°_{Ag} + \frac{0.0591}{1}\log\frac{[Ag^+]}{[Ag°]} \quad \text{…….. (a)}$$

Como $[Ag^o] = 1$ $E = E°Ag + 0.0591 \log [Ag^+]$ …….. (b)

Al incluir el precipitado de AgCN en el electrodo de plata

$$Kps = [Ag^+][CN^-] \quad \text{…….. (c)}$$

$$[Ag^+] = \frac{Kps}{[CN^-]} \quad \text{…….. (d)}$$

sustituyendo $[Ag^+]$ en la ecuación (b)

$$E = E^\circ_{Ag} + 0.0591\log\frac{Kps}{[CN^-]} \quad \text{……. (e)}$$

$$E = E°_{Ag} + 0.0591 \log Kps - 0.0591 \log [CN\text{-}] \quad \text{……. (f)}$$

$E^o_{Ag} + 0.0591\log Kps$ (resulta un valor constante $E°_{AgCN/Ag}$)

$$E = E°_{AgCN/Ag} - 0.0591 \log [CN\text{-}] \quad \text{…….. (g)}$$

Esto indica que el potencial del electrodo de plata es proporcional a la concentración de la actividad del ion cianuro (CN^-). El electrodo de plata (compósito) se plantea entonces que es un buen electrodo indicador de segunda especie y selectivo para los iones cianuro (pseudohalógeno).

Basados en aspectos teóricos, es entonces factible realizar electrodos con selectividad hacia los cloruros u otros iones halogenuros o pseudohalogenuros tales como: fluoruros, bromuros, yoduros, tiocianatos, cianuros, etc., a partir de plata metálica, pudiendo ser alambre e incluso limadura de plata.

Los electrodos POSAI (por las siglas: Película de Óxido Sobre Acero Inoxidable) representan una alternativa por el bajo costo en su elaboración, para la realización de determinaciones potenciométricas, dado que del mismo modo que el electrodo de vidrio, estos electrodos se basan en la ecuación de Nernst, y de acuerdo con esto el electrodo POSAI es un electrodo sensible a la concentración de iones H^+, por lo que se puede utilizar en titulaciones potenciométricas ácido-base (Romero *et al.,* 2005). Si el electrodo se mantiene inmerso en una concentración de iones H^+ constante, el potencial total sería constante y las variaciones de la lectura en el potenciómetro serían debidas al electrodo indicador, por lo que el electrodo POSAI se puede utilizar también como electrodo de referencia. Para hacer uso de esta propiedad es necesario tener en cuenta que se deben utilizar soluciones buffer o amortiguadoras en tal proceso (López *et al.,* 2006).

METODOLOGÍA

Se cortaron tubos de acrílico de 7 cm aproximadamente, a los cuales se les realizó una muesca con una broca para obtener el tamaño adecuado de diámetro.

Se colocó en la muesca un tapón de silicón (aproximadamente de 3 a 5 mm de diámetro) para soporte de la resina, a este tapón de silicón se atravesó con el conductor eléctrico (alambre de cobre), rellenando el espacio con la mezcla de resina-grafito-limadura de plata, dejando solidificarse la resina a 40 ºC durante 48 horas.

Una vez seca la resina se procedió a pulir la superficie para exponer la limadura de plata de manera que tenga contacto con la solución en el momento que se utilice para la titulación (No es necesario pulir cada vez que se utiliza el electrodo).

La resina Epo-Tek H77, presenta una parte “A” constituida por la resina propiamente dicha y una parte “B” que la compone el endurecedor, mezclándose ambas en una proporción de 100:15 partes en peso respectivamente.

Con tratamiento a temperatura de 40 a 50 ^{0}C durante 24 a 48 horas, se logró su adecuado endurecimiento. La proporción de componentes fueron; un gramo de resina, 0.15 gramos del endurecedor, 0.288 gramos de grafito y aproximadamente 0.250 gramos de la limadura de plata. De esta forma, pueden construirse de 5 a 10 unidades de electrodos como el diseño de la figura 3.

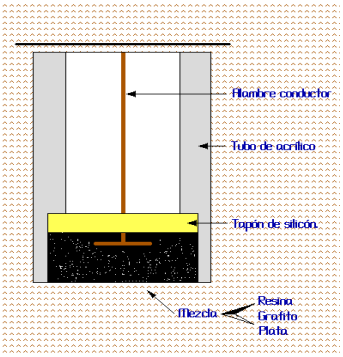


Figura 3. *Diseño del electrodo Prototipo en base a compósito*

La aplicación de la pasta en el cuerpo del soporte es inmediata y a continuación se someten a temperatura de 40 ^{0}C, por 48 horas. Una vez que la pasta se endurece, se lija suavemente la superficie para exponer directamente la plata a la solución, Las granallas o polvo de plata en forma metálica son indispensables para lograr el registro del potencial eléctrico que generan las reacciones químicas del

sistema (redox) reducción–oxidación. A los electrodos prototipo de compósito, se les hicieron las adaptaciones de alambre conductor e incluyendo conectores de tipo BNC para adaptarlos a la entrada del potenciómetro.

La funcionalidad adecuada de la resina en la elaboración de los electrodos prototipo Compósito-Ag se realizó mediante una titulación potenciométrica de una solución NaCl 0.01 M y utilizando como titulante una solución de $AgNO_3$ 0.01 M.

Con los electrodos indicador alternativo Compósito-Ag "A" y "B" se realizaron siete titulaciones potenciométricas a microescala de alícuotas de 2.0 mL de KCN 0.01M, haciendo adiciones de 0.25 mL de $AgNO_3$ 0.01 M y midiendo el potencial simultáneamente del electrodo prototipo y el electrodo comercial conectados independientemente cada uno a un potenciómetro marca Beckman Modelo 40 TM pH meter. En ambos casos se utilizó un electrodo POSAI en solución buffer 4.0 como electrodo de referencia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Se realizaron los electrodos prototipo que se muestran en la figura 4 y su funcionamiento se comparó con un electrodo comercial de plata marca Corning



Figura 4. *Electrodos prototipo Compósito-Plata*

2. Los electrodos prototipo se sometieron a una prueba de cuantificación de cloruros para verificar su correcto funcionamiento, obteniéndose los resultados que se observan en la figura 5

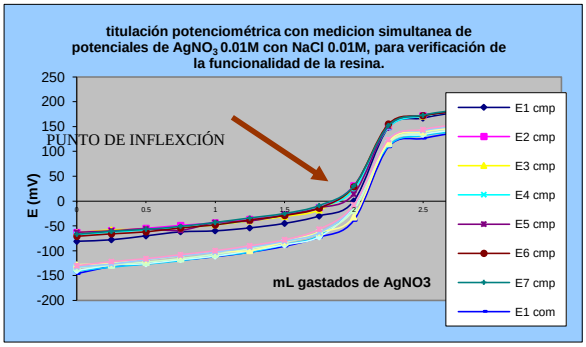


Figura 5. *Titulación Potenciométrica de cloruros con electrodo prototipo y comercial con electrodo de referencia POSAI a pH=4 . cmp = electrodo de compósito com = Electrodo comercial.*

3. Los resultados obtenidos en las titulaciones de cianuro de potasio se muestran en la figura 6 y en la figura 7 se muestran los volúmenes de equivalencia obtenidos por medio de la primera derivada de los datos experimentales.

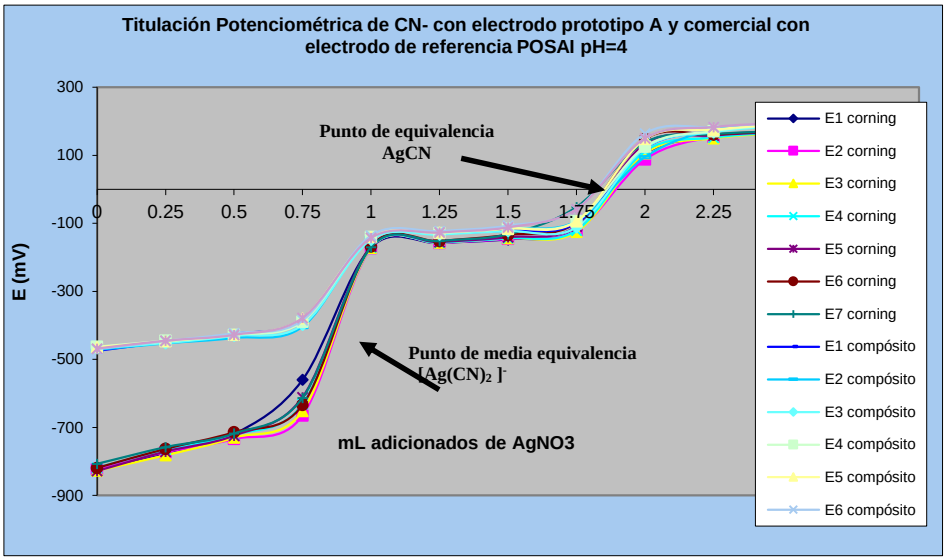


Figura 6. *Titulación Potenciométrica de cianuro con electrodo prototipo A y comercial con electrodo de referencia POSAI a pH=4*

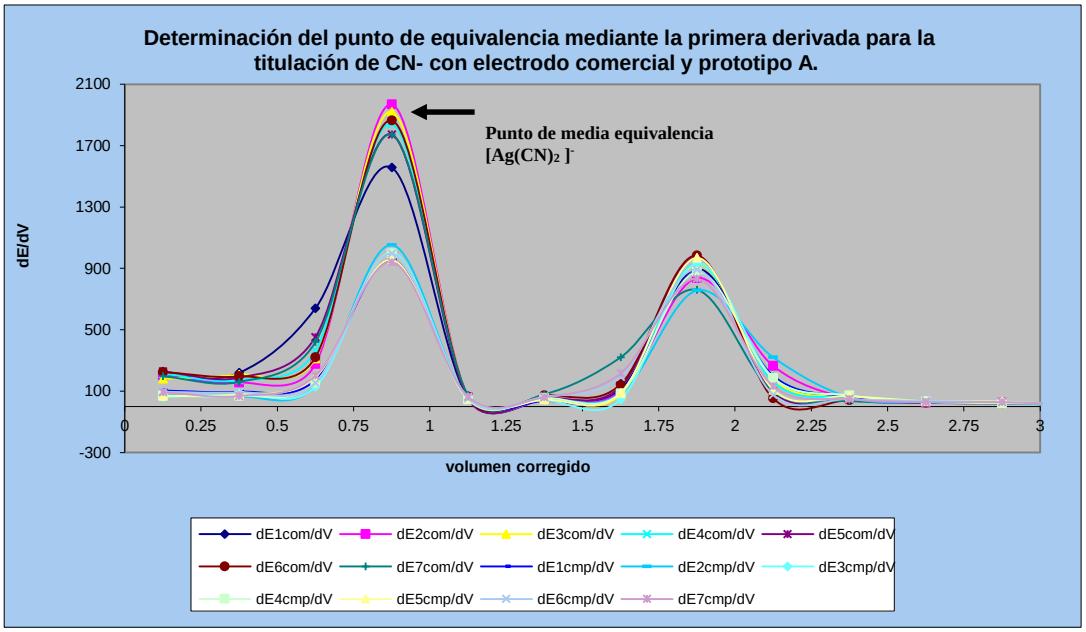


Figura 7. *Determinación del punto de equivalencia mediante la primera derivada para la titulación de cianuros con electrodo comercial y prototipo A.*

4. Análisis Estadístico. A continuación se muestran los resultados obtenidos para la prueba de significancia F en la tabla 1 y en la tabla 2 se muestran los resultados para la prueba de t Student.

Tabla 1. *Tratamiento estadístico de los volúmenes de equivalencia de los electrodos prototipo A y comercial para la prueba de Significancia F.*

Método 1 (electrodo prototipo A).			Método 2 (electrodo comercial).		
Xi_1	$Xi_1 - X_{1\,prom.}$	$(Xi_1 - X_1)^2$	Xi_2	$Xi_2 - X_{2\,prom.}$	$(Xi_2 - X_2)^2$
1.885	0.003	$9x10^{-6}$	1.880	0.004	$1.6x10^{-5}$
1.904	0.022	$4.84x10^{-4}$	1.890	0.014	$1.96x10^{-4}$
1.885	0.003	$9x10^{-6}$	1.885	0.009	$8.1x10^{-5}$
1.880	-0.002	$4x10^{-6}$	1.880	0.004	$1.6x10^{-5}$
1.880	-0.002	$4x10^{-6}$	1.875	-0.001	$1.0x10^{-6}$
1.865	-0.017	$2.89x10^{-4}$	1.875	-0.001	$1.0x10^{-6}$
1.875	-0.017	$4.9x10^{-5}$	1.850	-0.026	$6.76x10^{-4}$
∑= 13.174 X = 1.882		∑= $8.48x10^{-4}$ Sp =0.0119	∑= 13.153 X =1.876		∑=$9.87x10^{-4}$ Sc =0.0128

Al sustituir los valores de S para cada uno de los electrodos tanto comerciales como prototipo obtenemos lo siguiente:

$$F \text{ ŧ } \frac{S_c^2}{S_p^2} \qquad F = \frac{(0.0128)^2}{(0.0119)^2} = 1.16$$

Esto significa que no existe diferencia significativa para el electrodo prototipo A con respecto al comercial, ya que el valor de F en tablas es de 4.28 y el obtenido en forma experimental es menor.

Tabla 2. *Tratamiento estadístico de los volúmenes de equivalencia de los electrodos prototipo y comercial para la prueba de t student.*

Prototipo.	Comercial.	Di	Di- $\check{D}_{prom}$	$(Di- \check{D}_{prom})^2$
1.885	1.880	0.005	-0.0006	$3.6x10^{-7}$
1.904	1.890	0.014	0.0084	$7.1x10^{-6}$
1.885	1.885	0.000	-0.0056	$3.14x10^{-5}$
1.880	1.880	0.000	-0.0056	$3.14x10^{-5}$
1.880	1.875	0.005	-0.0006	$3.6x10^{-7}$
1.865	1.875	-0.010	-0.0156	$2.434x10^{-4}$
1.875	1.850	0.025	0.0194	$3.8x10^{-4}$
		∑=0.039 $\check{D}$=0.0056		∑=$7.54x10^{-4}$

Para el caso de nuestro proyecto, se utiliza una de las formas en las que se puede calcular la t de student para evaluar resultados, siendo en ensayo de múltiples muestras; dada por las siguientes fórmulas:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum (Di - D)^2}{N-1}} \qquad t = \frac{\overline{D}}{S_d}\sqrt{N}$$

$$S_d = \sqrt{\frac{(7.54x10^{-4})}{7-1}} = 0.0112 \quad t = \frac{0.0056}{0.0112}\sqrt{7} = 1.322$$

El valor de la t observado en las tablas al 95% de confianza con 6 grados de libertad es de 2.447; por lo tanto el valor calculado de t = 1.322, esto significa que no hay diferencia significativa de los dos métodos en este nivel de confianza y que el electrodo prototipo es confiable en sus mediciones.

CONCLUSIONES

Los electrodos de compósito en los que se utilizó la resina Epo-Tek H77, funcionaron adecuadamente y la respuesta es muy similar a la que se obtuvo con el electrodo comercial Corning, lo que muestra que es factible el empleo del electrodo prototipo

Se realizaron pruebas para sustituir a la resina Epo-Tek de importación pero los intentos fueron fallidos, por lo que se sugiere continuar el estudio de las variables que afectan el funcionamiento adecuado de conductividad eléctrica.

La verificación de la funcionalidad de los electrodos prototipo mediante las pruebas estadísticas de significancia o ANOVA (análisis de varianza), indican que los electrodos funcionan adecuadamente.

Las pruebas experimentales se realizaron con dos diferentes electrodos prototipo para aplicar los conceptos de repetibilidad y reproducibilidad y los resultados del análisis estadístico para ambos electrodos (llamados A y B) resultaron menores que los que establece el análisis de varianza para 95 % de probabilidad, lo que significa que es factible la utilización de esta tecnología para su aplicación al análisis químico cuantitativo.

Se requiere de mayor impulso para el empleo de electrodos prototipo debido a que aunque se demuestra su alto grado de precisión, la idiosincrasia del investigador prefiere que sus electrodos estén marcados con una etiqueta de una compañía comercial.

REFERENCIAS

Anderson J.E., Tallman D.E. (1976) Analytical Chemistry

Aukik, Osteryoung J. (1981) Electroanalysis Chemistry. p125

Christian G.D. (2009) Química Analítica, 6o Ed McGraw Hill

Ewing G.W. (1980) Métodos Instrumentales de Análisis Químico, 4º ed. McGraw Hill

Gómez S. F. (2005) Diseño y producción de electrodos para microanalisis cuantitativo de halogenuros. Tesis de Licenciatura Q.B.P. ENCB-IPN

Harris D. C. (2003) Análisis Químico Cuantitativo, 6º. Ed Editorial Reverté

Pérez, S.J. De J.; Rincón, A.S.; Romero, C.G.; López, A.A.; Aranda, P.M. De los A. (2006); Elaboración y prueba de un electrodo combinado Plata-Posai. Revista Cubana de Química: XVIII (3), 27-35.

López, A.A.; Romero, C.G.; Pérez, S.J. De J.; Rincón, A.S. (2006); Electrodos POSAI como referencia y su variación de potencial con respecto al pH. XXVII Congreso Latinoamericano de Química. La Habana Cuba. DO96

Mascicni M., Guibault G. G. (1986) Biosensors

Miller J.C., Miller J.N. (1993) Estadistica para Química Analítica. 2º ed. Addison-Wisley Iberoamericana. Wilmintong, Delaware EUA

Romero, C.G.; López, A.A.; Rincón, A.S.; Pérez, S.J. De J. (2005); *Cuantificación potenciométrica de benzocaína mediante el empleo de electrodos prototipo*. XXXVIII Congreso Nacional de Ciencias Farmacéuticas. Cancún Quintana Roo México. 16 p.

Skoog, D.A.; West, D.M. (1989); Química analítica. 8ª ed. México, Thomson, 632-636 p.

Turner A.P.F., Karube I., Wilson G.S. (1987) Biosensors: Fundamentals and Applications. New York Oxford University Press.

Uso de la irradiación infarroja en el acoplamiento Suzuki-Miyaura usando un complejo ciclopaladado

Medina Macías María Carmen[1], Ortega Jiménez Fernando[1], Penieres Carrillo José Guillermo[1], López Cortes José Guadalupe[2], Álvarez Toledano Cecilio[2], Ortega Alfaro María del Carmen[3]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México. FES-Cuautitlán. Avenida Primero de mayo s/n, Colonia Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México, CP 54740.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Química. Circuito Exterior s/n, Cuidad Universitaria, Coyoacán, México D.F., CP 04510.

[3]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Ciencias Nucleares. Circuito Exterior s/n, Cuidad Universitaria, Coyoacán, México D.F., CP 04510.

fdo.ortega@unam.mx

Fecha de aceptación: 18 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El acoplamiento Suzuki-Miyaura es un protocolo importante en la síntesis de biarilos, el impacto de este acoplamiento en el ámbito académico e industrial ha sido muy estudiado (Yin y Liebscher, 2007; Martin y Buchwald, 2008). La irradiación infrarroja (IR) es una fuente de energía que se emplea normalmente en el uso de aplicaciones espectroscópicas, como calentamiento no convencional ha sido apenas explorado (Valdez-Rojas, *et al*., 2012; Vázquez *et al*., 2004) y hasta nuestro mejor conocimiento, no hay precedentes en la literatura con respecto a su uso en reacciones de acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura. Este trabajo ilustra los resultados alcanzados sobre el uso de la IR como fuente de calentamiento no convencional en el acoplamiento Suzuki-Miyaura empleando como catalizador un complejo ciclopaladado, los resultados muestran que es posible usar la IR como medio de calentamiento para poder promover dicho acoplamiento. Los compuestos de acoplamiento son obtenidos en excelentes rendimientos y en tiempos cortos de reacción sin el uso de equipos sofisticados.

Palabras clave: acoplamiento Suzuki-Miyaura, irradiación infrarroja, complejo ciclopaladado.

ABSTRACT

The Suzuki-Miyaura coupling is an important protocol in the synthesis of biaryls, the impact of this cross-coupling reaction in both, academic and industrial fields has been extensively studied (Yin and Liebscher, 2007; Martin and Buchwald, 2008). The infrared radiation (IR) is a source of energy that is normally used for spectroscopic applications, and the use as non-conventional heating has been unexplored (Valdez-Rojas, *et al.,* 2012; Vazquez *et al.,* 2004). To the best of our knowledge there is no precedent in the literature regarding the use of infrared irradiation in the Suzuki-Miyaura coupling reaction. This work show the results about on the use of the IR as a source of non-conventional heating in the Suzuki-Miyaura cross-coupling using a cyclopalladated complex as catalyst, the results show that it is possible to use the IR to promote the Suzuki-Miyaura cross-coupling. Coupling compounds are obtained in excellent yield and short times of reaction without the use of sophisticated equipment.

Key words: Suzuki-Miyaura coupling, infrared radiation, cyclopalladated complex.

INTRODUCCIÓN

La química verde es una nueva y revolucionaria forma de enfocar la síntesis de nuevas sustancias químicas y tiene como objetivo hacer una química más amigable con la salud y el medio ambiente.

La idea básica consiste en introducir en la fase de diseño y desarrollo de nuevas sustancias, productos o materiales previsiones sobre su potencial impacto en la salud y el medio ambiente, y desarrollar alternativas que minimicen dicho impacto. La química verde se basa en 12 principios formulados originalmente a finales de los años 90 del pasado siglo (Anastas y Warner 1998).

En este contexto, nuevas metodologías experimentales basadas en fuentes de energía para la activación de las reacciones, alternativas al calentamiento térmico convencional, tales como microondas, ultrasonido, mecanoquímica e infrarrojo, han obtenido la atención creciente en los últimos años y forman una parte importante dentro de la química verde (Anastas y Warner 1998).

En particular, la irradiación de microondas bajo condiciones controladas es una tecnología muy valiosa que tiene enormes aplicaciones en diferentes áreas que incluye investigaciones académicas e industriales (Kappe, 2004; Thuery, 1992). Esta metodología se ha aplicado en síntesis orgánica y catálisis (Kappe, *et al.,* 2009; Loupy, 2006) y las reacciones de acoplamiento no han sido la excepción (Mehta y Van der Eycken, 2011). Sin embargo, el uso exitoso de esta metodología pudiera estar restringido el acceso de equipos sofisticados y caros (Bergbreiter y Furyk, 2004).

La irradiación infrarroja (IR) es una fuente de energía que se utiliza normalmente para el uso y aplicación espectroscópica, como calentamiento no convencional ha sido apenas explorado en comparación con otros. Algunos ejemplos en síntesis orgánica han demostrado que la irradiación infrarroja promueve eficientemente reacciones de condensación (Vázquez, *et al*., 2004), reacciones de oxidación (Valdez-Rojas, *et al.,* 2012), la síntesis de compuestos heterocíclicos (Penieres-Carrillo, *et al*., 2003), reacciones de Diels-Alder (Flores-Conde, *et al*., 2012) entre otras.

No obstante hasta nuestro mejor conocimiento, hay pocos precedentes en la literatura con respecto al uso de esta fuente de energía en reacciones de acoplamiento C-C. Recientemente nuestro equipo de trabajo informo sobre el uso de la IR en el acoplamiento tipo Mizoroki-Heck dando excelentes resultados, demostrando que es posible promover dicho acoplamiento empleando como fuente de energía irradiación infrarroja (Ortega-Jiménez , *et al*., 2015).

Otra reacción de acoplamiento C-C que ha sido explorada con gran interés es el acoplamiento Suzuki-Miyaura, el cual es un protocolo importante en la síntesis de biarilos (Miyaura y Suzuki, 1995; Yin y Liebscher, 2007; Martin y Buchwald, 2008), en particular esta reacción emplea compuestos organoboranos y representa un método efectivo para la construcción de enlaces C-C, como consecuencia ha tenido múltiples aplicaciones en áreas como la farmaceutica (King y Yasuda, 2004), ciencia de materiales (Miyaura, 2002), química agrícola (Astruc, 2002) entre otras.

El impacto en síntesis orgánica se le atribuye a que provee un método general para la obtención de biarilos, moléculas que se encuentran en polímeros (Kertesz *et al*., 2005), en compuestos con actividad biológica (Capdeville *et al.,* 2002; Boren *et al.,* 2001), en ligantes (Tomori *et al.,* 2000) y/o varios materiales (Lightowler y Hird, 2005).

En el acoplamiento Suzuki-Miyaura, comúnmente se emplean complejos de paladio con ligantes fosfina como sistemas catalíticos (Karami *et al*., 2013; Karami *et al*., 2012). Sin embargo, el costo y la sensibilidad de las fosfinas al aire y a la humedad han dado lugar al desarrollo de nuevos sistemas catalíticos. En este contexto, los complejos ciclopaladados han surgido como una alternativa eficiente para catalizar este tipo de reacciones (Campagne y Prim, 2001; Littke y Fu, 1999; Ehrentraut, *et al.,* 2000).

Continuando con nuestro interés en el empleo de la energía infrarroja en reacciones de acoplamiento, este trabajo tiene como objetivo comprobar que es posible utilizar la irradiación infrarroja como una fuente alterna de energía para promover el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura empleando como catalizador un complejo ciclopaladado, con la finalidad de proporcionar una metodología fiable, limpia, accesible y económica para este tipo de reacciones.

METODOLOGÍA

Materiales y equipo: Todos los reactivos empleados fueron marca Aldrich y se emplearon sin ningún tratamiento previo. El monitoreo de las reacciones se realizó mediante CCF (cromatografía en capa fina) utilizando cromatofolios de 0.25 mm marca Macherey-Nagel, empleando luz ultravioleta (λ 254 nm) como revelador. La purificación de algunos productos obtenidos se realizó por medio de cromatografía en columna empleando como fase estacionaría gel de sílice (malla 70-230) y utilizando diferentes gradientes hexano/acetato de etilo como fase móvil.

El equipo de irradiación infrarroja (IR) consta de un cilindro de aluminio abierto de un lado el cual tiene fijo un foco de infrarrojo Tera-therm de 250 W y 125 V con una entrada para corriente, la temperatura de reacción es controlada empleando un reóstato, como se ilustra en la figura 1.



Figura 1. Equipo de IR.

Procedimiento

Síntesis del complejo ciclopaladado. En un matraz de 50 mL se colocaron 1 mmol de cloruro de paladio y 2 mmol de cloruro de sodio en 10 mL de metanol, la mezcla de reacción se colocó en agitación durante 1 hora. Al término de este periodo se añadió 1 mmol de la *N,N*-difenilhidrazona del 2-piridincarbaldehido, la reacción se dejó en agitación durante 72 horas a temperatura ambiente.

El sólido obtenido se filtró a vacío, se lavó con agua destilada y posteriormente con metanol frio. El complejo ciclopaladado se obtuvo como un sólido de color rojo en 80 % de rendimiento.

Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura a temperatura ambiente. En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 0.6 mmol de ácido borónico, 0.5 mmol de bromotolueno, 1 mmol de K_2CO_3, 0.5 mmol de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) y el complejo ciclopaladado en 3 mL de MeOH/H_2O (1:1 v/v). La mezcla de reacción se dejó en agitación a temperatura ambiente y se monitoreó por medio de CCF para establecer el final de la reacción.

Una vez consumidas las materias primas, se adicionaron 10 mL de agua destilada y se realizaron extracciones líquido-líquido empleando hexano (3 X 10 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de

sodio anhidro y se eliminó el disolvente por destilación a presión reducida obteniéndose el producto de forma pura.

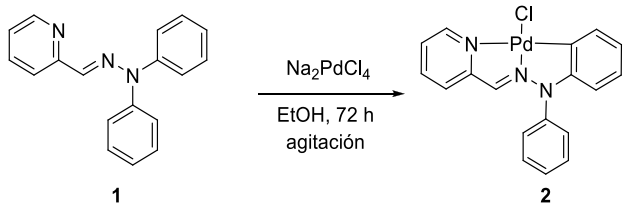
Reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura con uso de IR. En un matraz de bola de 50 mL se colocaron 0.6 mmol de ácido borónico, 0.5 mmol de halogenuro del arilo correspondiente, 1 mmol de base, 0.5 mmol de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) y el complejo ciclopaladado (**2**) **en** 3 mL de disolvente (ver tabla 2). La mezcla de reacción se colocó a temperatura de 75° C empleando irradiación infrarroja como fuente de calentamiento de acuerdo a la figura 1.

La reacción se monitoreó por medio de cromatografía en capa fina para determinar el tiempo de la reacción. Una vez consumidas las materias primas, se adicionaron 10 mL de agua destilada y se realizaron extracciones líquido-líquido empleando hexano y/o diclorometano (3X10 mL). La fase orgánica se secó con sulfato de sodio anhidro y se eliminó el disolvente a presión reducida.

Las purificaciones de algunos de los productos de acoplamiento se realizaron por medio de cromatografía en columna, empleando gel de sílice como fase estacionaria. Como fase móvil se empleó hexano y/o gradientes de hexano/acetato de etilo. Los productos de acoplamiento (bifenilos para sustituidos) fueron caracterizados por punto de fusión y Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer instancia llevamos a cabo la síntesis del complejo ciclopaladado (compuesto **2**), el cual fue sintetizado por medio de una reacción de ciclopaladación, entre el ligante **1** y Na_2PdCl_4 (preparado *in situ*) de acuerdo al trabajo previo de nuestro grupo de investigación (Ortega-Jiménez, *et al*., 2015) como se ilustra en el esquema 1.



Esquema 1. *Síntesis del complejo ciclopaladado.*

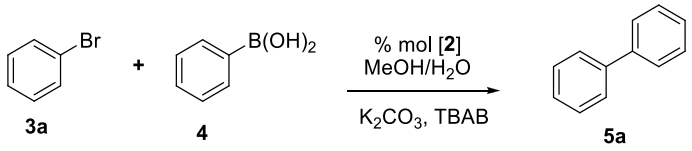
El complejo ciclopaladado se obtiene como un sólido cristalino de color rojo, con punto de fusión de 280 °C, en un rendimiento del 80 % y fue caracterizado por técnicas espectroscópicas de Espectrofotometría de infrarrojo (IR), Espectrometría de Masas (EM) y Resonancia Magnética de ^{1}H y ^{13}C, estos datos están de acuerdo a lo informado en la literatura (Ortega-Jiménez, *et al.,* 2015)

Una vez sintetizado el complejo ciclopaladado, se llevó a cabo su evaluación catalítica en el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura, con base a resultados previos reportados en la literatura (Mu, *et al.*, 2008). Se utilizó como reacción modelo el acoplamiento entre bromobenceno (**3a**) y ácido fenilborónico (**4**), usando carbonato de potasio como base, una mezcla de metanol/agua (1:1 v/v) como disolvente y 0.5 mmol de TBAB como aditivo, la reacción se llevó cabo a temperatura ambiente, inicialmente se evaluó el efecto de la concentración del complejo en dicho acoplamiento, los resultados se muestran en la tabla 1.

Como se puede observar en la tabla 1, los mejores resultados se obtienen en 15 h de reacción alcanzando un 99 % de rendimiento (ensayos 3 y 6), sin embargo el tiempo de reacción es muy elevado,

no obstante, esto es una característica común en el acoplamiento Suzuki-Miyaura ya que por lo general se trabaja a temperatura ambiente con tiempos prolongados de reacción.

Tabla 1. *Resultados del acoplamiento Suzuki-Miyaura a temperatura ambiente.*



3a + **4** → **5a**

Ensayo[a]	[Pd] % mol	Tiempo (h)[b]	Rendimiento (%)[c]
1	0.1	1.5	40
2	0.1	4	55
3	0.1	15	99
4	0.5	1.8	34
5	0.5	3	67
6	0.5	15	99

[a]Condiciones: 0.5 mmol de bromobenceno, 0.6 mmol de ácido fenilborónico, 1 mmol de K_2CO_3, 0.5 mmol de TBAB, MeOH/H_2O (1:1 v/v) 3 mL, Temperatura Ambiente. [b]Determinado por CCF. [c]Rendimiento aislado.

Como ya se mencionó, recientemente informamos el uso de IR en el acoplamiento tipo Mizoroki-Heck con excelentes resultados (Ortega-Jiménez, *et al*., 2015), inspirados en estos datos decidimos llevar a cabo la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura bajo las condiciones de reacción mostradas en la tabla 1 (ensayo 3) empleando la irradiación infrarroja como fuente de calentamiento, los resultados se encuentran resumidos en la tabla 2.

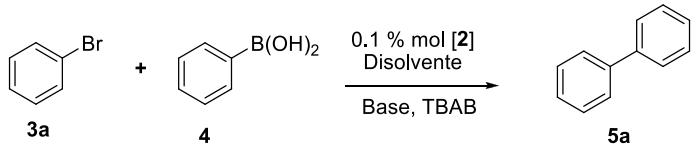
Los resultados de la tabla 2 demuestran que es posible utilizar la IR para promover el acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura obteniendo excelentes rendimientos, se evaluó la influencia de la base con cuatro experimentos usando K_2CO_3, CH_3COOK, KOH y K_3PO_4, observando con esta última base el mejor resultado (ensayo 4), el efecto del disolvente también fue evaluado realizando cuatro experimentos empleando H_2O, DMF (*N,N*-dimetilformamida), MeOH y una mezcla de H_2O/MeOH (1:1 v/v), el mejor resultado se obtiene cuando se emplea la mezcla H_2O/MeOH (ensayo 4).

Finalmente bajo las condiciones de reacción del ensayo 4 de la tabla 2 se realizó un experimento analizando la carga de catalizador con 0.01 % mol (ensayo 8), obteniéndose el compuesto acoplamiento en un rendimiento menor comparado a cuando se emplea 0.1 % mol de catalizador (ver ensayo 4 y 8).

De acuerdo a los resultados de la tabla 2, se establecieron las condiciones óptimas de reacción para el acoplamiento Suzuki-Miyaura, como base: K_3PO_4, disolvente: H_2O/MeOH (1:1 v/v, 3 mL), concentración de catalizador: 0.1 % mol y el uso de la irradiación infrarroja como fuente de calentamiento.

Una vez definidas las condiciones óptimas, se evaluó la reacción empleando una serie de bromuros de arilo (**3**) con ácido fenilborónico (**4**), los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 2. *Resultados del acoplamiento Suzuki-Miyaura utilizando IR como fuente de calentamiento.*

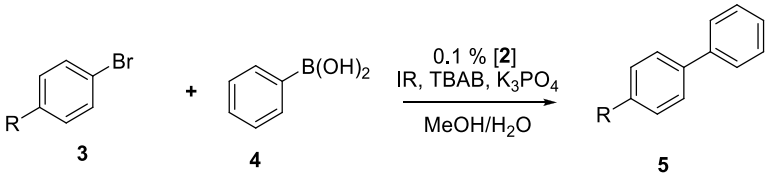


3a 4 5a

Ensayo[a]	[Pd] % mol	Base	Disolvente	Tiempo (h)[b]	Rendimiento (%)[c]
1	0.1	K_2CO_3	H_2O/MeOH (1:1 v/v)	90	81
2	0.1	KCH_3COO	H_2O/MeOH (1:1 v/v)	360	trazas
3	0.1	KOH	H_2O/MeOH (1:1 v/v)	180	96
4	**0.1**	**K_3PO_4**	**H_2O/MeOH (1:1 v/v)**	**15**	**99**
5	0.1	K_3PO_4	H_2O	150	61
6	0.1	K_3PO_4	DMF	210	trazas
7	0.1	K_3PO_4	MeOH	270	60
8	0.01	K_3PO_4	H_2O/MeOH (1:1 v/v)	15	73

[a]Condiciones: 0.5 mmol de bromobenceno, 0.6 mmol de ácido fenilborónico, 1 mmol de base, 0.5 mmol de TBAB, Disolvente 3 mL, T = 75 °C, IR como fuente de energía. [b]Determinado por CCF. [c]Rendimiento aislado.

Tabla 3*. Resultados experimentales de la obtención de bifenilos por acoplamiento Suzuki-Miyaura.*



3 4 5

Ensayo[a]	R	Compuesto	Tiempo (min)[b]	Rendimiento (%)[c]	TON	TOF (h^{-1})
1	H	**5a**	15	99	1285	5140
2	CH_3	**5b**	25	99	1132	2760
3	OCH_3	**5c**	25	99	1162	2834
4	AcO	**5d**	30	99	1027	2054
5	NO_2	**5e**	30	98	1023	2046
6	Cl	**5f**	30	99	1197	2394

[a]Condiciones: 0.5 mmol de halogenuro de arilo, 0.6 mmol de ácido fenilborónico, 1 mmol de K_3PO_4, 0.5 mmol de TBAB, MeOH/H_2O (1:1 v/v) 3 mL, T = 75 °C, IR como fuente de energía. [b]Determinado por CCF. [c]Rendimiento aislado.

La tabla 3 demuestra claramente que es posible emplear la IR como fuente de energía obteniendo rendimientos excelentes con el complejo ciclopaladado (**2**) como catalizador, estos resultados muestran que el tiempo de reacción se ve disminuido en gran medida al emplear la IR como fuente de calentamiento.

Con estos resultados, se puede considerar que el acoplamiento Suzuki-Miyaura promovido por IR cuenta con buen acercamiento a lo establecido por la química verde, ya que, como se puede observar, el uso del IR permite disminuir en gran medida el tiempo de reacción. De igual forma, algunos de los compuestos de acoplamiento fueron obtenidos de manera pura, requiriendo solamente una extracción líquido-líquido (agua/hexano), no obstante, otros de ellos fueron purificados por cromatografía flash usando gel de sílice como fase estacionaria, hexano al 100% o/y hexano/acetato de etilo 99:1 como fase móvil, en donde ambas fases fueron recuperadas al final de la purificación y reutilizadas. Aunado

a que las reacciones se realizaron en atmosfera abierta y empleando disolventes considerados verdes (MeOH y agua), por lo que se obtuvieron pocos residuos.

Para la evaluación catalítica se calcularon los siguientes parámetros, ya que dan una buena aproximación para observar el desempeño de un catalizador, estos parámetros son:

TON (Turnover Number): Es el número de ciclos catalíticos que es capaz de dar el catalizador antes de verse desactivado, que se calcula con la siguiente fórmula.

$$TON = \frac{cantidad\ de\ producto\ [mol]}{cantidad\ de\ catalizador\ [mol]}$$

TOF (Turnover Frequency): Es el número de ciclos catalíticos que es capaz de dar el catalizador por unidad de tiempo. Usando la siguiente fórmula para calcularlo.

$$TOF = \frac{cantidad\ de\ producto\ [mol]}{cantidad\ de\ catalizador\ [mol] \cdot tiempo\ [h]} = \frac{TON}{tiempo\ [h]}$$

En ese sentido para obtener la eficiencia del complejo ciclopaladado como sistema catalítico dentro de la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura, se obtuvieron los valores correspondientes de TON y TOF de cada producto obtenido (Tabla 3).

Observando los valores de TON obtenidos experimentalmente a partir del acoplamiento Suzuki-Miyaura, se puede decir que el catalizador empleado puede ser considerado como un catalizador de "alto turnover" debido a que es capaz de generar valores alrededor de 1 X 10^{-3} (Behr y Neubert, 2012). Estos valores revelan una buena actividad catalítica del complejo ciclopaladado.

Los valores de TOF obtenidos en este estudio están en el orden de 2 X 10^{-3} h^{-1} (Behr y Neubert, 2012) lo cual indica que el proceso tiene un excelente Turnover Frequency, ya que la irradiación infrarroja incrementa este valor debido a que la reacción se efectúa en un tiempo mucho menor, esto refleja una mejor eficiencia catalítica cuando se hace uso de IR en la reacción.

CONCLUSIONES

Se estableció que la irradiación infrarroja es capaz de promover el acoplamiento Suzuki-Miyaura, encontrando que es posible acortar el tiempo de reacción de manera significativa para dicho acoplamiento.

Se observó que el acoplamiento Suzuki-Miyaura promovido por IR cuenta con buen acercamiento a lo establecido por la Química Verde.

Se logró encontrar las condiciones óptimas en la reacción de acoplamiento Suzuki-Miyaura tales como: concentración de sistema catalítico, disolvente, tiempo de reacción y tipo de base.

Satisfactoriamente se emplearon las condiciones óptimas de reacción del acoplamiento Suzuki-Miyaura, para realizar la síntesis de diversos bifenilos sustituidos *en* posición *para*, obteniéndose en excelentes rendimientos.

Se confirma que la irradiación infrarroja es una fuente alterna de energía accesible, eficiente y económica para asistir el acoplamiento Suzuki-Miyaura.

REFERENCIAS

Anastas, P. T., Warner, J. C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice, 1a Ed. Oxford University Press, p. 30.

A. Loupy. (2006). Microwaves in Organic Synthesis, 2ª Ed. Wiley-VCH, Weinheim, p. 1251.

Astruc, D. (2002). Modern Arene Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, p. 53-106.

Behr A., Neubert P. (2012). Applied Homogeneous Catalysis, 1ª Ed. John Wiley & Sons, p. 41-43.

Bergbreiter, D. E., Furyk S. (2004). Microwave promoted Heck reactions using an oligo(ethylene glycol)-bound SCS palladacycle under thermomorphic conditions. *Green Chem*., 6: 280-285.

Boren, J., Cascante, M., Marin, S., Comin-Anduix, B., Centelles, J.J., Lim S., Bassilian, S., Ahmed, S., Lee, W.N., Boros, L.G. (2001). Gleevec (STI571) Influences Metabolic Enzyme Activities and Glucose Carbon Flow toward Nucleic Acid and Fatty Acid Synthesis in Myeloid Tumor Cells. *J. Biol. Chem*. 276: 37747-37753.

Campagne, J.M., Prim, D. (2001). Les Complexes de Palladium en Synthèses Organique. CNRS, París, p. 312.

Capdeville, R., Buchdunger, E., Zimmermann, J., Matter, A. (2002). Glivec (STI571, imatinib), a rationally developed, targeted anticancer drug. *Nat. Rev. Drug Discov*., 1: 493-502.

Ehrentraut, A., Zapf, A., Beller, M. (2000). A New Efficient Palladium Catalyst for Heck Reactions of Deactivated Aryl Chlorides. *Synlett*, 1589-1592.

Flores-Conde, M. I., Reyes, L., Herrera, R., Rios, H., Vázquez, M. A., Miranda, R. Tamariz, J., Delgado, F. (2012). Highly regio- and stereoselective Diels-Alder cycloadditions via two-step and multicomponent reactions promoted by infrared irradiation under solvent-free conditions. *Int. J. Mol. Sci.,* 13: 2590-2617

J. Thuery. (1992). Microwaves: Industrial, Scientific and Medical Applications, 1ª Ed. Artech House, Boston. p. 670

Kappe, C. O. (2004). Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis. *Angew. Chem., Int. Ed., 43*: 6250-6284.

Kappe, C. O., Dallinger, D., Murphree, S. S. (2009). Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists Strategies, Instruments and Protocols. Wiley-VCH, Weinheim, p. 310.

Karami, K., Hosseini Kharat, M., Rizzoli, C., Lipkowski, J. (2013). Synthesis and structural studies of cyclopalladated complexes of secondary benzylamines. *J. Organomet. Chem*., 728: 16-22.

Karami, K., Rahimi, N., Bahrami Shehni, M. (2012). Cyclopalladated complexes of 2-phenylaniline and their catalytic activity in Suzuki and Heck reactions under mild conditions. *Tetrahedron Lett*., 53: 2428-2431

Kertesz, M., Choi, C.H., Yang, S. (2005). Conjugated Polymers and Aromaticity. *Chem. Rev*., 105: 3448-3481

King, A.O., Yasuda N., in: R.D. Larsen (Ed.). (2004). Organometallics in Process Chemistry, 1ª Ed. Springer, Berlin, p. 295.

Lightowler, S., Hird M. (2005). Monodisperse Aromatic Oligomers of Defined Structure and Large Size through Selective and Sequential Suzuki Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Chem. Mater*. 17: 5538-5549.

Littke, A. F., Fu. G. C. (1999). Heck Reactions in the Presence of P(*t*-Bu)$_3$: Expanded Scope and Milder Reaction Conditions for the Coupling of Aryl Chlorides. *J. Org. Chem*. 64: 10-11.

Martin, R., Buchwald, S.L. (2008). Palladium-Catalyzed Suzuki−Miyaura Cross-Coupling Reactions Employing Dialkylbiaryl Phosphine Ligands. *Acc. Chem. Res.,* 41: 1461.

Mehta, V. P., Van der Eycken, E. V. (2011). Microwave-assisted C–C bond forming cross-coupling reactions: an overview. *Chem. Soc. Rev*., 40: 4925-4936.

Miyaura, N. (2002). Cross-coupling reaction of organoboron compounds via base-assisted transmetalation to palladium (II). *J. Organomet. Chem*. 653: 54-57.

Miyaura, N. (2002). Cross-Coupling Reactions. A Practical Guide. 1ª Ed. Springer, p. 253.

Miyaura, N., Suzuki, A. (1995). Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chem. Rev*., 95: 2457-2483.

Mu B., Li T., Li J., Wu Y. (2008). The highly efficient Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction using cyclopalladated N-alkylferrocenylimine as a catalyst in aqueous medium at room temperature under ambient atmosphere, *J. Organomet. Chem*. 693: 1243-1251.

Ortega-Jiménez, F., Domínguez-Villa, F., Rosas-Sánchezc, A. Penieres-Carrillo, G., López-Cortés, J. G., M. Ortega-Alfaro, C. (2015). An expedient approach to enhance Mizoroki–Heck coupling reaction by infrared irradiation using palladacycle compounds. *Appl. Organometal. Chem*. DOI 10.1002/aoc.3331

Penieres-Carrillo, G., García-Estrada, J.G., Gutiérrez-Ramíres, J. L., Alvarez-Toledano C. (2003). Infrared-assisted eco-friendly selective synthesis of dIIndolylmethanes. *Green. Chem.* 5: 337-339.

Tomori, H., Fox, J.M., Buchwald, S.L. (2000). An Improved Synthesis of Functionalized Biphenyl-Based Phosphine Ligands. *J. Org. Chem*., 65: 5334-5341

Valdez-Rojas, J. E., Ríos-Guerra, H., Ramírez-Sánchez, A. L., García-González, G., Álvarez-Toledano, C., López-Cortés, J. G., Toscano, R. A., Penieres-Carrillo, J. G. (2012). A study of the Willgerodt–Kindler reaction to obtain thioamides and α-ketothioamides under solvent-less conditions. *Can. J. Chem.* 90: 567-573.

Vázquez, M.A., Landa, M., Reyes, L., Miranda, R., Tamariz, J., Delgado, F. (2004). Infrared Irradiation: Effective Promoter in the Formation of N-Benzylideneanilines in the Absence of Solvent. *Synth. Commun*. 34: 2705-2718.

Yin, L., Liebscher, J. (2007). Carbon−Carbon Coupling Reactions Catalyzed by Heterogeneous Palladium Catalysts. Chem. Rev. 107: 133-173.

Determinación de cumarinas con actividad antioxidante por cromatografía de líquidos de alta resolución

Nava Álvarez Raquel, Juárez Juárez Minerva, Bolaños Valerio Emma, Morales Jaimes Marbella

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Departamento de Ciencias Básicas. Alumna BEIFI. Av. Acueducto de Guadalupe s/n, Gustavo A. Madero, Barrio la Laguna Ticomán, México, D.F, CP 07340.

rnavaa@ipn.mx

Fecha de aceptación: 18 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las enfermedades crónicas degenerativas, las enfermedades cardiacas y otros padecimientos como la diabetes, cáncer e incluso enfermedades tumorales, han sido la causa del incrementado en la tasa de mortalidad en México, las causas de estas enfermedades se relacionan con la producción de varios compuestos oxidantes y radicales libres, así pues, durante las últimas décadas las industrias farmacéuticas han puesto un creciente interés por la producción de sustancias antioxidantes. Los compuestos derivados de la acetocumarinas que han sido sintetizados mostraron tener una actividad antioxidante significativa en comparación con el 5-asa y el resveratrol, que son compuestos utilizados mayoritariamente en la industria farmacéutica como antioxidantes (Portocarrero, 2013). Estos compuestos han presentado tener cierta actividad antioxidante y para llevar a cabo la cuantificación de estos, es necesario contar con métodos analíticos como la cromatografia de líquidos de alta resolución (VARIAN 9010), que permitan determinar su concentración; para ello se utilizaron las propiedades intrínsecas de la molécula en estudio (polaridad, solubilidad).

Palabras clave: HPLC, cumarinas, antioxidantes.

ABSTRACT

Chronic degenerative diseases, heart disease and other ailments like diabetes, cancer and even tumor diseases have been the cause of increased mortality in México, the causes of these diseases are related to the production of various oxidants compounds and free radicals, thus, in recent decades the pharmaceutical industries have a growing interest in the production of antioxidants. Compounds acetocumarinas derivatives which have been synthesized have demonstrated significant antioxidant activity compared with 5-ASA and resveratrol, which are compounds used in the pharmaceutical industry primarily as antioxidants (Portocarrero, 2013). These compounds have presented have some antioxidant activity and to perform the quantification of these, there is a need for analytical methods such as liquid chromatography of high resolution (VARIAN 9010), for determining the concentration; for that the intrinsic properties of the molecule under study (polarity, solubility) were used.

Key words: HPLC, cumarinas, antioxidants.

INTRODUCCIÓN

En la naturaleza existen metabolitos que cuentan como las cumarinas que son metabolitos típicos de plantas superiores y de algunos microorganismos, se ha reportado que poseen diversas actividades biológicas entre las que se incluyen acciones antimicrobianas, efectos antIInfamatorios, efectos antioxidantes; son lactonas insaturadas poseen un sustituyente oxigenado en posición 7, ya sea hidroxilado como sucede en la umbelifrona o combinado (metilo, azúcares, etc.) (Portocarrero, 2013; Martínez, 2008).

La investigación de las cumarinas como posibles antioxidantes no fue estudiada hasta finales del siglo XX, al observar que la tasa de enfermedades crónicas degenerativas causadas por el impacto de las cumarinas se comenzaba a incrementar considerablemente, sin embargo, en los últimos 5 años, las investigaciones de las cumarinas como posibles antioxidantes es un tema prácticamente poco común, aunque las cumarinas son una de las familias de compuestos más investigadas, se le han atribuido propiedades como antibióticos de amplio espectro, anticancerígenos, entre otras pero no como antioxidantes. Cabe señalar, que las cumarinas ya han sido utilizadas para obtener compuestos polifenólicos que tienen una alta actividad antioxidante (Portocarrero, 2013; Kunh et al, 2006).

Un antioxidante es una molécula existente en determinados alimentos, plantas e incluso fármacos cuya principal función es proteger al organismo frente a los radicales libres, causantes de los procesos de envejecimiento y de algunas otras enfermedades crónicas (Leoney, 2009).

Los antioxidantes anteriormente mencionados, son utilizados para inhibir a ciertos radicales libres, los antioxidantes generalmente tienen la propiedad química de ceder un electrón para estabilizar a los radicales libres, los grupos fenólicos, tienden a deslocalizar su sistema aromático por medio de estructuras de resonancia, siendo capaces de donar un electrón para estabilizar los radicales libres y de ésta forma evitar el aumento del estrés oxidativo.

Para llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo de estos antioxidantes, es necesario contar con métodos analíticos capaces de detectar bajas concentraciones del analíto a analizar, para ello se emplea la cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), la cual es un técnica capaz de detectar concentraciones del orden de ppm; en general esta técnica se basa en la separación, identificación y determinación de los componentes químicos de mezclas complejas.

El uso de sistemas cromatográficos ha sido de gran interés, tanto en la industria como en el área de investigación, debido a su alta eficacia a la hora de reproducir datos. Sin embargo se necesita validar estos métodos para cumplir con las normas establecidas y así asegurar la fiabilidad de estos métodos establecidos, ya que la validación no es únicamente un recurso gubernamental, sino que es un aspecto vital en cualquier laboratorio analítico (Skoog, 2000).

En este trabajo se llevó a cabo:

- La determinación de la solubilidad de los compuestos para su posterior análisis por HPLC
- La obtención del espectro de absorción (UV) de la molécula en estudio con la finalidad de determinar la longitud de onda máxima de absorción del compuesto a analizar.
- La identificación y cuantificación de los derivados cumarinicos análogos al resveratrol por cromatografia de líquidos de alta resolución (HPLC).

METODOLOGÍA

Se empleó un espectrofotómetro lambda 25 en la determinación del espectro de absorción y la longitud de onda máxima a la que se analizarán las muestras en el estudio cromatográfico, por otro lado, se determinó la máxima concentración a la que se llevarán a cabo los análisis por cromatografía de líquidos.

Como se puede observar en la tabla 1, la solubilidad es un factor importante para la caracterización de nuevas moléculas y en específico para la cuantificación mediante diversos métodos analíticos. Por lo que, en este trabajo se llevó a cabo un estudio de solubilidad y para ello se utilizaron diferentes proporciones metanol-agua (tabla 1) a las cuales se le agregaron 5 mg de la molécula en estudio y se aforaron a 5mL (1mg/mL) se agitan los tubos y se observa si existe o no solubilidad total o parcial.

Para el analisis cromatografico el equipo utilizado fue un HPLC Varian 9010 con un detector de UV-Vis; columna C-18 fase reversa de 25cm de longitud, 4.6 mm de diam, 5 micras de tamaño de partícula; la separación cromatográfica fue realizada a temperatura ambiente. La elución empleada fue del tipo isocrática, con un caudal para la molécula en estudio de un 1.0 mL/min empleando diferentes fases móviles en proporciones de 70:30, 80:20, 90:10 metanol/agua respectivamente, con la finalidad de encontrar la mejor proporción de fase móvil para llevar a cabo el análisis cromatográfico.

A partir de una concentración de 1mg/mL se prepararon diluciones hasta obtener concentraciones de: 0.001, 0.0015, 0.0020, 0.0025, 0.0030, 0.01, 0.015, 0.020, 0.025, 0.030 mg/mL empleando como fase móvil metanol/agua en una proporción 80:20, ya que el estudio de solubilidad arroja que dicha mezcla de disolventes es la adecuada para el análisis de las cumarinas en estudio; las soluciones preparadas anteriormente se filtran mediante membranas de nylon de 0.45 □m y se inyectan al cromatografo (50 □L) y se emplea una longitud de onda 300 nm, obteniéndose un tiempo de elución de 5 minutos. En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos del análisis cromatográfico para la molécula en estudio y en la figura 2, se presenta la curva estándar de dicha molécula.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. *Estudio de solubilidad*

Mezcla disolventes	*Solubilidad de la cumarina*
50:50	*Soluble*
60:40	*Soluble*
70:30	*Soluble*
80:20	*Soluble*
90:10	*Poco soluble*
100% metanol	*Muy soluble*
100% agua	*Insoluble*
pH	*4*
Longitud de onda max (UV)	*300 nm*

Tabla 2. *Concentraciones inyectadas en el HPLC*

Concentración (mg/mL)	Área bajo la curva
0.005	16.0835
0.007	30.278
0.01	39.878
0.013	58.051
0.015	60.912
0.02	86.4295

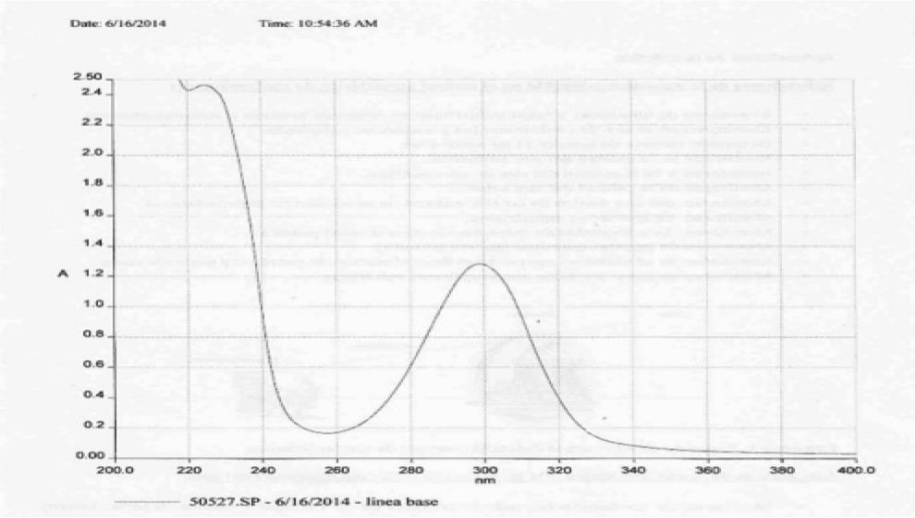


***Figura 1**. Espectro de absorción de la cumarina en estudio*

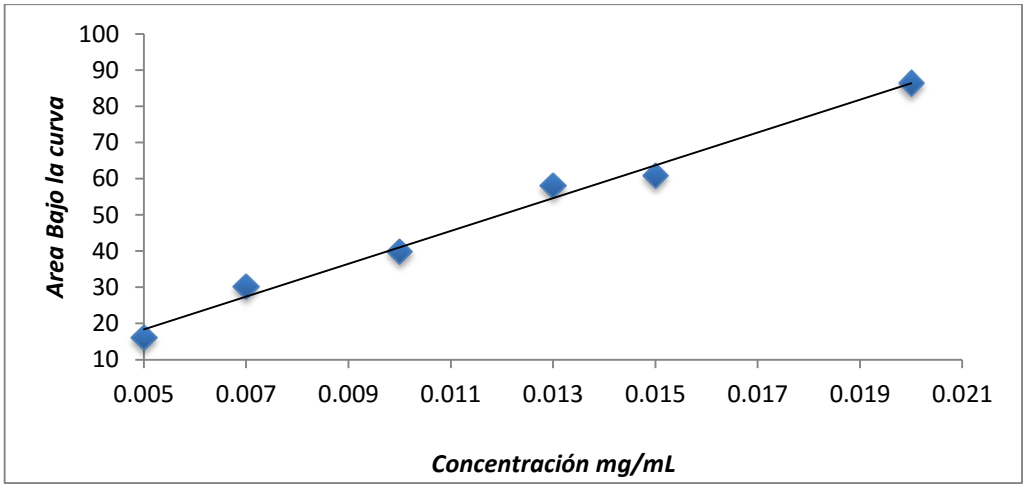


***Figura 2**. Curva tipo de la cumarina. Área Bajo la curva = 4531 [mg/mL] – 4.2572, R^2= 0.9891 (n= 18)*

Las propiedades intrinsecas de las moléculas a estudiar son la base para utilizar diferentes métodos analiticos, por eso en este trabajo se utilizó la cromatografía ya que es un método que permite determinar concentraciones hasta de ppm o ppb.

En la tabla 2 se observa que una vez realizado el estudio de solubildad es posible llevar a cabo el análisis cuantitativo, para lo cual se preparan diferentes concentraciones de la cumarina en estudio y se analizan a 300 nm mediante cromatografía de líquidos. En la fig 1 se presenta su espectro de absorcion para determinar la maxima absorcion que posteriormente se utilizó en el análisis cromatografico HPLC (UV-Vis) y en la Fig 2 se presenta la curva tipo obtenida del análisis cuantitativo, así como el coeficiente de correlación que nos indica la linealidad de la curva y la posibilidad de llevar a cabo un estudio cuantitativo de muestras que contengan el analito.

CONCLUSIONES

La solubilidad es un factor determinante para cualquier estudio analítico, ya que si la muestra no se encuentra soluble sería imposible llevar a cabo un análisis cualitativo y cuantitativo por cromatografía de líquidos; en este trabajo se determinó que la mejor mezcla de disolventes es el metanol-agua en una proporción 80:20, por otro lado, la mínima concentración para llevar a cabo este estudio es de 5 ppm, ya que a menores concentraciones la curva pierde linealidad, así como, a altas concentraciones (mayores a 20ppm).

La cromatografía de líquidos de alta resolución es un método que permite identificar y cuantificar diferentes analitos, ya que, mediante el análisis cuantitativo es posible llevar a cabo la cuantificación de la cumarina en diferentes muestras mediante el uso de la curva tipo determinada, por otro lado, esta técnica arroja resultados confiables cuando el método es validado.

REFERENCIAS

Kunh L. J., Revy S.W., Goodwin D. C. (2006). Antioxidant Problems in Global Scale, J. Biol. Chem. 276: 22908-23409.

Leoney, K., Sharma P. (2009). The Molecular comparison between a free radical and an antioxidant compound, Med. Chem., 117-119.

Martínez, T. A. (2008). Síntesis y caracterización de compuestos de acetoamidocumarinas y cicloadición 2+4 vía diels-alder, derivados de 3-carboxicumarinas. Tesis licenciatura, UPIBI-IPN.

Portocarrero, H. L. (2013). Síntesis, caracterización y evaluación de compuestos antioxidantes derivados de 3-Acetamidocumarinas 6- Sustituidas por hidrólisis ácida e irradiación de microondas. Tesis Licenciatura, UPIBI-IPN.

Skoog D. A, West D.M, Holler F.J, Crouch S.R. (2000). Fundamentos de Química Analítica. 8a edición, pag 931-953.

Evaluación de agentes enmascarantes para abatir interferencias en la determinación de plomo por generación de hidruros-fluorescencia atómica

Beltrán Piña Blanca Gladiana[1], Leal Quezada Luz Olivia[1]
Ferrer Trovato Laura Daniela[2], Cerdà Martín Víctor[2]

[1]Departamento de Medio Ambiente y Energía. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV). Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih., México, CP 31109.

[2]Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares,
Cra. Valldemossa Km 7.5, 07122 Palma de Mallorca, España.

luz.leal@cimav.edu.mx

Fecha de aceptación: 31 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La determinación de plomo mediante la generación de hidruros-fluorescencia atómica (HG-AFS) presenta el problema de interferencias. Con el objetivo de minimizarlas, el efecto de agentes enmascarantes (MA) como KI, L-cisteína y 1,10-fenantrolina fue estudiado en ausencia y presencia de especies interferentes (As, Cr, Cu y Fe). Las mediciones de plomo fueron realizadas a través de la técnica HG-AFS. La linealidad de las curvas de calibración no fue afectada por la adición de los MA. El KI en la solución reductora disminuyó las interferencias de concentraciones de As y Cu. 1,10-phentrolina mostró un buen efecto sobre la interferencia por As. El Cr y Cu fueron los interferentes más serios. El fierro no ocasionó ninguna interferencia en los experimentos. Se estableció el límite tolerable máximo para cada uno de los iones interferentes. La precisión del método analítico fue probada mediante la determinación de niveles traza de plomo en un material de referencia certificado (BCR-610, agua de pozo) y la adición de KI como MA.

Palabras clave: agentes enmascarantes, KI, L-cisteína, 1,10-fenantrolina, FIA-HG-AFS.

ABSTRACT

The greatest problem with the Pb-determination by hydride generation (HG) technique is the interference from foreign ions present in matrix samples. In order to minimize these interferences, the effect of masking agents such as KI, L-cysteine and 1,10-phenanthroline was studied in absence and in presence of selected interfering species (As, Cr, Cu and Fe). The Pb-determinations were performed by HG-AFS system. The linearity of calibration graphs was not affected by the addition of the MA. The use of KI in the reducing solution, diminishes interferences from concentrations of As and Cu. 1,10-phenanthroline showed a positive effect on the interference by As. Moreover, Cr and Cu appeared to be the most serious interfering ions. Fe not presented any interference in the experiments. It was established the maximum tolerated level of the foreign ion tested in presence of MA. The accuracy in the determination of lead at trace levels in BCR-610 (groundwater) certified reference material was reached using KI as MA.

Key words: masking agents, KI, L-Cysteine, 1,10-phenanthroline, FIA-HG-AFS.

INTRODUCCIÓN

La determinación de concentraciones ultra-trazas de plomo en muestras ambientales juega un papel importante en el monitoreo de la contaminación (Soylak *et al.*, 2002). Entre las técnicas utilizadas para medir plomo, la espectrometría de fluorescencia atómica (AFS) ha sido ampliamente utilizada como técnica de detección para el análisis de diferentes tipos de muestras ambientales y biológicas (Karadjova *et al.*, 2007, Wu *et al.*, 2007). Sin embargo, para mejorar la sensibilidad de la AFS se utiliza la técnica de generación química de especies volátiles (chemical generation of volatile species, CHG), (Dedina y Tsalev, 1995). En los últimos 10 años, el acoplamiento de la CHG con diferentes sistemas de detección se ha incrementado y extendido a múltiples aplicaciones (muestras de alimentos, ambientales y biológicas) Pohl *et al.*, 2014). Una ventaja adicional de la CHG es la separación del analito en forma de vapor químico de la matriz acuosa de la muestra (Ay y Henden, 2000, Kumar y Riyazuddin, 2010). Además, es posible acoplar esta técnica a un sistema de análisis en flujo (flow injection analyisis, FIA), lo que permite obtener una buena sensibilidad en la detección; además, es de fácil y rápida operación (Leal *et al.*, 2006).

La CHG de As, Sn, Sb, Cd, Se, Hg y Pb (D'ulivo *et al.*, 1991) se lleva a cabo utilizando un reactivo llamado tetrahidroborato, (THB)(sodio o potasio) en un medio ácido (HCl, HNO_3), el cual es capaz de producir complejos llamados boranos (Bolea *et al.*, 2001). Por otra parte, especies volátiles provenientes de metales de transición como Fe, Cu y Cr también pueden producirse y pueden formar coloides o macro precipitados ((Feng *et al.*, 2005, Matousek, 2007).

En el caso de Pb, la generación del plumbano (PbH_4) se lleva a cabo utilizando THB en combinación con ferricianuro de potasio ($K_3[Fe(CH_6)]$), que es uno de los aditivos más utilizados para mejorar la eficiencia de la reacción (Dedina y Tsalev, 1995, Vereda *et al.*, 2006). La generación del plumbano es difícil y diferente a otros elementos formadores de hidruros, debido a que es altamente susceptible a sufrir interferencias, las cuales pueden ser producidas por iones interferentes (As, Cu, Fe y Cr) presentes en las matrices de las muestras. El PbH_4 sólo puede generarse en la presencia de agentes oxidantes, quelantes y/o agentes enmascarantes (Zheng *et al.*, 2009). Estos aditivos son sustancias químicas que son adicionadas al sistema de reacción con la finalidad de mejorar tanto la eficiencia como la selectividad de la reacción (D'ulivo, 2010).

Por otra parte, se pueden presentar serias interferencias que provienen de metales nobles, metales de transición (Cu, Fe, Cr, entre otros) y elementos formadores de hidruros (As), especialmente cuando su concentración está en exceso en comparación con la concentración de Pb presente en las muestras (D'ulivo, 2010, Pohl *et al.*, 2014). Por ejemplo, en muestras de agua, se han encontrado concentraciones de Pb en un rango de 0.48-1.12 µg Pb L^{-1} (Beltran *et al.*, 2015) mientras que los niveles de As en agua de pozo han estado por arriba de 800 µg As L^{-1} (Smith *et al.*, 2000). En el caso de Cu, los niveles encontrados en agua residual, agua potable y agua de río estuvieron entre 88.9, 68.9 y 79.3 µg Cu L^{-1}, respectivamente (Shokrollahi *et al.*, 2008). Para Cr, se han reportado concentraciones entre 0.4 y 8 µg Cr L^{-1} para agua potable, mientras que altos niveles han sido reportados en muestras de suelo (102-200 mg Kg^{-1}). (Wang *et al.*, 2014). El Fe en muestras de agua de río fue encontrado a concentraciones de entre 245-365 µg Fe L^{-1}. (Khayatian *et al.*, 2010). Las interferencias son extremadamente diferentes e impredecibles, y dependen específicamente del par analito-interferente, de las condiciones experimentales (tipo de ácidos, concentración del THB), del tipo y diseño de los aparatos utilizados (flujo continuo, inyección en flujo, sistemas batch), detectores empleados, tipo de reactores, unidades de separación gas-líquido (D'ulivo, 2010, Feng *et al.*, 2005, Pohl *et al.*, 2014) , entre otras.

Las interferencias pueden ocurrir antes o durante la formación del hidruro, en la separación de las especies volátiles de la fase líquida y durante la atomización (Dedina y Tsalev, 1995). Se han propuesto diferentes mecanismos de interferencias, entre los cuales existe uno en el cual la reducción de los

metales interferentes por el THB produce la formación de compuestos o partículas boro-metal a nano escala (Brindle y Lugowska, 1997). Estas nano partículas pueden dispersarse en la solución, adsorber los hidruros y causar su efecto de descomposición catalítica (D'ulivo *et al.*, 2000, Pohl, 2004). Otro mecanismo propuesto está basado en la descomposición del agente reductor (THB), catalizada por los metales interferentes o por los productos originados entre los metales interferentes y el THB (Campbel, 1992). Otro tipo de interferencias pueden ocurrir debido a la formación de otros hidruros, especies volátiles o metales de transición y el aerosol transportado con el gas portador (Dedina, 2005).

El uso de agentes enmascarantes en la técnica de HG para la determinación de elementos a concentraciones ultra-traza es uno de los métodos más importantes para el control de interferencias generadas por metales de transición y elementos formadores de hidruros. Los agentes enmascarantes son usados para producir adecuadas modificaciones químicas en el proceso de la HG, reduciendo las interferencias y manteniendo la sensibilidad analítica (D'ulivo *et al.*, 2000). El modo de adición de los agentes enmascarantes tiene un gran efecto en el control de interferencias, lo cual explica la discrepancia reportada en la literatura (Bye, 1986). Los agentes enmascarantes pueden ser adicionados en línea o en batch a la solución reductora, o a la muestra antes o después de la CHG.

Por lo tanto, el principal objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de los agentes enmascarantes ioduro de potasio (KI), L-cisteína y 1,10-fenantrolina en las interferencias causadas por As, Cu, Fe y Cr, en la determinación de plomo por HG-AFS.

METODOLOGÍA

Sección experimental

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada mediante un sistema Millipore. El material de vidrio fue sumergido en una solución al 10% (v/v) de HNO_3(65%) $_y$ después de 12 horas fue enjuagado con agua. Las soluciones estándar de Pb, As, Cr, Cu y Fe, fueron preparadas mediante la dilución de una solución madre de 1000 mg L^{-1} de cada elemento y que se obtuvo del CENAM (Centro Nacional de Metrología, México). Se empleó una solución 1.5% (v/v) de HCl como corriente portadora y para preparar las soluciones estándar. Una solución 1 % (m/v) de borohidruro de potasio, KBH_4 (98 %, Sigma Aldrich) y 1.5%(m/v) de ferricianuro de potasio, $K_3[Fe(CN)_6]$(99.5%) fue preparada en 0.2% (m/v) de KOH. L-cisteina (97%), 1,10-fenantrolina (99%) y KI (99.6%), fueron usados para preparar las soluciones de agentes enmascarantes. Las soluciones de L-cisteína y 1,10-fenatrolina fueron adicionadas a las soluciones estándar y fueron adquiridas de Sigma-Aldrich. El ioduro de potasio fue adicionado a la solución reductora KBH_4.

El ácido clorhídrico (36-38 % w/w), hidróxido de potasio (87 % w/w), ioduro de potasio (99.6 % w/w), ferricianuro de potasio (99.5 % w/w), fueron obtenidos de J.T. Baker (USA).

Procedimiento

Equipo de fluorescencia atómica

Se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia atómica (AF-640, Rayleigh Analytical Instrument Corp., Beijing, China) para la medición de plomo (Figura 1). Este instrumento cuenta con un separador gas-líquido, que permite la separación del plumbano de la matriz acuosa de la muestra. Los parámetros de operación del AF-640 se encuentran resumidos en la Tabla 1. Una súper-lámpara de cátodo hueco fue utilizada como fuente de radiación (λ=283 nm). En las mediciones, la bomba peristáltica impulsa la solución reductora (KBH_4) dentro del módulo de mezclado.

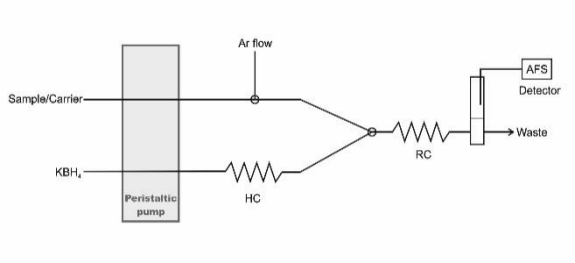


Figura 1. *Esquema del sistema HG-AFS para la determinación de plomo. Bucle de almacenamiento, HC; bucle de reacción, RC; solución reductora, KBH_4; muestra y solución portadora en 1.5% HCl.*

La corriente del portador también es impulsada por la bomba peristáltica y entra dentro del bucle de almacenamiento. La corriente del portador empuja la muestra dentro del módulo o bucle de reacción, donde la generación del hidruro se lleva a cabo. Durante este proceso, el hidruro volátil del plomo (plumbano) y el gas hidrógeno generado en la reacción entran dentro del tubo del atomizador y esta mezcla es atomizada. La temperatura del atomizador es controlada por la computadora y dividida en seis modos: room temperature (no existe calentamiento), 100, 200, 300, 400 y 450 °C. El dispositivo de auto-ignición es controlado por un bajo voltaje y se encuentra montado en la parte superior del atomizador. La lámpara de alta intensidad emite su radiación sobre los átomos de plomo en estado fundamental y se emite la señal de fluorescencia, conocida como intensidad de fluorescencia, que es cuantificada en un tubo fotomultiplicador (detector). La recolección de datos y su procesamiento, así como también todo el funcionamiento del instrumento fue llevado a cabo mediante el software del fabricante AF-640 1.3.

Condiciones de trabajo

La eficiencia de la reacción de generación de hidruros, el grado y la velocidad de la reacción del hidruro de plomo/celda de separación y el transporte del hidruro al sistema de detección depende críticamente del ajuste de los parámetros químicos y de flujo. Estas condiciones para la generación del plumbano fueron optimizadas en un trabajo previo y se presentan en la Tabla 1 (Beltrán *et al.*, 2015). La concentración de reactivos que fue empleada se indica a continuación: una solución 1.5% de ferricianuro de potasio, solución de borohidruro de potasio 1% y una solución de ácido clorhídrico al 1.5% (Tan y Huang, 2009, Wan *et al.*, 2006). El mecanismo de los agentes enmascarantes en la generación de hidruros es explicado basándose en la interacción analito/interferente-agente enmascarante (aditivo) (Kumar y Riyazuddin, 2010). Se evaluaron diferentes modos de adición de agentes enmascarantes, obteniendo los mejores resultados cuando el KI fue adicionado a la solución reductora KBH_4, mientras que L-cisteína y 1,10-fenantrolina fueron adicionados a la muestra. La Figura 2 muestra un diagrama de flujo de la metodología utilizada en este trabajo de investigación, la cual se dividió en tres pasos y fue conducida para cada experimento.

Optimización de las concentraciones de los agentes enmascarantes (paso 1).

En primer lugar se probó el efecto de los agentes enmascarantes sobre la señal analítica de plomo mediante su detección por espectrometría de fluorescencia atómica, en ausencia de iones interferentes, sobre las curvas de calibración que se construyeron de 0-10 µg Pb L^{-1}. Además, diferentes concentraciones de agentes enmascarantes (MA) fueron utilizadas en cada curva, para encontrar si existía pérdida de sensibilidad en el método, es decir, si la presencia de los agentes enmascarantes causaba por si misma algún tipo de supresión en la señal. Con estos resultados, una adecuada concentración de cada agente enmascarante fue seleccionada y utilizada posteriormente en los experimentos.

Tabla 1. *Parámetros instrumentales y condiciones químicas para la determinación de Pb en el sistema del HG-AF-640*

Parametros del AFS		Condiciones químicas	
Temperatura del atomizador (°C)	Roomtemp	KBH_4	1 % (m/v)
Caudal del gas argon (mL min^{-1})	400	$K_3Fe(CN)_6$	1.5 % (m/v)
Tiempo de pre-lectura (s)	4	Solución portadora HCl	1.5 % (v/v)
Tiempo de lectura (s)	22	Muestra y estándares en HCl	1.5 % (v/v)
Tiempo de carga de muestra (s)	8		
Volumen de muestra (mL)	1.3		
Caudal de carga de muestra (mL min^{-1})	8		

Efecto de los agentes enmascarantes en la generación del plumbano en presencia de iones interferentes (paso 2).

El efecto de los MA sobre la señal analítica de plomo fue probado en presencia de diferentes concentraciones de iones, es decir As, Cu, Cr y Fe, usando una solución estándar de 10 µg Pb L^{-1}. Los niveles de concentración de cada ion interferente fueron establecidos considerando su concentración en muestras ambientales y el rango en el cual ellos podrían causar interferencias en la generación el hidruro. Los porcentajes de recuperación fueron evaluados con la finalidad de encontrar la concentración máxima tolerable de estos iones interferentes. El criterio por el cual un elemento no interfiere fue aquel en el que el pico de variación es menor que ± 10%. Finalmente, se estableció el límite de concentración máximo tolerable del interferente en presencia de los agentes enmascarantes.

Aplicación de los agentes enmascarantes en el material de referencia certificado BCR-610 (paso 3). El uso de MA en la determinación de plomo mediante HG-AFS fue validado por el análisis de un material de referencia certificado BCR-610 (agua de pozo). La adición de KI a la solución del borohiruro (TBH) fue llevada a cabo con el propósito de enmascarar interferencias, permitiendo mejorar las condiciones de reacción y obteniendo resultados de acuerdo con los valores de referencia certificados.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Optimización de las concentraciones de los agentes enmascarantes. En ausencia de especies interferentes, el KI produce una ligera mejora en la sensibilidad, lo cual se incrementa conforme la concentración del KI va en aumento (Figura 2), debido al rol catalítico del ioduro ((Agterdenbos *et al.*, 1986). Estos resultados son consistentes con los resultados presentados en estudios previos sobre la generación del hidruro de telurio (D'ulivo *et al.*, 2002). Se seleccionó una concentración de 1.8% (m/v) de KI para subsecuentes experimentos con iones interferentes, ya que a concentraciones más altas de KI no se observó un mayor incremento en la señal analítica.

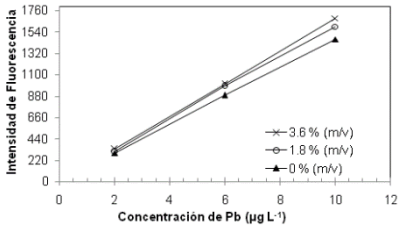


Figura 2. *Curvas de Calibración para plomo obtenidas en la presencia de diferentes concentraciones de KI adicionadas a la solución reductora. Condiciones de reacción: 1% (m/v) KBH_4, 1.5% (v/v) HCl, 1.5%(m/v) $K_3[Fe(CN)_6]$.*

Los resultados mostraron que al mismo tiempo que la concentración de L-cisteína se incrementaba, la sensibilidad del método disminuía, y los valores de los blancos fueron altos. Por lo tanto, buscando un compromiso entre la sensibilidad y las interferencias de matriz, se seleccionó una concentración de 0.6% (m/v). La Figura 3, muestra las curvas de calibración construidas con diferentes concentraciones de L-cisteína.

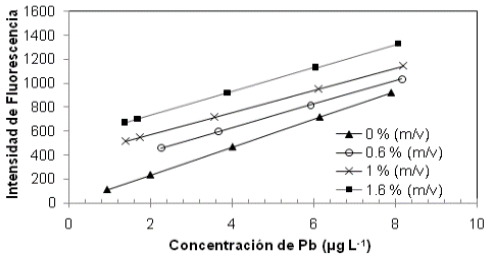


Figura 3. *Curvas de Calibración para plomo obtenidas en la presencia de diferentes concentraciones de L-cisteína. Condiciones de reacción: 1% (m/v) KBH_4, 1.5% (v/v) HCl, 1.5%(m/v) $K_3[Fe(CN)_6]$.*

Por otro lado, se eligió una concentración de 0.03% (m/v) de 1,10-fenantrolina tomando en cuenta que la pendiente correspondiente a cada curva de calibración se mantuvo casi paralela a la curva de calibración en la que no se utiliza 1,10-fenantrolina. Los resultados se muestran en la Figura 4.

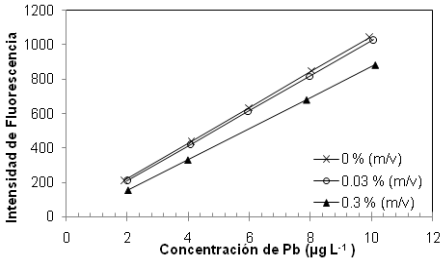


Figura 4. *Curvas de calibración para plomo obtenidas en presencia de diferentes concntraciones de 1,10-fenantrolina. Condiciones de reacción: 1% (m/v) KBH_4, 1.5% (v/v) HCl, 1.5% (m/v) $K_3[Fe(CN)_6]$.*

En resumen, las concentraciones de cada MA usadas en las siguientes pruebas para evaluar su efecto sobre los iones interferentes en la generación del plumbano fueron: 1.8% (m/v) KI, 0.6% (m/v) of L-cisteína y 0.03% (m/v) de 1,10-fenantrolina.

Efecto de los agentes enmascarantes en la generación del plumbano. Las Figuras 5 y 6 muestran los efectos depresivos de As, Cr, Cu y Fe sobre la señal analítica (intensidad de fluorescencia, FI) de una solución estándar de 10 µg Pb L^{-1} obtenidos en la generación del hidruro de plomo. Se presume que el mecanismo de interferencias en la fase líquida está basado en la reacción entre el TBH y los iones metálicos (D'ulivo *et al.*, 1991). Es importante mencionar que los metales de transición como Fe, Cu y Cr, también puede formar especies volátiles mediante reacciones (CHG), y las interferencias en la fase gas podrían ocurrir. Sin embargo, este trabajo estuvo centrado solamente en las interferencias en fase líquida y en sus mecanismos de reacción más aceptados en la literatura. El fierro no causa interferencias sobre la generación del plumbano hasta una concentración probada de 1000 µg Fe L^{-1}, la cual fue incluso más alta que aquellas concentraciones encontradas en agua para beber y en agua de rio. Los porcentajes de recuperación se mantuvieron por encima del 95 %. Por lo tanto, no fue necesaria la adición de ningún agente enmascarante.

Arsénico. Aunque las condiciones y mecanismos de reacción entre As-TBH y Pb-TBH-ferricianuro son completamente distintos, el arsénico sí ejerce algún mecanismo interferente en la generación del plumbano, dado que los porcentajes de recuperación de Pb disminuyen hasta un 82% en presencia de As (Figura 5 y Tabla 3). Sin embargo, se encontró que es posible restablecer la señal analítica de plomo

con la adición de KI a la solución reductora, obteniendo un 92% de recuperación. Se seleccionó una concentración de 300 µg As L^{-1} como la concentración máximo tolerable. L-cisteína no tuvo un efecto notorio como agente enmascarante, debido a que la señal analítica de plomo fue disminuyendo en presencia de cada uno de las concentraciones de As probadas en los experimentos.
El MA 1,10-fenantrolina tuvo un efecto similar al que presentó el uso del KI, mejorando la intensidad de fluorescencia de plomo hasta en un 93%, en presencia de 300 µg As L^{-1}.

Cobre. Se obtuvieron **b**ajas recuperaciones como resultado de la presencia de las diferentes concentraciones de Cu probadas (Figura 6). Esto es debido a que la presencia de Cu incrementa la velocidad de hidrólisis del THB causando la formación incompleta del hidruro que se esté generando (Agterdenbos y Bax, 1986), en este caso del plumbano. El uso del KI permitió mejorar el límite tolerable máximo hasta 600 µg Cu L^{-1} (Tabla 3). Algunos autores probaron que el KI puede enmascarar la interferencia provocada por la presencia de iones de Cu, esto puede deberse a la formación y precipitación de CuI o debido a la posible presencia de otras especies en la solución como cobre elemental, I_2 o a la combinación de ambas especies (Agterdenbos y Bax, 1986, 1991, D'ulivo *et al.*, 2002). En este trabajo no se observó ningún precipitado. La L-cisteína no tuvo un efecto enmascarante sobre las diferentes concentración de iones de Cu probadas. La 1,10-fenantrolina mostró un incremento en la señal analítica del plomo, sin embargo, las recuperaciones estuvieron fuera del límite tolerable de concentración para las interferencias, establecido en un ± 10%.

Cromo. El mecanismo de interferencia considerado para los metales de transición como el Cr, es uno en el cual las reacciones entre el THB, analito y la especie interferente conducen a la formación de coloides metálicos/metal boranos. Estas especies químicas tienen interacción con el hidruro del analito causando interferencias (Kumar y Riyazuddin, 2010). El Cr parece ser uno de los iones interferentes más serios para el plumbano, porque su presencia causó recuperaciones de entre 73-88% (Tabla 4 y Figura 5). No existió una mejora en la señal analítica del Pb, considerando que todos los MA tuvieron casi el mismo comportamiento que las soluciones estándar en las cuales los MA no fueron usados. Entonces, con esto se puede inferir que ningún agente enmascarante fue efectivo sobre ninguna concentración de Cr probada (Figura 5 y Tabla 3). Sin embargo, el KI mostró una pequeña mejora en la solución que contenía 300 µg Cr L^{-1} (90 % de recuperación). Como se mencionó anteriormente, el fierro no causó interferencia sobre la señal analítica del plomo hasta una concentración probada de 1000 µg Fe L^{-1}. Las recuperaciones obtenidas estuvieron por encima del 95 % (Tabla 3).

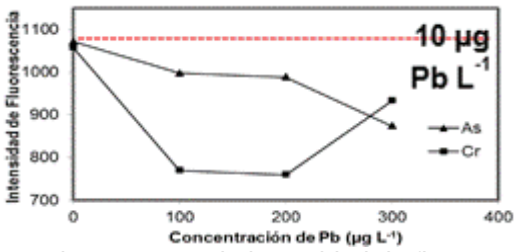


Figura 5. *Efecto de concentraciones de As y Cr en la intensidad de fluorescencia de Pb. Mediciones de altura de pico de 10 µg Pb L^{-1}.*

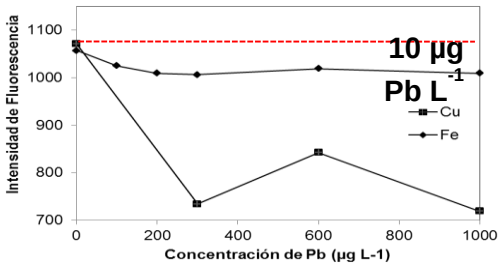


Figura 6. *Efecto de concentraciones de Cu y Fe en la intensidad de fluorescencia de Pb. Mediciones de altura de pico de 10 µg Pb L^{-1}.*

En resumen, es difícil inferir cómo el arsénico interfiere en la generación del plumbano. Por otra parte, las interferencias que causan los metales de transición estudiados sobre la generación del hidruro de plomo, pueden deberse a la formación de coloides metálicos/metal boranos y a su interacción con el PbH_4, considerando que existe una mayor información acerca de los mecanismos de interferencia de metales de transición, la cual fue encontrada en la literatura citada. Aunque estos mecanismos propuestos no fueron probados experimentalmente, considerando que el principal objetivo de nuestro trabajo fue la evaluación de los arriba mencionados MA para resolver el impacto negativo de As, Cu, Fe y Cr en la señal analítica de plomo por HG-AFS, se abre un camino a la posibilidad de investigar tanto las mejores condiciones químicas y de operación, así como también los mecanismos de reacción que ejercen los interferentes y agentes enmascarantes en el hidruro de plomo.

Tabla 3. *Resultados del efecto entre As, Cu y los agentes enmascarantes sobre la señal analítica de 10 µg Pb L^{-1}*

Concentración del ion interferente (µg L^{-1})	FI sin MA	Recuperación (%)	FI con KI	Recuperación (%)	FI con L-cisteína	Recuperación (%)	FI con 1,10-fenantrolina	Recuperación (%)
Arsénico								
0	1071±4		1036±2		1026±2		1089±12	
100	997±3	93	1043±6	101	995±5	97	1097±7	101
200	988±7	92	968±5	93	844±9	82	1016±10	93
300	874±0.2	82	887±3	92	681±4	66	1009±8	93
Cobre								
0	1071±9		1036±11		1026±2		1071±9	
300	734±5	69	935±7	90	631±5	61	1442±17	135
600	842±7	79	842±7	90	627±25	61	1442±25	135
1000	719±4	67	719±4	85	477±2	46	1395±17	130

FI: Intensidad de Fluorescencia.
Mediciones reportadas como la media±SD, (n=3).

Aplicación de agentes enmascarantes en un material de referencia certificado (BCR-610)

El material de referencia certificada BCR-610 (agua de pozo) fue utilizado para validar el uso del KI como agente enmascarante en la determinación de plomo, por la técnica HG-AFS. Se aplicó una prueba t-test con la finalidad de establecer la significancia estadística de los resultados.

Primero, se llevó a cabo un análisis directo del BCR-610 sin el uso de MA. Los resultados mostraron diferencias significativas, las cuales fueron encontradas a un nivel de confianza del 95%, entre el valor certificado de 7.78±0.13µg Pb L^{-1} y el valor obtenido de 6.58±0.07 µg Pb L^{-1}. La baja recuperación puede ser debida a que el BCR-610 contiene concentraciones de 10.8 y 45.7 µg L^{-1} de As y Cu, respectivamente, entre otros iones. Además, se observaron picos dobles en la medición de plomo, lo cual es típico de un fenómeno de interferencia y es a causa de que una de las especies interferentes es formada con una velocidad de reacción baja con respecto a la del hidruro del analito (Welz y Sperling, 1999). Sin embargo, con el uso del KI como agente enmascarante, solamente un pico fue observado y se obtuvo un valor de 7.75±0.08 µg Pb L^{-1}. Este resultado está en concordancia con el

valor certificado e indica que el KI es efectivo en el control de interferencias generadas por la presencia de iones como As y Cu.

Tabla 4. *Resultados del efecto entre Cr, Fe y los agentes enmascarantes sobre la señal analítica de 10 µg Pb L^{-1}*

Concentración del ion interferente (µg L^{-1})	FI sin MA	Recuperación (%)	FI con KI	Recuperación (%)	FI con L-cisteína	Recuperación (%)	FI con 1,10-fenantrolina	Recuperación (%)
Cromo								
0	1057±4		1036±11		950±4		1071±9	
100	770±9	73	755±9	73	763±3	80	768±7	72
200	760±12	72	762±2	73	747±12	79	768±16	72
300	933±13	88	932±1	90	675±5	71	768±20	72
Fierro								
0	1057 ± 4							
100	1025 ± 16	96						
200	1009 ± 13	95						
300	1006 ± 8	95						
600	1019 ± 17	96						
1000	1009 ± 7	95						

FI: Intensidad de Fluorescencia.Mediciones reportadas como la media±SD, (n=3).

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la evaluación de tres agentes enmascarantes y sus efectos en la mitigación de interferencias en la determinación de plomo por generación de hidruros-espectrometría de fluorescencia atómica. Los iones interferentes probados, As, Cu, Fe y Cr, promovieron interferencias en ausencia de los agentes enmascarantes, excepto el Fe que no causó interferencia incluso a altas concentraciones. La sensibilidad del método no fue afectada por el uso del KI y de la 1-10-fenantrolina, ya que no ocurrieron cambios en las pendientes de las curvas de calibración para ambos reactivos. Por otra parte, L-cisteína produjo altos valores en los blancos y disminuyó la sensibilidad. Además, no tuvo efecto para ninguna concentración probada de los iones interferentes. El KI adicionado a la solución reductora (KBH_4) disminuyó las interferencias de concentraciones de As y Cu. La 1,10-fenantrolina como MA tuvo el mismo efecto que el KI para As. Aunque la señal analítica del Pb fue incrementada en presencia de iones de Cu con 1,10-fenantrolina, las recuperaciones estuvieron fuera del rango tolerable de interferencias. Cu y Cr fueron los interferentes más serios, ya que redujeron drásticamente la señal analítica del plomo. Además, la presencia de los agentes enmascarantes estudiados no tuvo efecto en la interferencia causada por cromo. En este caso, solamente el KI tuvo un ligero efecto positivo en la señal analítica de plomo, usando las condiciones experimentales mencionadas arriba. Se obtuvieron resultados satisfactorios en la determinación de plomo a niveles trazas en el BCR-610 (agua de pozo) usando el KI como agente enmascarante.

REFERENCIAS

Agterdenbos J., Bax D. (1986). Mechanisms in hydride generation AAS. Fresenius Z Anal Chem, 323:783-787.

Agterdenbos J., Bax D. (1991). Study of interferences by transition metal ions in hydride generation atomic absorption spectrometry of antimony. Anal Chim Acta, 244:129-134.

Agterdenbos J., Van Elteren J. T., Bax D., Ter Heege J. P. (1986). the determination of selenium with hydride generation AAS-IV. Application to coal analysis. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 41:303-316.

Ay Ü., Henden E. (2000). Interferences in the quartz tube atomizer during arsenic and antimony determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. Spectrochim Acta Part B, 55:951-958.

Beltrán B., Leal L. O., Ferrer L., Cerdà V. (2015). Determination of lead by atomic fluorescence spectrometry using an automated extraction/pre-concentration flow system. J Anal At Spectrom, DOI: 10.1039/c1034ja00456f.

Bolea E., Laborda F., Belarra M. A., Castillo J. R. (2001). Interferences in electrochemical hydride generation of hydrogen selenide. Spectrochim Acta Part B, 56:2347-2360.

Brindle I. D., Lugowska E. (1997). Investigations into mild conditions for reduction of selenium(VI) to selenium (IV) and for hydride generation in determination of selenium by direct-current-plasma atomic-emission spectrometry. Spectrochim Acta, Part B, 52B:163-176.

Bye R. (1986). Interferences from bivalent cations in the determination of selenium by hydride-generation and atomic-absorption spectrometry: A discussion of the claim that the metal ions are reduced to the metallic state by sodium borohydride. Talanta, 33:705-706.

Campbel A. D. (1992). A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy. Pure Appl Chem, 64:227-244.

D'ulivo A., Gianfranceschi L., Lampugnani L., Zamboni R. (2002). Masking agents in the determination of selenium by hydride generation technique. Spectrochim Acta Part B, 57:2081-2094.

D'ulivo A., Lampugnani L., Zamboni R. (1991). Interference of copper, silver and gold in the determination of selenium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry: an approach to the studies of transition metal interferences. J Anal At Spectrom, 6:565-571.

D'ulivo A., Marcucci K., Lampugnani L., Zamboni R. (2000). Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 1: self interference effect in hydrogen telluride generation and the effect of KI. Spectrochim Acta Part B, 55:1325-1336.

D'ulivo A., Onor M., Spiniello R., Pitzalis E. (2008). Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization: Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation. Spectrochim Acta Part B, 63:835-842.

D'ulivo A. (2010). Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes towards the clarification of most controversial aspects. Spectrochim Acta Part B, 65:360-375.

Dedina J. (2005). Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. Spectrochim Acta Part B, 62:846-872.

Dedina J., Tsalev D. L. (1995). Hydrides; Atomic absorption spectroscopy Wiley (Chichester England and New York) Reino Unido, Inglaterra. . pp. 544.

Ek P., Huldén S. T. (1987). Determination of arsenic an selenium. Talanta, 34:495-502.

Feng Y. L., Sturgeon J. W., D'ulivo A. (2005a). Insight into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. J Anal At Spectrom, 20:255-265.

Karadjova I., Lampugnani L., D'ulivo A., Onor M., Tsalev D. (2007). Determination of lead in wine by hydride generation atomic fluorescence spectrometry in the presence of hexacyanoferrate(III). Anal Bioanal Chem, 388:801-807.

Khayatian G., Kolaie H. a. V., Nasiri F., Atashkar B., Hassanpoor S. (2010). Determination of Total Iron in Environmental Samples by Solid Phase Extraction with Dimethyl 2,2-Methoxyphenoxy, 2-Butenedioate. JChinese Chem Soc, 57:118-123.

Kumar A. R., Riyazuddin P. (2010). Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. Trends Anal Chem, 29:166-176.

Leal L. O., Forteza R., Cerdà V. (2006). Speciation analysis of inorganic arsenic by a multisyringe flow injection system with hydride generation–atomic fluorescence spectrometric detection. Talanta, 69:500-508.

Matousek T. (2007). The efficiency of chemical vapor generation of transition and noble metals. Anal Bioanal Chem, 388:763-767.

Pitzalis E., Ajala D., Onor M., Zamboni R., D'ulivo A. (2007). Chemical Vapor Generation of Arsane in the Presence of l-Cysteine. Mechanistic Studies and Their Analytical Feedback. Anal Chem, 79:6324-6333.

Pohl P. (2004). Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. Trends Anal Chem, 23:87-100.

Pohl P., Jamroz P., Welna M., Szymczycha-Madeja A., Greda K. (2014a). Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. Trends Anal Chem, 59:144-155.

Shokrollahi A., Ghaedi M., Gharaghani S., Reza Fathi M., Soylak M. (2008). Cloud point extraction for the determination of copper in environmental samples by flame atomic absorption spectrometry. Quim Nova, 31:70-74,.

Smith A. H., Lingas E. O., Rahman M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency, World Health Organization. Bull World Health Organ, 78:1093-1103.

Soylak M., Aydin F. A., Saracoglum S., Elci I., Dogan M. (2002). Chemical Analysis of Drinking Water Samples from Yozgat, Turkey. Pol J Environ Stud, 11 151-156.

Tan C., Huang X. (2009). Trace Lead Measurement and Online Removal of Matrix Interference in Geosamples by Ion-Exchange Coupled with Flow Injection and Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry. J Autom Method Manag, 2009.

Vereda E. A., Siles Cordero M. T., García de Torres A., Cano Pavón J. M. (2006). Lead ultra-trace on-line preconcentration and determinationusing selective solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry: applications in seawaters and biological samples. Anal Bioanal Chem, 385:1178-1185.

Wan Z., Xu Z., Wang J. (2006). Flow injection on-line solid phase extraction for ultra-trace lead screening with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. Analyst, 131:141-147.

Wang Y., Fang Z., Kang Y., Tsang E. P. (2014). Immobilization and phytotoxicity of chromium in contaminated soil remediated by CMC-stabilized nZVI. J Hazard Mater, 275:230-237.

Welz B., Sperling M. (1999). Atomic Absorption Spectroscopy Wiley-VCH, Weinheim, Germany.

Análisis de plomo y cadmio en productos de panificación comercial por espectroscopía de absorción atómica

López Olivares Guadalupe, Cruz Ortega Norma Judith, Castro Lino Alejandra, Meléndez Balbuena Lidia, Soto López Ismael, Muñoz Ávila Susana

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Inorgánica. Avenida San Claudio y 18 Sur Col. San Manuel, Puebla, Pue., México, CP 72570.

Fecha de aceptación: 4 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El presente trabajo reúne los datos de la cuantificación por Absorción Atómica de los metales pesados plomo y cadmio presentes en productos de panificación comercial distribuida en tiendas, establecimientos comerciales y de autoservicio de la ciudad de Puebla. Tanto el plomo como el cadmio son metales tóxicos que no deben estar presentes en los alimentos o estar dentro de las especificaciones de la NOM-247-SSA1-2008, se realizó un análisis estadístico de las concentraciones encontradas que mucho tienen que ver con el proceso de fabricación y con la procedencia de la materia prima en la que muy probablemente se encuentren también estos metales debido a la contaminación ambiental. Se trabajaron 10 muestras de siete diferentes productos (donas, tostado, conchas, blanco, integral, roles y panqué). Los resultados obtenidos indican que los contenidos tanto de plomo como de cadmio se encuentran fuera de especificación en algunas muestras, encontrándose mayor cantidad de plomo que de cadmio, esta última situación se presenta en todas las muestras.

Palabras clave: cuantificación, absorción atómica, metales pesados, pan.

ABSTRACT

This paper presents the data for quantification by atomic absorption of the heavy metals lead (Pb) and cadmium (Cd) in commercial bakery products distributed in shops, commercial establishments and self-catering city of Puebla. Both lead and cadmium are toxic metals that should not be present in food or be within the specifications of the NOM- 247- SSA1- 2008, a statistical analysis of the concentrations found to have much to do with the process was carried out manufacturing and the origin of the raw material which will likely soon find these metals due to environmental pollution. 10 samples of seven different products (donuts, toast, shells, white, brown, roles and pancake) were worked. The results indicate that the contents of both lead and cadmium are out of specification in some samples, finding more lead than cadmium, the latter situation occurs in all samples.

Key words: quantification, atomic absorption, heavy metals, bread.

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son un grupo de elementos químicos que presentan una densidad relativamente alta y cierta toxicidad para el ser humano. Muchos de los metales que tienen una densidad alta no son especialmente tóxicos y algunos son elementos esenciales en el ser humano, independientemente de que a determinadas concentraciones puedan ser tóxicos en alguna de sus formas(Azcarate-Cruz Miguel, 2014).

De los elementos metálicos que ocasionan daño a la salud el plomo es de los principales. Este metal es generador de riqueza económica tanto en la actividad minera como industrial. El plomo es un metal que se encuentra de forma natural en la corteza terrestre de un modo relativamente abundante, en un promedio de 16mg/Kg. Fue uno de los primeros metales extraídos por el hombre a partir de la galena, la cerusita y la anglesita; gracias a sus propiedades físicas que le permiten formarse y moldearse fácilmente es empleado en muchas aplicaciones. Una de éstas fue utilizarlo como aditivo en la gasolina para desacelerar el proceso de combustión en los motores (Lacasaña et al., 1996).

Usualmente el plomo es absorbido en el organismo por inhalación o ingestión y los niños menores de siete años están más propensos a intoxicarse y adquirir lesiones internas irreversibles. Pocas veces el plomo es absorbido a través de la piel, salvo cuando se está en contacto con componentes orgánicos del mismo. La absorción del plomo por inhalación, ingestión o a través de la piel, la vía de ingreso, el tamaño de la partícula y el tipo de compuesto de plomo determinan la concentración y la posibilidad de difusión del plomo hacia el organismo. Aunado a todo esto, la absorción va a depender de factores como la edad, el estado fisiológico e integridad de los tejidos. Es importante considerar también los factores nutricionales y metabólicos. al acumularse el plomo en la sangre, huesos y células suaves, afecta tanto hígado como riñones y sistema nervioso central; su excesiva inhalación o ingesta produce efectos en el sistema neurológico que se traduce en retraso mental, retraso en el crecimiento físico y desórdenes en la actividad diaria de la persona. Aún en pequeñas dosis la absorción de plomo ocasiona daños al sistema nervioso central en los niños a temprana edad y durante el desarrollo fetal. En personas mayores, el plomo puede ser un factor para tener presión sanguínea alta y consecuentemente problemas cardiacos (Sepúlveda, 2000).

El cadmio es un problema medioambiental con repercusiones sobre la salud debido a su persistencia en el medioambiente y su larga vida media biológica (10-40 años) en el cuerpo humano especialmente en los riñones. Ausente en el nacimiento, accede al organismo humano por vía respiratoria y gastrointestinal, encontrándose en el organismo adulto en cantidades de 25 a 30 mg, concentrado preferentemente en el hígado y el riñón. El 90% del metal absorbido se acumula en diversos órganos, particularmente en el hígado y en la corteza renal, gracias a su combinación con proteína, la metalotioneína, con una lenta velocidad de excreción (1 a 2 µg/día). Como consecuencia de su presencia en la atmósfera, suelos, plantas, etc., es inevitable su presencia en los alimentos (Vahter et al., 1996).

Las especificaciones de acuerdo a la norma Norma Oficial Mexicana NOM-247-SSA1-2008, Productos y servicios. Cereales y sus productos. Cereales, harinas de cereales, sémolas o semolinas. Alimentos a base de: cereales, semillas comestibles, de harinas, sémolas o semolinas o sus mezclas. Productos de panificación. Disposiciones y especificaciones sanitarias y nutrimentales. Métodos de prueba. Se indican en la tabla 1.

Tabla 1. *Niveles de referencia límite máximo permisible*
Tabla tomada de NOM-247-SSA1-2008

Metales pesados	Límite máximo mg/Kg
Plomo	0,5
Cadmio	0,1

Esta Norma Oficial Mexicana establece las disposiciones y especificaciones sanitarias que deben cumplir el transporte y almacenamiento de cereales destinados para consumo humano, así como el proceso de las harinas de cereales, sémolas o semolinas, alimentos preparados a base de cereales, de semillas comestibles, de harinas, de sémolas o semolinas o sus mezclas y los productos de panificación (Norma Oficial Mexicana NOM-247-SSA1-2008).

Fundamento. El método de absorción atómica se basa en hacer pasar un haz de luz monocromática de una frecuencia tal que puede ser absorbido por el analito que se encuentra presente en forma de vapor atómico. La medida de la intensidad luminosa antes y después de su paso por el vapor atómico permite determinar el porciento de absorción. La cantidad de absorción aumenta con la concentración de los átomos en el medio absorbente, es decir, la medida de la absorción aumenta con la concentración del elemento en la muestra, ya sea que esté en su condición original o sujeta a pretratamiento (Norma Oficial Mexicana NOM-247-SSA1-2008).

METODOLOGÍA

El muestreo se realizó de forma periódica mensual adquiriendo los productos de un supermercado en este caso tomamos al azar las muestras. Se adquirieron tres productos en cada caso de los cuales se realizó molienda de los mismos, mezclado y de cada empaque se tomaron cinco muestras de cinco gramos cada una, de las quince muestras se hizo realizó mezclado nuevamente y se tomaron dos muestras finales que se trataron según indicamos más adelante.

Para realizar las determinaciones se utilizó el equipo de absorción atómica modelo AAnalyst-100 de Perkin Elmer. El pretratamiento de las muestras consistió en calcinación a 400°C en el horno de alta temperatura marca Lindberg con rango de temperatura de 50 a 1200°C y su posterior digestión con ácido nítrico concentrado y calentamiento en parrilla marca Cimarec Thermolyne.

Digestión ácida

La digestión ácida se lleva a cabo de la siguiente manera:

Pesar con precisión de ± 0,1 mg, una cantidad apropiada de muestra en este caso pesamos 5.0 gramos de cada muestra.

Calcinar la muestra en el horno.

Añadir 10 ml de ácido nítrico concentrado y dejar reposar toda la noche o iniciar directamente la digestión.

Calentar suavemente.

Digerir la muestra 3 horas o más tiempo si es necesario (algunas muestras requieren la adición de mayor cantidad de ácido nítrico) hasta la aparición del color traslúcido, si queda ámbar, adicionar peróxido de hidrógeno gota a gota con agitación continua (reacción exotérmica).

Enfriar.

Recuperar, filtrar y llevar a un volumen conocido en matraz volumétrico.

Correr un blanco de reactivos y muestra fortificada por cada serie de digestión.

El tratamiento de las muestras se realizó de acuerdo al método de Perkin Elmer en Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, 1994 y Bernhard Welz. (1985)

Las muestras previamente tratadas se llevaron al equipo de absorción atómica, previa calibración del mismo con los estándares correspondientes.

Las condiciones del equipo de absorción atómica fueron las siguientes:

Para plomo se utilizaron estándares de 1.0, 2.0 y 3.0 mg/L elaborados a partir de un estándar comercial de 1000ppm. Las condiciones del equipo al realizar las lecturas fueron longitud de onda 283.3nm, slit 0.70, acetileno/aire:1:3 y con autocalibración.

Para cadmio se utilizaron estándares de 1.0, 2.0 y 3.0 mg/L elaborados a partir de un estándar comercial de 1000ppm. Las condiciones del equipo al realizar las lecturas fueron longitud de onda 228.8nm, slit 0.70, acetileno/aire:1:3 y con autocalibración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se muestran los resultados cuantificados de acuerdo a las lecturas de cada muestra, y en las figuras 1 y 2 se muestran el promedio de los resultados de las determinaciones de plomo y cadmio respectivamente.

Tabla 2. *Resultados de la cuantificación por absorción atómica de metales pesados en pan. ND: No identificado*

	Metal	Resultado (mg/Kg)										Promedio
DONAS	Plomo	1	0.692	0.408	0.378	0.496	0.578	0.452	0.378	0.582	8,28	0.552
	Cadmio	ND	0.046	0.018	ND	0.022	ND	0.036	ND	0.026	0,50	0.030
TOSTADO	Plomo	0.365	0.36	0.424	3.55	0.488	0.542	0.496	0.578	0.838	0,45	0.849
	Cadmio	ND	ND	ND	ND	0.024	ND	0.022	ND	0.072	0,04	0.039
CONCHAS	Plomo	0.38	1.625	0.378	6.47	0.422	0.884	0.488	0.542	0,80	0,15	1.399
	Cadmio	ND	ND	ND	ND	0.006	ND	0.024	ND	ND	0,01	0.015
BLANCO	Plomo	0.37	0.6	6.045	0.192	0.498	0.798	0.422	0.884	0,60	0,49	1.226
	Cadmio	ND	0.05	ND	ND	0.028	ND	0.006	ND	ND	0,02	0.028
INTEGRAL	Plomo	ND	0.536	0.56	0.322	0.908	0.656	0.498	0.798	5,20	4,03	0.611
	Cadmio	ND	0.074	0.048	0.018	0.162	ND	0.028	ND	ND	ND	0.066
ROLES	Plomo	ND	6.045	0.408	0.368	2.276	0.8	0.908	0.656	1,00	2,02	1.637
	Cadmio	ND	ND	0.018	0.012	0.615	ND	0.162	ND	ND	ND	0.202
PANQUE	Plomo	2.75	0.56	0.424	0.452	0.378	0.368	2.276	0.8	0,08	0,16	1.001
	Cadmio	ND	0.048	ND	0.036	ND	0.012	0.615	ND	ND	ND	0.178

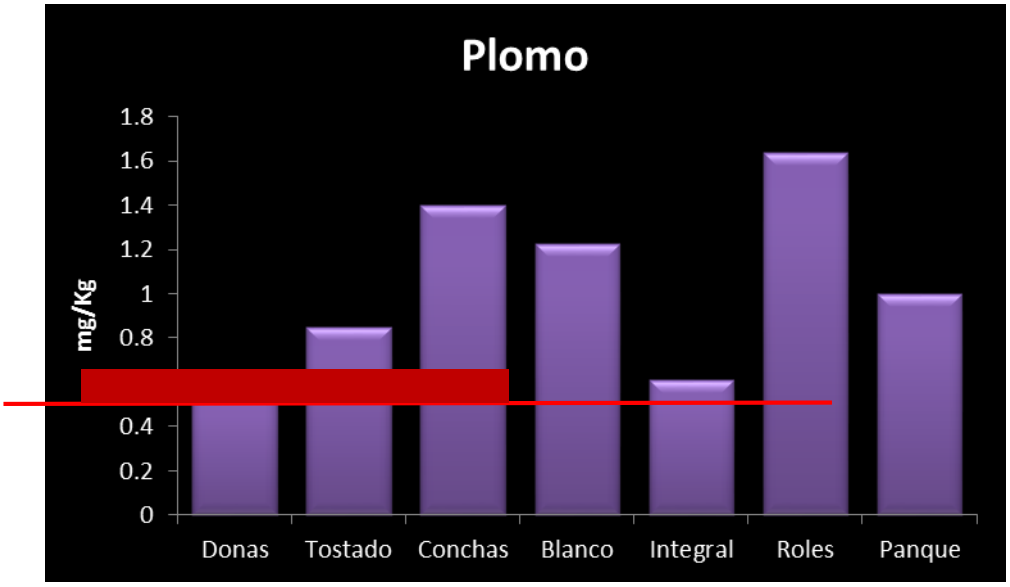


Figura 1. *Cuantificación de plomo por absorción atómica en productos de panificación comercial. Se muestra el promedio de los resultados para cada tipo de muestra con una n de 10.*

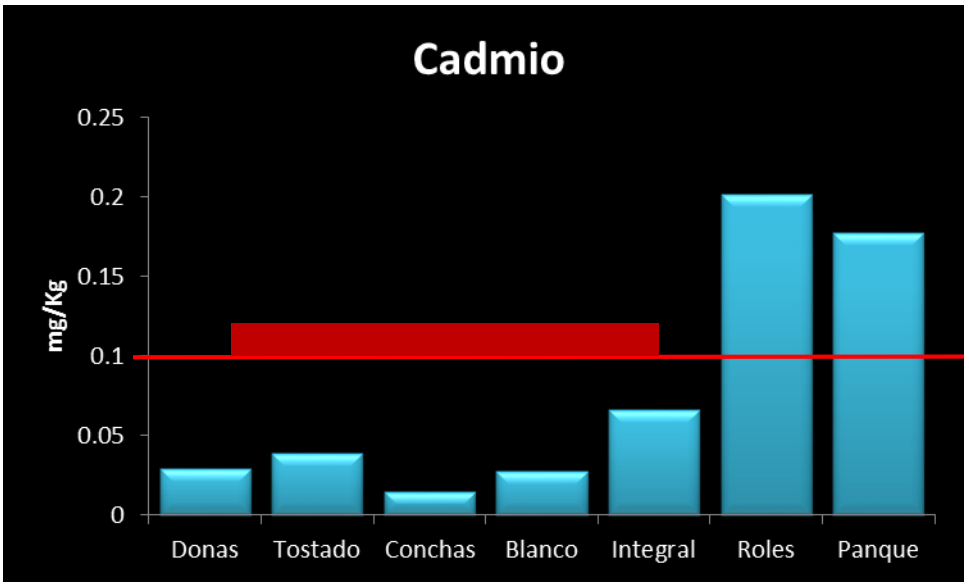


Figura 2. *Cuantificación de cadmio por absorción atómica en productos de panificación comercial. Se muestra el promedio de los resultados para cada tipo de muestra con una n de 10.*

Se observa que el producto con mayor concentración de los metales pesados evaluados son los roles, y que el metal que se encuentra en mayor concentración en todos los productos analizados es el plomo, posiblemente se deba a que estos metales se encuentran presentes en diferentes etapas de la elaboración de los productos, ya sea en la maquinaria que se ocupa o bien desde las materias primas, por ejemplo en los cereales que puedan porvenir de suelo contaminado o que los cultivos hayan sido regados con agua contaminada.

CONCLUSIONES

En los resultados de este trabajo se observa que todas las muestras analizadas presentan niveles de plomo por encima de los límites permitidos por la normatividad aplicable en México, siendo los roles los que presentan mayores concentraciones de este metal. Con respecto a la cuantificación de cadmio, se observa que también los roles son los que tienen mayor concentración de este metal, seguidos del panqué que también tiene concentraciones mayores a las permitidas por la norma, mientras que las demás muestras analizadas se encuentran dentro de los límites permisibles. Por otro lado no podemos dejar de considerar que las muestras analizadas siguen un procesamiento industrial y que la contaminación pueda deberse al contacto con la maquinaria en su elaboración, para poder comprobar que la contaminación por plomo y cadmio se debe a el alimento en este caso pan, sería necesario realizar un muestreo y la detreminación en la materia prima utilizada para la fabricación del pan.

REFERENCIAS

Azcarate-Cruz Miguel. (2014).Toxicidad del plomo. Recuperado el 02 de Marzo del 2014 de http://www.uclm.es/users/higueras/mga/Tema08/Minerales_salud_4_1.htm

Lacasaña Navarro M., Romieu I., MacConnell R., Grupo de trabajo sobre el plomo de la Organización Panamericana de la Salud. (1996) el problema de exposición al plomo en América Latina y el Caribe. Organización Panamericana de la Salud.

Sepúlveda- Aruch V. (2000). Exposición a plomo ambiental en población infantil de la ciudad de Antofagasta aledaña a acopios de concentrados de este mineral. Tesis de posdtgrado en salud pública. Coordinación de investigaciones, división de salud y desarrollo humano. Organización panamericana de la salud.

Vather M., Berglung M, Nermell B., Akesson A. (1996). Bioavailability of Cadmium from Shelifish and Mixed Diet in women. Toxicol Appl Pharm.

NORMA Oficial Mexicana NOM-247-SSA1-2008, Productos y servicios. Cereales y sus productos. Cereales, harinas, sémolas o semolinas. Alimentos a base de: cereales, semillas comestibles, de harinas, de sémolas o semolinas o sus mezclas. Productos de panificación. Disposiciones y especificaciones sanitarias y nutrimentales. Métodos de prueba. (2009). Diario Oficial de la Federación.

Bernhard Welz. (1985). Atomic Absorption Spectrometry. Editorial VCH Segunda edición.
Perkin Elmer en Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry, 1994.

QUÍMICA BIOLÓGICA

Estudio Molecular de la inhibición de la adhesión entre las bacterias anaerobias y el acero al carbón SAE 1018

Gloria López Jiménez[1], Laura Ramos Casillas[2]

[1]Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Instituto Politécnico Nacional
Departamento de Ciencias Básicas

[2]Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático

glorialopezj@yahoo.com

Fecha de aceptación: 15 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las bacterias anaerobias tienen capacidad para adherirse a las estructuras metálicas y producir corrosión. Muchas propuestas se han realizado para inhibir la corrosión utilizando diferentes estrategias; en esta propuesta se ha determinado a que iones constituyentes del cupón de corrosión se unen las proteínas de membrana externa de algunas especies de bacterias anaerobias aisladas de gasoductos, detectando a través de ensayos de competencia y retardamiento en geles de poliacrilamida, la interacción específica que ocurre entre iones y proteínas.

Palabras clave: inhibición de la adhesión, biocorrosión**.**

ABSTRACT

The anaerobic bacteria have the capacity to adhere into the metallic structures and produce corrosion. Several proposals have been developed to inhibit corrosion using different strategies. However, this approach determines that the corrosion might occur as a consequence of the union between the constituents ions of the corrosion coupon and the proteins of the external membrane of some anaerobic bacteria species. In this study, this specific interaction, between ions and proteins, was detected through competence essays and polyacrylamide gel retardation.

Key words: adhesion inhibition, biocorrosion.

INTRODUCCIÓN

Las bacterias anaerobias quimiolitotróficas y fermentativas conjuntamente con otras bacterias anaerobias facultativas, y aerobias, pueden formar consorcios microbianos organizados de acuerdo a sus requerimientos metabólicos, de tal forma que se favorece el desarrollo de las bacterias anaerobias adheridas al metal y de las aerobias en la luz de la tubería (Costerton & Lewandowski, 1995; Hamilton, 1998). En el área industrial, se han desarrollado diversas metodologías para evitar la corrosión bacteriana de las estructuras metálicas, se han empleado procesos físicos como la limpieza mecánica de las tuberías, antibióticos (Jayaraman *et al,* 1999), biopelículas de bacterias aerobias (Jayaraman *et al*., 1997,1999), inmunoglobulinas (Videla *et al*., 1998), péptidos (Örnek *et al*., 2002). El proceso de adhesión comienza inmediatamente después de la inmersión de una superficie metálica en un medio acuoso industrial o natural, esto conduce a la formación de la biopelícula [(11)]. Se ha determinado que la conformación estructural de la biopelícula se lleva a cabo en varias etapas: en la primera, se establece una unión inespecífica y azarosa con la superficie a colonizar y se le conoce como adhesión temprana. Las células están influenciadas por fuerzas hidrodinámicas y de difusión, movimiento browniano y movilidad de la propia bacteria. En la segunda etapa, los microorganismos se adhieren al metal a través de diferentes enlaces químicos; pueden participar fuerzas fisicoquímicas de atracción hacia el sustrato, fuerzas de Van der Waals, la energía libre de superficies, la tensión superficial, la hidrofobicidad de la célula, enlaces por puente de hidrógeno, formación de pares iónicos o enlaces iónicos. En la tercera etapa, los microorganismos adheridos a la superficie del sustrato, también se adhieren entre sí, a través de moléculas específicas dando lugar a la formación de colonias, en esta fase participan propiedades intrínsecas de los microorganismos, como la presencia de fimbrias, moléculas de adhesión específica al sustrato (adhesinas, lectinas, azúcares, radicales iónicos), exopolisacáridos y moléculas de señalización intra e intercelular.

La adhesión microbiana se debe a la interacción de las adhesinas (proteínas de la membrana externa del microorganismo) y la superficie metálica. En un estudio realizado con *Thiobacillus ferrooxidans (Ohmura et al., 1996)* se encontró que la adhesión es mediante interacción hidrofóbicas y que este microorganismo se adhiere al metal no sólo por estas interacciones sino también por enlaces químicos y por el grupo tiol de cierta proteína de su flagelo que reacciona con el azufre elemental. La adsorción de proteínas a superficies de vidrio bioactivo fue estudiado usando albumina, inmunoglobulina G (IgG), soluciones de fibrinógeno, sus mezclas 1:1:1 además de plasma y suero. Vidrio inerte, titanio e hidroxyapatita fueron usados también para comparar con el vidrio bioactivo. En una patente se afirma que aplicando directamente una cantidad de inmunoglobulina compuesta por una combinación de IgG, IgM e IgA es suficiente para prevenir la adhesión de un grupo selecto de microorganismos consistente de *Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus y Staphylococcus epidermidis* a tejidos y biomateriales por prevención de la formación de la biopelícula (Hamilton, 1994)

La adición de ampicilina, cloramfenicol o molibdato de amonio a reactores continuos y en lote después que las bacterias sulfatorreductoras (BSR) hubieran colonizado el metal no tuvo efecto para matar estas bacterias, pero cuando la ampicilina fue adicionada previamente a la colonización, el crecimiento de las bacterias fue completamente inhibido sobre acero inoxidable de un reactor de flujo continuo y en lote. La adición de un péptido antimicrobiano purificado factor de la gramicidina S previo a la adición de las BSR, inhibió la colonización de las bacterias sobre acero inoxidable 304 y retrasó el crecimiento de BSR en acero templado SAE 1018 (Jayaraman *et al*., 1999). Mclean (investigó la afinidad de γ-poliglutamato producido por *Bacillus licheniformis* y encontró que Cu^{2+}, al $^{3+}$, Cr^{3+} y Fe^{3+} tiene gran afinidad por la membrana de este microorganismo (Örnek, et al., 2002)

A lo largo del territorio nacional, PEMEX mantiene en operación un sistema de ductos terrestres de alrededor de 54 mil kilómetros por donde transporta petróleo crudo, gas natural , gas amargo, gas dulce, gasolinas, diesel y otros productos refinados. Cuenta además, con 2 mil kilómetros localizados en zonas submarinas. Cerca de la mitad de los ductos tienen más de 30 años en operación, y a pesar del

constante mantenimiento, ocurren problemas provocados por la corrosión y fallas en el material, debido principalmente a la acción de las bacterias sulfatorreductoras (IMP, 2000). Estas bacterias causan corrosión de un amplio rango de metales incluyendo acero al carbón de bajo grado, acero inoxidable y aleaciones de cobre. Se ha estimado que los daños que ocasiona la corrosión por bacterias reductoras de sulfato en los Estados Unidos es de 4 a 6 billones de dólares /año (Koch *et al.,* 2002)además del grave problema de contaminación de suelo y agua producto de la fuga de los combustibles transportados. Las biopelículas que forman estos microorganismos causantes de la corrosión han mostrado ser resistentes a los biocidas y antibióticos. Este estudio pretende ampliar los conocimientos sobre el fenómeno de la biocorrosión y ayudar a crear métodos de control más efectivos, tomando en cuenta que la prevención del proceso de adhesión bacteriana sobre las superficies metálicas es una de las armas potenciales para evitar el fenómeno de la biocorrosión. Para lo cual, se estudiaron algunos ligandos, (Padilla Viveros *et al*, 2000) y se determinó cómo interactúan las proteínas de membrana externa presentes en bacterias del género *Desulfovibrio alaskensis E2, Citrobacter freundII P1 aisladas de un gasoducto y Dethiosulfovibrio peptidovorans DSM 11002* con algunos metales como el Fierro, manganeso, y Níquel. De tal forma que este conocimiento permita el establecimiento del mecanismo para inhibir la adhesión de estos microorganismos al acero al carbón.

METODOLOGÍA

Cepas. *Dethiosulfovibrio peptidovorans DSM11002,* se empleó como cepa de referencia y fue proporcionada por el Instituto de Investigación para el Desarrollo (IRD-Francia). *Desulfovibrio alaskensis* E2 y *Citrobacter freundII* P1 son cepas que *se* aislaron de muestras de incrustaciones obtenidas durante la limpieza mecánica por corrida de diablos de los gasoductos Atasta-Cd. PEMEX, de Petróleos Mexicanos y se identificaron por secuenciación del gen 16S del ARN.

Condiciones de cultivo. Los géneros *Desulfovibrio alaskensis* E2, y Citrobacter freundII se cultivaron a 30°C en un medio base mineral lactato/sulfato, el cual contiene por litro: 5 mL de jarabe de lactato de sodio (60% p/v), 10 mL de solución mineral de Balch (1979) , 1 mL de rezarzurina al 0.1%, 1.0g de NH_4Cl, 0.3g de K_2HPO_4, 0.3g de KH_2PO_4 , 0.2g de $MgCl_2$. $6H_2O$, 0.1g de $CaCl_2.2H_2O$, 0.1g de KCl, 2.84g de Na_2SO_4, 0.1 g de extracto de levadura, 0.1g de peptona de caseína, 0.5g de cisteína-HCl, 1.0g de NaCl (Ravot *et al*, 1995). *Dethiosulfovibrio peptidovorans,* se cultivó en el mismo medio anterior, con las siguientes modificaciones: 1.0g de extracto de levadura, 5.0 g de biotripticasa, 30 g de NaCl, 3.0g de $MgCl_2.6H_2O$, $Na_2S_2O_3$ y 0.5g de acetato de sodio anhidro. La temperatura de incubación fue a 42°C (Magot *et al*, 1995). Se prepararon frascos con tapón de terbutilo y casquillo de aluminio con 50 mL del medio de cultivo, se purgaron con nitrógeno para eliminar el oxígeno y se esterilizaron en autoclave a 116°C/45 min. Después de la esterilización, se ajustó el pH a 7.0 con solución estéril y anóxica de bicarbonato de sodio al 10% p/v, y se agregó solución estéril y anóxica de sulfuro de sodio, a una concentración final de 0.2 g/L (Ravot *et al*, 1995).

Cupones de corrosión. Se emplearon cupones de acero al carbón SAE1018, de 15 x 7 x 2 mm, previamente pulidos por sandblasteo, sin pasivar; se lavaron con etanol seguido de acetona y se mantuvieron en un desecador hasta su uso.

Ensayos de adhesión temprana a metal. Se empleó un cultivo de 48 hr de crecimiento de Citrobacter freundII P1, Desulfovibrio alaskensis E2 y Dethiosulfovibrio peptidovorans, por separado. Las células se lavaron 2 veces con PBS 1X pH 7 a 4 °C/5000 rpm/5 min, se realizaron diluciones en PBS1X, pH 7.0 para obtener 3 x 109 bacterias/ mL. Las suspensiones se incubaron durante 30 minutos a 30 °C con agitación de 80 rpm. Al término de la incubación, un mililitro de cada suspensión se puso en contacto con un cupón de corrosión, se incubaron nuevamente a 30 °C. A cada duplicado de cada cepa se le realizó la cuenta directa por microscopía de epifluorescencia, a los tiempos 0, 2, 4 y 6 h de

contacto con el cupón de corrosión. Todas las cinéticas de adhesión e inhibición de la adhesión a metal se realizaron por duplicado. En todos los casos el cupón tomado como blanco se incubó solamente con PBS 1X pH 7 en las mismas condiciones y se le dio el mismo tratamiento.

Inhibición de la adhesión por medio de ensayos de competencia de células completas con iones metálicos Fe, Mn y Ni.

Se empleó un cultivo de 80 mL en fase exponencial de *Citrobacter freundII* (P_1), *Desulfovibrio alaskensis* (E_2), y *Dethiosulfovibrio peptidovorans* DSM11002 (DTH), las células se lavaron 2 veces con PBS 1X pH 7 a 5000 rpm x 5 minutos a 4°C. La solución se ajustó a $3x10^9$ bacterias/mL en 2 mM de $FeCl_3$, 2 mM de $MnCl_2$ y 2 mM $NiCl_2$ por separado y se incubó por 30 minutos a 30°C con agitación de 80 rpm, posteriormente se transfirió 1 mL de cada mezcla a tubos eppendorf conteniendo un cupón de corrosión e acero SAE 1018 y se dejó en contacto durante 0, 2 y 4 horas, se tiñeron y se contaron las células adheridas como se indica en los ensayos de adhesión temprana.

Tratamiento enzimático de las bacterias anaerobias y su efecto sobre la adhesión al acero al carbón SAE1018. Se empleó un cultivo de 80 mL en fase exponencial de *Citrobacter freundII* (P_1), *Desulfovibrio alaskensis* (E_2) *y Dethiosulfovibrio peptidovorans* DSM11002 (DTH), las células se lavaron 2 veces con PBS 1X pH 7 a 5000 rpm x 5 minutos a 4°C, se ajustó a $3x10^9$ bacterias/mL en una solución de 250 μg/mL de Tripsina y 250 μg/mL de Proteinasa K en PBS 1X pH 7, por separado cada enzima, se incubaron ambos tratamientos por 1 hora a temperatura ambiente con agitación de 80 rpm. Un mililitro de cada suspensión bacteriana tratada con cada enzima se puso en contacto con un cupón de corrosión de acero SAE 1018 por separado y se incubaron a temperatura ambiente por 0, 2 y 4 hr, se realizó la cinética de adhesión como se indica en la Cinética de adhesión temprana.

Eliminación de proteínas de adhesión por tratamiento enzimático. Se emplearon 3 viales con 80 ml de cultivo de cada bacteria: *Citrobacter freundII P1, Desulfovibrio alaskensis E2* y *Dethiosulfovibrio peptidovorans*, las células se lavaron 2 veces con PBS 1X pH 7 centrifugando a 10 000 rpm a 4ºC por 15 min. De un vial de cada cepa, se extrajeron las proteínas totales con Ácido Tricloroacético al 10% como lo indican Alderete y col. (1997). Esta pastilla se conservó a – 60 ° C para la electroforesis SDS-PAGE al 7%.

Otra pastilla de cada cepa se resuspendió en 2 ml de una solución de Tripsina (0.025%) y la tercera pastilla de cada cepa se suspendió en 2 ml de una solución de de proteinasa K (0.025%), se incubaron 1 hora a temperatura ambiente. Cada pastilla se lavó 2 veces con PBS 1X pH 7, centrifugando a 10000 rpm a 4 ºC por 15 min, se agregó PMSF 0.1M y se dejo reposar toda la noche. Las muestras se sonicaron durante 3 ciclos de 1 minuto con descansos de 30 s y se lavaron 2 veces con PBS 1X pH 7, centrifugando a 10 000 rpm a 4 ºC/15 min. La pastilla obtenida se resuspendió en 100 µl de Ácido Tricloroacético al 10% y se dejó reposar toda la noche a 4ºC. Finalmente se lavó centrifugando a 12 000 rpm a 4 ºC/3 min. Las pastillas obtenidas se conservaron a – 60 °C para la electroforesis SDS-PAGE al 12%.

Ensayo de ligandos de membrana externa con Fe, Mn y Ni. Se utilizó un litro de cultivo de cada cepa: *Citrobacter freundII P1, Desulfovibrio alaskensis E2* y *Dethiosulfovibrio peptidovorans;* las células se centrifugaron a 8000 rpm a 4ºC/10 min, se lavaron con PBS 1X pH 7 y posteriormente se extrajeron las proteínas membrana externa como lo indican Dashper y col. (2000). Las proteínas de membrana externa de cada cepa, se incubaron por separado con cada una de las siguientes soluciones: $FeCl_2$ 2 mM, $MnCl_2$ 2 mM, y $NiCl_2$ 2 mM, en proporción 1:1 por 30 minutos a 4 °C y posteriormente se observó el retardamiento del corrimiento de las proteínas en electroforesis SDS- PAGE al 12%.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adhesión temprana de los microorganismos a un sustrato es aquella que ocurre en las primeras tres horas de contacto con el sustrato. Se contaron las bacterias adheridas que emitieron fluorescencia de color verdoso; la adhesión a los cupones de corrosión en donde se observó que *D. alaskensis* E2 *y Dethiosulfovibrio peptidovorans*, tuvieron una tendencia al incremento durante las 6 h que duró el estudio, mientras que *Citrobacter freundII* P1, después de las cuatro horas se declinó la adhesión, posiblemente por la formación de microcolonias de 8 a 12 células que se despegaban conforme pasaba el tiempo.

Inhibición de la adhesión por medio de ensayos de competencia de células completas con iones metálicos Fe, Mn y Ni.

Al ponerse en contacto las células completas de cada cepa con los iones de Fierro, Manganeso y Níquel, se bloquearon los sitios de unión que poseen las bacterias a cada ion metálico, de tal forma que en algunos iones se bloqueó la adhesión de la cepa al cupón de corrosión, por ejemplo el ion fierro logró inhibir completamente la adhesión de las bacterias al acero SAE 1018 posiblemente porque al incubar las bacterias con $FeCl_3$ antes de la cinética de adhesión temprana se bloquearon los sitios de las proteínas de membrana externa que tienen afinidad por este ion. Al igual que el fierro el manganeso inhibió al 100% la adhesión de 2 de las cepas tratadas con este ion, sin embargo para *Citrobacter freundII* (P_1) sólo se inhibió un 75% de la adhesión al acero SAE1018. En presencia del ion níquel, se logró inhibir la adhesión de *Citrobacter freundII* (P_1) en 63% los sitios afines a níquel de las proteínas de membrana externa. Para *Desulfovibrio alaskensis la* inhibición fue del 50% y 85% para *Dethiosulfovibrio peptidovorans* (DTH). Los porcentajes de inhibición de la adhesión por competencia con los iones metálicos se obtuvieron comparando con la cinética de adhesión temprana sin tratamiento (Figura 1).

***Tabla 1**. Inhibición de la adhesión de las células completas por medio de ensayos de competencia con iones metálicos*

Cepas	Inhibición de la adhesión por competencia con iones metálicos (%)		
	Fe	**Mn**	**Ni**
Desulfovibrio alaskensis	100	100	50
Citrobacter freundII	100	75	63
Dethiosulfovibrio peptidovorans	100	100	85
Blanco	0	0	0

Tratamiento enzimático de las bacterias anaerobias y su efecto sobre la adhesión al acero al carbón SAE1018.

Ninguna de las cepas tratadas con Proteinasa K presentó adhesión a acero al carbón SAE 1018, debido a que esta enzima eliminó las proteínas de membrana externa de las bacterias y con estas las proteínas que emplea el microorganismo para adherirse al metal. Las células tratadas con tripsina presentaron diferentes tendencias de adhesión, el mayor porcentaje de inhibición (85%) se obtuvo para *Dethiosulfovibrio peptidovorans* (DTH), *Citrobacter freundII* (P_1) tuvo un 38 % de inhibición y 50% para *Desulfovibrio alaskensis* (E_2) como se observa en la Tabla 2. Posiblemente se debe a que la tripsina hidroliza los enlaces lisina o arginina[(4) de] las proteínas, estos aminoácidos pueden estar ubicados antes o después del sitio o sitios receptores al metal de cada proteína de membrana externa, el efecto de esta enzima dependerá de la estructura de las proteínas de membrana externa de cada bacteria.

Los porcentajes de inhibición de la adhesión por el tratamiento enzimático se obtuvieron comparando con la cinética de adhesión temprana sin tratamiento (Figura 1).

Se han empleado enzimas proteolíticas para examinar el efecto de estas sobre la adhesión bacteriana a una variedad de superficies. En este estudio se observó que al incubar *Desulfovibrio alaskensis* (E2), *Dethiosulfovibrio peptidovorans* (DTH) *y Citrobacter freundII* (P_1) con proteinasa K y Tripsina, la adhesión de las bacterias al acero SAE 1018 fue afectada, aunque la tripsina fue la enzima menos efectiva para inhibir la adhesión. Estos resultados son comparables con Frank C. [8] que trato de inhibir la adhesión de *Shewanella alga* a hidróxido de fierro (HFO) con tratamiento enzimático con quimiotripsina, tripsina y proteasa de *Streptomyces griseus y la* tripsina fue la enzima menos efectiva en inhibir la adhesión a HFO.

Tabla 2. *Inhibición de la adhesión de las células completas por medio del tratamiento enzimático con Proteinasa K y Tripsina.*

Cepas	**Inhibición de la adhesión por Tratamiento enzimático (%)**	
	Proteinasa K	**Tripsina**
Desulfovibrio alaskensis	100	50
Citrobacter freundII	100	38
Dethiosulfovibrio peptidovorans	100	85
Blanco	0	0

Ensayos de Ligandos entre proteínas de membrana externa (pme) de las bacterias anaerobias y Tratamiento enzimático

Los resultados sugieren que los iones Fe, Mn y Ni tienen la habilidad de influenciar la movilidad de las proteínas de membrana externa, en los geles de poliacrilamida, en donde se muestra el retardamiento que sufren las proteínas de membrana externa ligadas a los iones de Fe, Mn y Ni (estos iones forman parte constitutiva de los cupones de corrosión usados en los ensayos de adhesión temprana). Rech *et al*., identificaron una proteína de 22.5 kDa que tiene la función de capturar molibdeno, se observó que la proteína unida a este ión tenía un desplazamiento diferente que la proteína sola al correr un gel de electroforesis, como se observó en este ensayo (Figura 2).

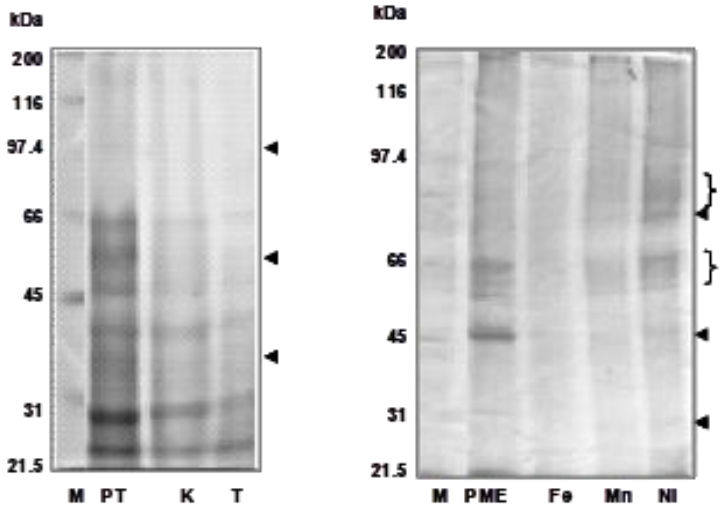


Figura 2. Electroforesis SDS-PAGE al 12%.

A) Tratamiento enzimático de las proteínas de membrana externa en Citrobacter freundII P1. M) Standards broad range BIO-RAD; PT) proteínas totales; K) Tratamiento con proteinasa K; T) Tratamiento con Tripsina

B) Ensayo de Ligandos de proteínas de membrana externa a iones metálicos. M) Standards broad range BIO-RAD; PME) Proteínas de membrana externa; Fe) ión fierro; Mn) ión manganeso; Ni) ión níquel

***Citrobacter freundII* P1.**- Se identificaron las siguientes proteínas de membrana externa: 76, 70, 66, 59, 55, 52, 45 y 34 KDa. Con tratamiento enzimático en presencia de proteinasa K se eliminaron las proteínas de 114, 76, 70, 66, 55, 52, 49, 42 y 39 KDa este efecto inhibió la adhesión de las bacterias al metal en la cinética de inhibición con tratamiento enzimático; la tripsina eliminó 70, 66, 55, 52, 49, 42 y 39 KDa (Figura 2 A). En el ensayo con fierro, la cinética de tratamiento con esta enzima si hubo adhesión, lo cual indica que la enzima no elimina los sitios de unión con este metal. En los ensayos de ligandos (Figura 2 B) se observó retardamiento en la migración de proteínas unidas al Fierro, ya que no observa ninguna banda bien definida, lo que indica que existe una fuerte atracción entre estas proteínas y el ion. Esto se comprobó con el ensayo de competencia de células completas con Fe, en donde no se observaron bacterias adheridas al cupón de corrosión al ponerse en contacto previo con el ión Fierro, Con el manganeso se unen a las proteínas 76, 70, 59 y 52 KDa. Con Níquel Se unieron las mismas proteínas que con Manganeso, además de la proteína de 45 kDa.
Como resultado de estos ensayos se pueden proponer como adhesinas a las proteínas de 76, 70,59, 55, 52 y 45 KDa ya que tienen afinidad por los tres iones Fe, Mn y Ni, además algunas de estas al ser eliminadas con proteinasa k, se inhibe también la adhesión al cupón de corrosión.

***Desulfovibrio alaskensis* E2.-** Las proteínas de membrana externa son de: 116, 72, 66, 60, 51, 40, 35 y 21 KDa (Figura 3 B). al ión Fierro se unen las proteínas de 72, 66, 40, 35 y 21, para el manganeso y níquel se notan las mismas bandas de 116, 68, 64, 57, 44, 40 y 21 en los tres casos la proteína de 66 KDa se unen con mayor intensidad,pero no se observa retardamiento. La proteinasa K eliminó las proteínas 116, 102, 72, 66, 51 y 40 KDa, y con ello se demuestra que la proteinasa K, elimina las proteínas de membrana externa con las cuales se unen las bacterias al cupón de corrosió, como se

demuestra en la cinética de inhibición de la adhesión de células completas tratadas con esta enzima en donde se muestra que se inhibió la adhesión en un cien por ciento de todas las cepas (Tabla 2). El tratamiento con la tripsina eliminó las proteínas de 116, 72, 66, 51 y 40 KDa, estas no son adhesinas pues hubo bacterias adheridas al acero SAE 1018 en la cinética de inhibición de adhesión con esta enzima.

En los carriles de Fe, Mn y Ni se muestras tres bandas que se unen más intensamente a cada uno de los iones 72, 66 y 35 KDa, estas pueden ser proteínas de adhesión (Figura 3B)

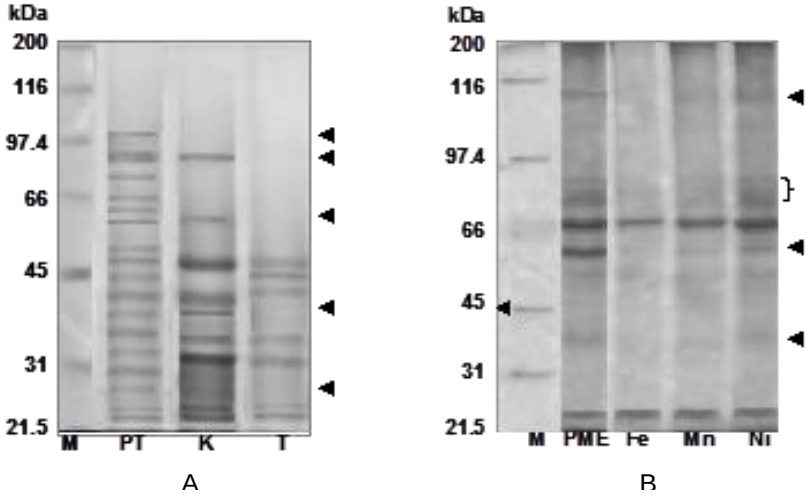


Figura 3. Figura 5. Electroforesis SDS-PAGE al 12%.

A) Tratamiento enzimático de las proteínas de membrana externa en *Desulfovibrio alaskensis* E2.
M) Standards broad range BIO-RAD; PT) proteínas totales; K) Tratamiento con proteinasa K; T) Tratamiento con Tripsina.
B) Ensayo de Ligandos de proteínas de membrana externa a iones metálicos. M) Standards broad range BIO-RAD; PME) Proteínas de membrana externa; Fe) ion fierro; Mn) ion manganeso; Ni) ion níquel

Figura 4. A) Tratamiento enzimático de las proteínas de membrana externa en *Dethiosulfovibrio peptidovorans*. M) Standards broad range BIO-RAD; PT) proteínas totales; K) Tratamiento con proteinasa K; T) Tratamiento con Tripsina; B) Ensayo de Ligandos de proteínas de membrana externa a iones metálicos. M) Standards broad range BIO-RAD; PME) Proteínas de membrana externa; Fe) ion fierro; Mn) ion manganeso; Ni) ion níquel

Dethiosulfovibrio peptidovorans.-En el tratamiento con proteinasa K se eliminó 110, 78, 46 y 25 KDa (Figura 4 A). Las células tratadas con esta enzima no se adhieren al acero al carbón SAE 1018 como se observa en la cinética de inhibición de la adhesión. La tripsina sólo eliminó las proteínas 121 y 25 KDa estas proteínas no las utiliza el microorganismo para adherirse al metal ya que en la cinética se observaron bacterias adheridas (Tabla 2).

Las proteínas de membrana externa son de: 160, 121, 110, 78, 62, 57, 48, 36, 34 y 30 KDa. En el ensayo e ligandos, al interactuar los iones del Fierro con las proteínas de la membrana externa de *Dethiosulfovibrio peptidovorans* (DTH), el perfil proteico prácticamente desaparece, lo cual indica que las proteínas sufren un retardamiento importante en su migración a través de la malla del gel debido a una fuerte unión con el metal (Figura 4B). Con ión manganeso se unen las proteínas 160, 121 y 48, hubo retardamiento debido a que las proteínas se encuentran ligadas al ion lo cual se notó también al realizar el ensayo de competencia con Mn (Tabla 1).

Con níquel se unen 160, 121, 62, 57, 48, y 34 KDa, al parecer esta unión no es lo suficientemente fuerte para inhibir la adhesión de las bacterias al acero como se pudo observar en la cinética de inhibición con ión Níquel (Tabla 1).
Posibles adhesinas son las proteínas de 160, 121 y 48 KDa, son la bandas que se notan más intensas en los ensayos de ligandos de proteínas de membrana externa a Fe, Mn y Ni.

CONCLUSIONES

Las bacterias estudiadas expresaron proteínas de unión al metal que se encuentran en la membrana externa. Se inhibió la adhesión de células completas de *Desulfovibrio alaskensis E2, Citrobacter freundII y Desthiosulfovibrio peptidovorans* al acero al carbón tipo SAE1018 al realizar ensayos de competencia con fierro, manganeso y níquel que son constituyentes del metal del cupón de corrosión. Asimismo se demostró que las proteínas de membrana externa que estos microorganismo sufrieron retardamiento en el gel de poliacrilamida cuando se pusieron en contacto con cada uno de estos iones, logrando modificar la migración de la proteína unida al ion metálico en el gel de poliacrilamida. La presencia de estos iones metálicos inhibió la adhesión de las bacterias al metal. Algunas de las proteínas de membrana externa posiblemente sean las responsables de la adhesión del microorganismo al metal, ya que al ser eliminadas con Proteinasa K y Tripsina disminuyó la adhesión bacteriana, por lo que se propone que algunas proteínas de estas proteínas son adhesinas al acero al carbón, como las proteínas de160, 121 y 48 KDa en *Dethiosulfovibrio peptidovorans* (DTH), de 72, 66 y 35 KDa para *Desulfovibrio alaskensis* E2 y de 76, 70,59, 55, 52 y 45 KDa para *Citrobacter freundII P1*.

REFERENCIAS

Alderete J.F, Lehker M.W., Arroyo R. (1995). The mechanisms and molecules involved in cytoadherence and pathogenesis of *Trichomonas vaginalis*. *J. Parasitol today*; 11: 70-74.

Brook T. D. (1987). Grupos Prokarióticos Representativos. Prentice-Hall. Cuarta edición. pp.759 –765.

Caccavo F., Patrick C.Schamberger, Kristian Keiding and Per Halkjaer Nielsen (1997). “Role of hidrophobicity in adhesion of the dissimilatory Fe (III)- reducing bacterium *Shewanella alga* to amorphous FE (III) oxide”. *Appl. Environ. Microbiol*. 63*:* 3837 – 3843.

Caccavo F. (1999). “Protein – Mediated adhesión of the dissimilatory Fe (III) – reducing bacterium *Shewanella alga*-BrY to hydrous ferric oxide”. Applied and Environmental Microbiology, 65: 5017 – 5022.

Dashper S.G., Slakeski H.N., Jackson C., Cross K.J., Brownfield L., Hamilton R., Barr I., Reynolds E. (2000). “Characterization of a novel outer membrane hemin – binding protrein of *Porphyromonas gingivalis*”. *J. Bacteriol*. 182: 6456 – 6462

Geesey G.G, Weiner R.M. (2000). “Polysaccharide-specific probes inhibit adhesión of *Hyphomonas rosenbergII* strain VP-6 to hydrophilic surfaces”. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 25: 81-85

IMP. La investigación en el Instituto Mexicano del Petróleo (2000). Ductos pp.107 107

Jayaraman, ET. Cheng, JC. Earthman and TK Wood (1997). Importance of biofilm formation for corrosion inhibition of SAE 1018 steel by axenic aerobic biofilms. *Journal of industrial Microbiology & biotechnology*. 187: 396 – 401.

Jayaraman, P. J. Hallock, R. M. Carson (1999). Inhibiting sulfate-reducing bacteria in biofilms on steel with antimicrobial peptides generate in situ. *Appl Microbiol Biotecnol*. 52 : 267 –275

Koch G.H, Brongers M.P.H, Thompson N.G., Virmani Y. P., Payer J.H. (2002). Corrosion cost and preventive strategies in United States. Material performance suppl. July 2002.NACE, p. 3-8

Noaya Ohmura, Katsuyuki Tsugita, Jun – Ichi Koizumi and Hiroshi Saiki (oct.1996). Sulfur-binding protein flagella of *Thiobacillus ferrooxidans. Journal of Bacteriology*. 5776 – 5780.

Örnek D., Jayaraman A., Syrett B., Hsu C., Wood T.K (2002). Pitting corrosion inhibition of aluminium 2024 by Bacillus biofilm secreting polyaspartate or γ - polyglutamate. *Appl Microbiol Biotechnol*. 58651 – 657

Padilla Viveros A. (1999). Tesis: Determinación de la influencia de las adhesinas de bacterias sulfato-reductoras en la biocorrosión de líneas de transporte de hidrocarburos de la industria petrolera. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología – IPN.

Rech S., Wolin C., Gunsalus R.P. "Properties of the periplasmic ModA molybdate-binding protein of *Escherichia coli* (1996). *J. Biol. Chem.* 271: 2557-25562

T.I. Ladd. And J. W. Costerton (1990). Methods for studing biofilm bacteria. *Methods in Microbiology*. Vol. 22 pp .286 – 307

Videla Héctor, Guiamet Patricia and Gómez Sandra (1998). Preventing MIC through microbial adhesion inhibition. No. 290 pp. 1 -10

W. A. Hamilton (1994). Biocorrosion: the action of sulphate - reducing bacteria. *Biochemistry of microbial degradation*. 555 – 570

QUÍMICA DE SUELOS

Obtención del grado de degradación de un suelo aguacatero por agricultura tradicional en una zona michoacana

Martínez M. Yosinia[1], Barceló Quintal Dagmar Icela[1]*, Cetina A. Víctor M.[2], García Albortante Julisa[1], Solís Correa Hugo Eduardo[1], Lopéz Chuken Ulrico Javier[3]

[1]Área de Química y Fisicoquímica Ambiental, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2] Área Forestal. Colegio de Postgraduados (COLPOS), Campus Texcoco, Estado de México.

[3]Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Nuevo León, Monterrey Nuevo León, México.

ibarceloq@gmail.com

Fecha de aceptación: 21 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Michoacán ha incrementado la conversión de bosques templados a huertos de aguacate afectando las características físicas, químicas y biológicas de los suelos, la degradación severa y pérdida de propiedades edafológicas por el manejo inadecuado de monocultivo intensivo, de subsistencia en laderas y tierras frágiles eliminación de plantas nativas, tala y quema, la deforestación, el uso excesivo de maquinaria y productos químicos, favoreciendo esto último la contaminación afectando la biodiversidad genética y pérdida de fertilidad causando vulnerabilidad de los cultivos en estos suelos. Se presenta un avance de degradación debido a malas prácticas agrícolas y uso excesivo de agroquímicos en algunos suelos que cubren una zona aguacatera, la afección de la producción de aguacate, la química y la caracterización física en la zona con agricultura convencional sin control, comparándola con uno de agricultura orgánica y otro con vegetación original utilizado como testigo. Obteniéndose para esto la concentración de metales nutrientes y contaminantes, fosfatos, nitrógeno total y orgánico y especiación de materiales húmicos en los tres suelos.

Palabras clave: aguacate, metales, nutrientes y contaminantes, fosfatos, nitrógeno, especiación de materiales húmicos en los tres suelos.

ABSTRACT

Michoacán has increased the conversion of temperate forests to avocado orchards, affecting the physical, chemical and biological characteristics of soils, severe degradation and loss of edafologícal properties by improper handling of intensive monoculture farming, subsistence on slopes and fragile lands, elimination of native plants, slash and burn, deforestation, excessive use of machinery and chemicals, this last favors the pollution affecting the genetic biodiversity and loss fertility causing the vulnerability of crops in these soils. An advance of degradation due to poor agricultural practices and overuse of agrochemicals in some soils that covering an avocado zone in is presented. La affection of avocado production, chemistry and physical characterization is presented in this in this soil with conventional farming unchecked, compared with one of organic farming and other with original vegetation used as witness. It has been obtained for this, the concentration of nutrients and pollutants metals total, phosphates, organic and total nitrogen and speciation humics material in three soils.

Key words: avocado, metals, phosphates, nitrogen, humics speciation in the three floors.

INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años el Estado de Michoacán ha mostrado un incremento en la conversión de bosques templados a huertos de aguacate, lo que ha tenido consecuencias importantes en las características físicas, químicas y biológicas del suelo (Espinoza *et al*, 2007), ya que en estos se observa degradación y pérdida de fertilidad edáfica debido a las prácticas de manejo inapropiadas (Pajares y Gallardo 2009) tales como la agricultura intensiva basada en el monocultivo, la agricultura de subsistencia que se practica en laderas o tierras frágiles, como la tumba, roza y quema, la deforestación y el uso excesivo de maquinaria, fertilizantes y agroquímicos siendo este último uno de los más importantes debido a que la mayor parte de los insumos agrícolas donde se utilizan agroquímicos, propician la contaminación de los suelos, la disminución de la biodiversidad genética y facilitan la vulnerabilidad de los cultivos. Por otro lado, se reconoce plenamente que el cultivo del aguacate se ha constituido como un detonador de crecimiento económico y generador de empleos, sobre la Franja Aguacatera Michoacana (FAM), figura 1; la cual está localizada en la sub-provincia fisiográfica tarasca, y ocupa 7,752 kilómetros cuadrados representando 12.9% de la superficie estatal, siendo una región volcánica reciente.

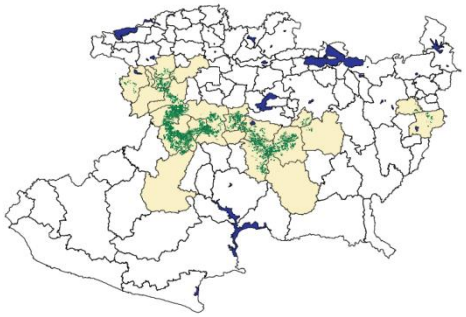


Figura 1*: Municipios productores de aguacate que conforman la franja aguacatera en Michoacán. (Se observa la franja de color verde la ubicación de la llamada franja aguacatera. Que cubre varios municipios)*

Esta región se ha dividido en 10 zonas con características agroecológicas homogéneas para facilitar su estudio (Gutiérrez *et al,* 2010), en donde la mayoría de los suelos que la integran se han clasificado según la FAO, (2009), como andosoles (Alcalá *et al*, 2001; Soil Survey Staff, 1999), presentan un horizonte A, oscuro de gran espesor, con alto contenido de materia orgánica, tienen baja densidad aparente y alta capacidad de retención de agua, por lo que ha resultado ser el suelo favorable para su desarrollo. Las consecuencias de la conversión de bosques a plantaciones de aguacate en el estado de Michoacán están poco documentadas, a pesar de la creciente necesidad de dicha información para la restauración y el diseño de las estrategias de protección encaminadas a la solución de los problemas ambientales relacionados con las dinámicas agrícolas de las plantaciones de aguacate, (Espinoza *et al* 2007). El objetivo de este trabajo es determinar la magnitud de la degradación del suelo en una de las 10 zonas de la Franja Aguacatera Michoacana (FAM) , figura 1, además de documentar algunos de los efectos que las actividades agrícolas realizadas en plantaciones de aguacate provocan sobre las propiedades físicas, químicas y biológicas del suelo; información que, posteriormente, servirá para implementar estrategias de mitigación evitando el agotamiento de los nutrientes del suelo, la erosión, la contaminación y otras manifestaciones de la degradación de recursos naturales de los que depende la agricultura. La reducción drástica de los nutrientes, materia orgánica y disminución de la actividad de los microorganismos del suelo y la biomasa vegetal son problemas muy comunes, cuando son empleados sistemas convencionales de producción (León *et al*, 2005). El uso frecuente de fertilizantes y plaguicidas sin una dosificación adecuada por los giros agrícolas contaminan y empobrecen los suelos, ya que la planta no asimila completamente la sustancia química, provocando infertilidad y

erosión, además el riego y la lluvia conduce el exceso a los cuerpos acuáticos, ocasionando contaminación. México es el centro del origen del aguacate (Persea americana Mill.). La evidencia más antigua del consumo de esta fruta data de 10,000 años A. C. El origen del aguacate tuvo lugar en las partes altas del centro y este de México, y partes altas de Guatemala.



Su producción es generadora de empleo, además de ser de importancia en el mercado internacional. El aguacate (Persea americana Mill) pertenece a la familia vegetal de las *Lauráceas*, la cual comprende poco más de 50 Géneros entre los que se encuentra *Persea*. La Familia *Lauraceae* está compuesta aproximadamente de 2200 especies. Las cuales son mayormente tropicales y subtropicales. El género está constituido por dos subgéneros, uno de ellos, Persea, contiene unas pocas especies estrechamente relacionadas entre sí, incluyendo a *P. americana*, aguacate comercial. Es considerado un producto perenne debido a que se cultiva durante todo el año. El fruto es una drupa, en forma de pera, de color verde claro a verde oscuro y de violeta a negro, cáscara rugosa con una pulpa verde amarillenta y un hueso central muy grande, (SFA, 2011). Cada árbol genera grupos de flores de manera continua, por lo que la floración es constante durante semanas e incluso meses (Chanderbali *et al.,* 2008). La raíz es muy superficial en plantas jóvenes, con desarrollo dominante de la raíz primaria hacia zonas profundas del suelo. Mientras que los arboles adultos presentan una amplia distribución de raíces tanto en sentido horizontal como vertical, esta raíz carece de pelos radicales. El aguacate se adapta a un gran intervalo de altitudes, esto dependiendo de la variedad, estos se pueden adaptar desde el nivel del mar hasta los 3000 metros de altura. Aunque el establecimiento de huertos de aguacate a una altura de más de 2400 msnm se considera fuera del intervalo óptimo. La temperatura para el cultivo del aguacate, oscila de los 17 a 24 °C, siendo la temperatura de 20°C, es la óptima para desarrollo (SFA, 2011). El aguacate requiere regímenes pluviales de 1,000 a 2,000 milímetros de lluvia. Además, durante la época productiva, el riego localizado prolonga el periodo productivo, incrementando los rendimientos en alrededor del 30% y mejorando las cualidades organolépticas de los frutos. Los suelos donde se desarrolla el aguacate generalmente son suelos jóvenes, los más recomendado son los de textura ligera y profundos bien drenados con un pH neutro o ligeramente ácidos de 5.5 a 7. También, se pueden cultivar en suelos arcillosos o franco arcillosos, siempre que exista un buen drenaje. El exceso de humedad es un medio que provoca enfermedades de la raíz, fisiológicas y fúngicas (SFA, 2011). El terreno destinado al cultivo debe contar con buena protección natural contra el viento, porque este puede producir daños como: rotura de ramas, raíz y caída del fruto, especialmente cuando están pequeños, además, el viento reduce la humedad, las flores se deshidratan e interfiere con la polinización. La distancia de siembra entre las plantas está determinado en función de factores como: variedad de aguacate, tipo de suelo, topografía y condiciones meteorológicas. En general, los árboles son plantados con una distancia entre ellos que va desde los 7 metros hasta los 12 metros de distancia entre sí, de esta manera se obtiene en una hectárea destinada a la plantación del aguacate, de 115 a 180 árboles. En arboles injertados, la primera cosecha de la fruta se realiza al quinto año de vida del árbol, obteniendo por lo regular alrededor de 50 frutos

en ese ciclo. Durante los siguientes años, alcanza 150 frutos en el sexto año (ciclo), 300 frutos al séptimo, llegando a 800 en el ciclo del octavo año.

Manejo convencional, orgánico e integrado y suelo

Las plantaciones de aguacate manejadas convencionalmente condicionan su producción a receptoras de substancias químicas, rompiendo el balance bio-dinámico que existe entre las poblaciones de plagas de insectos y predadores naturales, favoreciendo a los primeros (Simón, 2013). Dentro del manejo convencional, se encuentran actividades como: la propagación, mediante el uso de injertos sobre patrones criollos preferentemente de la raza mexicana, el método de injertación es el usado, desafortunadamente no existen a la fecha normas para el establecimiento y funcionamiento de viveros, por lo que la cantidad, sanidad, calidad y características genéticas de los árboles que se producen es variable. Debido a las condiciones climatológicas de las zonas aguacateras, los productores se ven obligados a llevar a cabo el control de malezas durante la época de lluvias por el acelerado crecimiento que éstas presentan; predominando el uso de herbicidas como: Simazine y Paraquat, Glifosato, 2,4,D. etc. En cuanto a la fertilización, los productores comúnmente usan formulaciones comerciales que incluyen nitrógeno, fósforo y potasio, con combinaciones muy variables, de acuerdo al criterio de cada productor. Afortunadamente para los productores, la calidad del agua en la mayoría de las zonas productoras es buena, libre de sales y minerales que dañen el cultivo, aunque a últimas fechas el agua es un factor limitante en todas las áreas y empieza a volverse insuficiente. un 80% de la superficie productora de aguacate se desarrolla bajo riego, donde predominan los sistemas de goteo y micro-aspersión, además del riego por inundación en lugares donde el agua es abundante. Existen diversas plagas y enfermedades que atacan al aguacate, entre las que se encuentran: *Conotrachelus persea*, *C. aguacatae*, *Helipus lauri*, *Copiaros aguacatae* y *Stenoma catenifer*; en cuanto a enfermedades del fruto, se encuentran *Antracnosis* (*Colletotricum*), pudriciones del fruto por *Phy-tophthora sp*. y roña *Sphaceloma persea*; en lo que se refiere a plagas que dañan los frutos, se tienen trips (*Heliothrips sp*. y *Scirtothrips sp*.), arañas (*Oligonychus spp*.) y larvas de lepidóptero como *Amorbia* y *Grassilaria*. Actualmente lo más utilizado son productos químicos para su control. El manejo orgánico integrado es una alternativa con futuro, ya que los altos niveles de contaminación en el entorno natural por el abuso de agroquímicos, inducen a pensar en esquemas de producción de los alimentos con el mismo riesgo de que estos contengan elementos nocivos para la salud humana, el manejo de suelos orgánicos es un sistema de producción que evita el uso de plaguicidas, fertilizantes químicos y cualquier otro producto de origen sintético, se apoya en prácticas como la rotación de cultivos, utilización de residuos de cosecha, estiércol de animales, desechos orgánicos, abonos verdes, compostas, control biológico, etc. Esto permitiría el devolver a las tierras de cultivo el humus que garantiza su fertilidad (Gallardo 1980), ya que la falta de éste va en deterioro de la estructura edáfica, no creándose el complejo adsorbente arcillo-húmico, que tiene entre otros, el papel de facilitar los elementos nutritivos a las plantas debido a los fenómenos de intercambio iónico. El uso excesivo de fertilizantes químicos, están cambiando los ciclos biogeoquímicos de las plantas, afectando de forma directa tanto el desarrollo de las plantas como las condiciones del suelo, ya que modifica los tiempos de degradación del material orgánico. Los herbicidas son los que más afectan a los suelos, ya que en muchas ocasiones se depositan directamente sobre ellos contaminándolos y pueden permanecer afectados por largo tiempo, durante el cual son incapaces de soportar cualquier tipo de vegetación. un aspecto muy común en la zona, es el monocultivo con plantaciones manejadas intensamente y de gran extensión con árboles u otro tipo de plantas de una sola especie, con el fin de aumentar la eficiencia y la producción, añadiendo a la vez grandes cantidades de fertilizantes y plaguicidas. La uniformidad de los monocultivos destruye la renovabilidad del sistema ecológico total, además agota las tierras y multiplica algunas plagas, pues éstas pueden contar siempre con el tipo de alimento al que están adaptadas. De igual manera los monocultivos generan una nueva vulnerabilidad ecológica, porque reducen la diversidad genética y desestabilizan los sistemas edafológicos e hidrológicos, volviéndolos económicamente inviables (Granda, 2006).

METODOLOGÍA

Muestreo de suelos

El muestreo fue en nueve municipios del Estado de Michoacán pertenecientes a la franja aguacatera, identificando huertos de aguacate con manejo orgánico, huertos de aguacate con manejo convencional y áreas con vegetación forestal, predominando los bosques de coníferas. Los sitios de muestreo se encuentran en la tabla 1.

***Tabla 1**. Sitios de muestreo y sus características*

Sitio	Ubicación en Coordenadas Geográficas	Altitud promedio en metros, snm	Extensión Territorial en Km^2
Ario de Rosales	19º 12' latitud norte y 101º 40' longitud oeste	1,910	694.60
Los Reyes	19° 35' latitud norte 102° 28' longitud oeste	1,300	480.09
Ziracuaretiro	19° 26' latitud norte y 101° 55' longitud oeste	1,380	159.60
Uruapan	19° 25' latitud norte y 102° 03' longitud oeste	1,620	954.17
Tingüindín	19° 44' latitud norte y 102° 29' longitud oeste	1,700	174.24
Tocumbo	19º.42’ latitud norte y 102° 32’ longitud oeste	1,600	506.85
Tancitaro	19° 09' latitud norte y 102° 11' de longitud oeste	900 a los 3 800	717.65
Periban	19° 31' latitud norte y 102° 25' longitud oeste	1,640	331.87
Nuevo Parangaricutiro	19° 25' latitud norte y 19° 25' longitud oeste	1,880	234.31

En cada municipio se obtuvieron muestras de suelo (0 a 40 cm de profundidad) en los siguientes sistemas de uso de la tierra que fungieron como tratamientos:

Áreas con vegetación forestal. (TRATAMIENTO1, T1)
Huertos de aguacate con manejo convencional. (TRATAMIENTO 2, T2)
Huertos de aguacate con manejo orgánico. (TRATAMIENTO 3, T3)

Diseño del muestreo, conservación de las muestras, Caracterizacion física (color) del suelo y granulometría por tamizado

El diseño de muestreo consistió en el trazó una malla imaginaria sobre los municipios a muestrear para que de manera sistemática se lograran ubicar las unidades muestréales en un patrón regular en toda la zona de estudio, determinado así las áreas aproximadas del muestreo. Se envasaron todas las muestras en bolsas de papel especial para suelos, que permiten la aireación y conservan sus propiedades en estado natural. Una vez realizadas las estratificaciones adecuadas en el área de estudio, se obtuvieron un total de 208 sub-muestras para las huertas de aguacate con manejo de 102 para las áreas T1, 63 muestras T2, 208 para T3, Las sub-muestras de cada tratamiento se, colocaron en el suelo y se mezclaron por municipio en forma independiente, dando como resultado 9 sub-muestras para cada tratamiento. Finalmente se mezclaron las sub-muestras de los nueve municipios en cada tratamiento, obteniendo la muestra compuesta para la zona de estudio por tratamiento y con tres repeticiones cada una.

La determinación del color del suelo se realizó *in situ*, bajo condiciones uniformes y de humedad, los colores se determinaron sin la incidencia directa de los rayos solares y mediante la comparación de un agregado (ped) recientemente quebrado, usando las notaciones para matiz, valor y croma como se da en la Carta o Tabla de Colores de Suelo Munsell (Munsell, 1975), ver figura 2



***Figura 2**. (a) Tabla de colores de Munsell. (b) Determinación del color in situ en un agregado fresco*

El establecer el tamaño y/o la granulometría *de* las partículas que componen un suelo, proporciona información complementaria sobre la morfología, la topografía de este y permite obtener una correlación, entre el tamaño de partícula, la movilidad y la disponibilidad de los nutrientes, metales y contaminantes en el suelo. Para conocer el tamaño de partícula de la muestra de suelo de los diferentes tratamientos, primero se secó a 70°C por 24 horas. Una vez seco cada muestra de suelo, se trituró en un mortero de ágata, se pesaron 100g de cada uno, tamizándose a través de mallas Tyler de: -8+16, -16+18, -18+ 30, -48+65 y -65+100, utilizando el tamaño de malla -100 (0.0126 cm en promedio de tamaño de partícula) por haber sido el más abundante.

Determinación de humedad, densidad aparente del suelo (DAP) y textura del suelo, (Bouyoucos)

La determinación de la humedad de los tratamientos (T1, T2 y T3) se realizó por gravimetría. La densidad aparente del suelo (de volumen peso por unidad de volumen de suelo seco a 105°C). Este volumen incluye tanto sólidos como poros, por lo que la densidad aparente indica la porosidad total del suelo, además la densidad aparente del suelo sirve para conocer las capas endurecidas del suelo, presencias de amorfos en andosoles o suelos volcánicos, grado de intemperización y cálculo del peso de una capa del suelo (Álvarez y Salazar 2006). Para la determinación de la DAP del suelo, este se secó en la estufa a una temperatura de 105°C por un periodo de 24 horas, en una probeta de 250 ml se puso la muestra de suelo, hasta la marca de 55 ml. Se acomodó el suelo en la probeta dando 35 golpes sobre una superficie suave y blanda, apretando firmemente la probeta con la otra mano, se anotó el volumen total del suelo después de los golpes. Posteriormente se pesó el suelo. La textura se realizó por el método de Bouyoucos, para determinar la proporción relativa de las partículas primarias del suelo: arena, limo y arcilla, la determinación de la textura del suelo es una propiedad que resulta importante en el estudio de la morfología, la génesis y la clasificación de los suelos.

Determinación del pH, conductividad eléctrica, potencial redox, de materia orgánica (MO, Carbono orgánico total (CO), nitrógeno y fósforo

La determinación del pH en los diferentes tratamientos (T1, T2 y T3) se realizó por el método electrométrico, NOM-021-RECNAT-2000, se midió potenciométricamente en la suspensión sobrenadante de una mezcla de relación suelo: agua 1:2 en un potenciómetro Hannah instruments HI 98150. La conductividad eléctrica es uno de los índices más difundidos para evaluar la concentración salina del suelo y el potencial redox determina el estado de aireación del suelo y la disponibilidad de algunos nutrientes (FAO, 2009). La determinación de estos parámetros se realizó con el potenciómetro Hannah instruments HI 98150 y el vernier LabQuest de acuerdo al siguiente procedimiento. Se pesaron

10 g de la muestra y se agregaron 20 ml de agua deionizada, se agitó durante 10 min y se dejó reposar durante media hora. Posteriormente se midió la conductividad y potencial redox. Se determinó el % de materia orgánica de los tres tipos de suelos por el método de Walkley y Black, en el cual la MO del suelo se oxidó con $K_2Cr_2O_7$ y H_2SO_4. y el exceso de $K_2Cr_2O_7$ sin reducir se determinado por valoración con $FeSO_4$. El carbono orgánico total del suelo se midió en un equipo TOC MULTI N/C 3000 Analitik Jena, acoplado a un horno de combustión para realizar las mediciones en muestras sólidas. Para la determinación de nitrógeno de los diferentes tratamientos se utilizó el método Kjeldahl. La determinación del fósforo se realizó por espectrofotometría UV-Visible en un espectrofotómetro UV Shimadzu, modelo UV-160 para las lecturas de absorbancia de las muestras, se siguió la técnica de la formación del complejo con vanadato de amonio de color amarillo a una absorbancia máxima de 375.4 nm, se construyó, una curva de calibración previa, se determinó el nitrógeno para cada muestra previamente digerida por microondas en un equipo MAR5 de CEM.

RESULTADOS

Schulze *et al.* (1993) indica que el color del suelo se relaciona con los componentes sólidos de este. Considerando la tabla de colores de Munsell (2009), en los suelos de la región de estudio respecto a color para el suelo T1 y el suelo T3 se obtuvo como: Valor > 2 (húmedo) o croma > 2 (húmedo) → Horizonte fúlvico; mientras que para el suelo T2 se identificó un Croma ≤ 3 (húmedo) y valor ≤ 3 (húmedo) y ≤ 5 (seco) → Horizontes móllico y úmbrico.

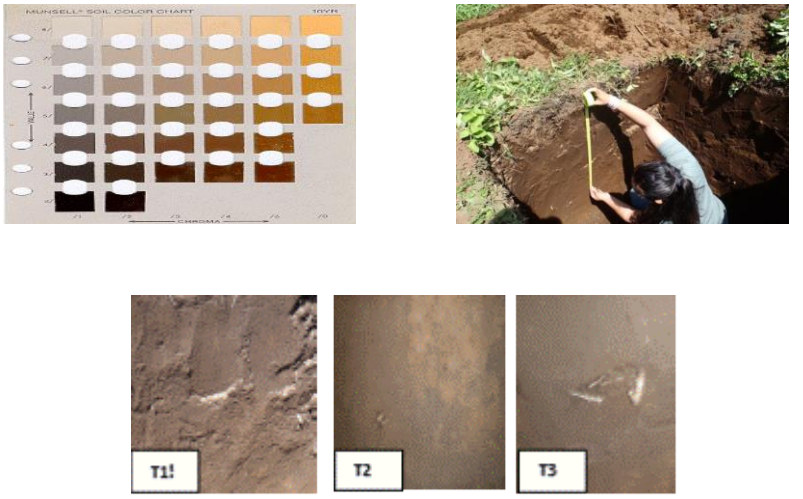
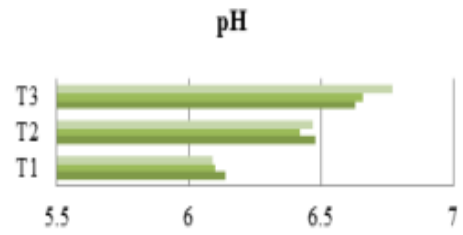


Figura 4. *Colores del suelo en los diferentes sistemas de manejo agrícola en huertos de aguacate*

En el suelo T2 se pudieron observar partículas moteadas, manchas de diferentes colores y sombras de color intercalado con el color dominante del suelo (figura 6.1). Lo que señala que el suelo con manejo convencional (T2), fue sujeto a condiciones de alternancia entre mojado (reducción) y secado (oxidación). Respecto a la textura cada suelo resultó con la clasificación según el tríangulo de texturas como se indica en la tabla 2 y tanto el pH como la conductividad en la tabla 3. Los valores de pH indican que en general los tres suelos presentaron tendencia ácida. El más ácido se ubica en las zonas que aún presentan cubierta forestal, esto indica que presentan menos hidrólisis, es decir captan menos protones de la humedad, pueden estar conteniendo más fulvatos y humeatos que huminas. Con los resultados obtenidos, puede apreciarse que los suelos T2 se ven más afectados por los fertilizantes que se agregan constantemente y de forma desmedida, donde afectan más la perdida de las fracciones húmicas en general, ya que pudiera haber algo de pérdida por arrastre también de las huminas, lo que

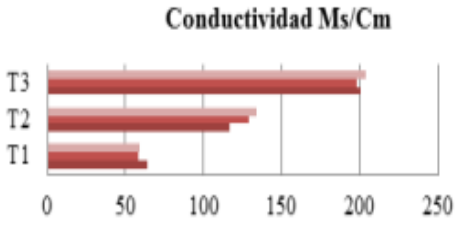
se refleja en el pH. Al comparar el suelo T1 (forestal) con el T2 (convencional), los valores de conductividad del T2 indican una tendencia esperada, ya que se sabe que cuando se aplican fertilizantes químicos, por lo general se agregan más de lo necesario, y se presentan reacciones de diferente tipo, por ejemplo las arcillas y su formación de complejos con el fósforo, la difícil asimilación de algunos metales por la planta, ya que esta toma lo necesario para realizar sus funciones fisiológicas. Estas reacciones mencionadas provocan con facilidad que la conductividad se eleve.

Tabla 2. *Clasificación de cada suelo.*



	T1	T2	T3
R3	6.09	6.47	6.77
R2	6.1	6.42	6.66
R1	6.14	6.48	6.63

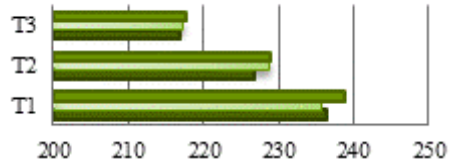
Tabla 3. *Resultados en cada suelo del pH y la Conductividad*



	T1	T2	T3
R3	59	134	204
R2	58	129	198
R1	64	117	201

En la tabla 4 se representa la variación del potencial redox en cada suelo, donde el suelo forestal (T1) presentó el mayor valor del potencial redox lo que significa que mayor oxigenación en el mismo. El suelo orgánico presentó el menor potencial redox con menor oxigenación, sin embargo los tres presentaron potenciales positivos, que significa una oxigenación creado por las lombrices presentes que permiten en sus excavaciones esta oxigenación. Los valores de CIC de acuerdo a la clasificación de tabla 5, se encontró en el intervalo de medio y alto presentándose valores similares para los tres tratamientos. Este comportamiento es debido al contenido de arcilla, ya que en combinación con los coloides orgánicos presentes, la CIC se incrementó

Tabla 4. *Valores del potencial redox en mV en los tres suelos*



	T1	T2	T3
R3	238.7	228.8	217.8
R2	235.7	228.9	217.3
R1	236.4	226.9	216.9

Tabla 5*. Valores del CIC*

Tratamiento	CIC Cmol (+) Kg-1	Clasificación
T1 Forestal	29	ALTA
T2 Convencional	24	MEDIA
T3 Orgánico	25	ALTA

El menor valor para la conductividad se obtuvo en el T2 (manejo del suelo convencional), y el mayor se obtuvo con el T1 (suelo forestal). Por otro lado si se toma en cuenta la consideración de Moreno, (1979), respecto al nitrógeno, tabla 6, se puede decir que el aguacate consume mucho nitrógeno, así:

- T1 (Forestal): se determinó que su contenido en % de nitrógeno orgánico (NO) fue de 0.0304, ver tabla 7 y si se considera la tabla 6, resultó un suelo extremadamente pobre en nitrógeno.
- T2 (Convencional): su valor en % de nitrógeno orgánico fue de 0.0588, considerado pobre, debido al uso (NO) de fertilizantes nitrogenados.
- T3 (Orgánico): tuvo un valor en % de NO de 0.1058, suelo medio, en el cual se ha utilizado nitrógeno que proviene de la composta, donde esta a su vez contiene una cantidad de excreta de ganado.

Tabla 6. *Relación de la calidad de un suelo en función de su contenido en nitrógeno*

Categoría	Valor (%) de nitrógeno en suelo
Extremadamente pobre	< 0.032
Pobre	0.032 - 0.063
Medianamente pobre	0.064 - 0.095
Medio	0.096 - 0.126
Medianamente rico	0.127 - 0.158
Rico	0.159 - 0.221
Extremadamente rico	> 0.221

En la tabla 7 se presentan los valores de nitrógeno determinado en cada suelo, a su vez la cantidad de carbono medido como carbono orgánico (CO) se puede observar que:

- T1 (Forestal) presentó un % de CO de 5.3, lo cual indica una escasez de material húmico,

T2 (Convencional) presentó un ligero valor más alto que el anterior sin embargo se observa que por su explotación agrícola la presencia de material húmico también fue escaso.

- T3 (Orgánico), este presentó alto valor de CO, esto es justificable por el uso del *compost* que proviene del material composteado.

Tabla 7. *Resultados en los tres suelos de la región aguacatera de Michoacán*

Suelos	*%C*	*%N*	*C/N*
T1	**5.3**	**0.0304**	**174.457**
T2	**5.6**	**0.0588**	**95.238**
T3	**15.5**	**0.1058**	**146.447**

Pasando a la relación C/N, que normalmente se maneja en los trabajos de suelo en la misma tabla 7, se dan los diferentes valores, así:

- En T 1(Forestal), se obtuvo una relación de 174.457 que es un valor aceptable a pesar de su pobreza en nitrógeno.
- En T2 (Convencional), el valor obtenido fue de 95.238, que indica que aún el suelo puede ser explotado un poco más pero pudiera estar en riesgo de ser empobrecido de seguirse usando cada vez más fertilizantes.
- En T3 (Orgánico), el valor que se determinó fue el más alto ya que su contenido en (CO) y (N), lo cual demuestra que la calidad es buena, pero es recomendable cuanto tiempo soportaría la explotación aguacatera y cada cuando se agregaría el material proveniente de un composteo.

En cuanto al fósforo, los resultados para los tres suelos indicaron que en general, si se consideran los valores de la tabla 8 de la clasificación de Olsen, los tres suelos resultaron pobres en P; el contenido de fosforo en el T1 tuvo un comportamiento similar al del T3 significativa por los sistemas de manejo

agrícola. Cada suelo tuvo un nivel de fósforo asimilable menor a 5.5 mg/kg y su contenido de P asimilable está influenciado por las condiciones climáticas y el cultivo.

Tabla 8. *Clasificación de fósforo asimilable Olsen et al., 1954*

Fósforo asimilable mg/Kg	Calidad
0-6	Muy bajo
6-12	Bajo
12-18	Normal
18-30	Alto
>30	Muy alto

CONCLUSIONES

Los suelos del área de estudio en la zona aguacatera se encuentran con principios de degradación, los suelos con manejo agrícola presentaron características químicas, físicas y biológicas menos aceptables que el suelo T1, sin embargo estas características aun tienden a amortiguar las pérdidas de suelo y nutrientes. Las prácticas de manejo orgánico utilizadas en la región no han mejorado la calidad del suelo ya que los parámetros estudiados indican que existe poca variabilidad entre este y el manejo convencional. El suelo Tl, el T2 y el T3 presentaron deficiencias de nitrógeno, que van de medio a deficiente de este nutriente. Respecto a la relación C/N los suelosn T1 y T3 resultaron de mejor calidad al contener un material húmico mayor. Se determina que la pérdida en la calidad del suelo está relacionado con la pérdida de la vegetación original (bosques, áreas forestales), lo cual tiene como efecto directo más importante la pérdida de materia orgánica. Las prácticas agrícolas como cambio de uso del suelo, aplicación de fertilizantes y plaguicidas, así como el uso de maquinaria agrícola, afectan directamente al suelo en factores como salinización, disminución en la protección del mismo, baja asimilación de nutrientes y pérdida de estructura.

REFERENCIAS

Alcalá J, M., Ortiz C.A., Gutiérrez, M. del C. (2001). Clasificación de los suelos de la meseta tarasca, Michoacán, Terra volumen 19 núm. 3.

Chanderbali, A. S., Albert, V. A., Ashworth, V. E.T.M.,M. T. Clegg, Litz R. E., D.E. Soltis, y Soltis P. S. (2008) . Persea americana (avocado): bringing ancient flowers to fruit in the genomics era. BioEssays 30: 386–396.

Espinoza, F. H. R., Labrador, P. M., la Paz, O. C., Salgado, S. Z., y Larios, L. F. (2007). Efectos de los sistemas de manejo en el estado físico de un suelo arenoso (Yermosol Háplico) de una Zona Árida de Baja california Sur, México. Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias, 16: 74-76.

FAO. (2009). Guía para la descripción de suelos. Proyecto FAO-SWALIM, Nairobi, Kenya,Universidad Mayor de San Simón, Bolivia.

Gallardo, J.F. (1980). El Humus. *Revista: Investigación y ciencia.* 46: 8-16.

Gómez, A. (2000). Agricultura orgánica: Una alternativa posible. Domínguez, A. y RG Prieto (coordinadores)"Perfil Ambiental del Uruguay". NORDAN. Montevideo, Uruguay, 14-30.

Gutiérrez, M.; Lara, M.B.N.; Guillen, H.; Chavez A. T. (2010), Agroecología de la franja aguacatera en Michoacán, México, INTERCIENCIA, 35 (9).

León, G de J.; Hernández, C.; Peñ, F.; Riverol, M.; Bernal Y. (2005). Efectos de los sistemas de manejo sobre el estado físico de un suelo pardo grisáceo (Inseptisol) del Escambray, Centro Agrícola, 32 (1).

Moreno, D. (1978) Clasificación de pH del suelo, contenido de sales y nutrimentos asimilables. INIA, SARH. México, D.F. 22 p.

Olsen, S. R.; C. V., Cole; Watanabe, F. S.; Dean, L. A. (1954). Estimation of available phospurus in soil by extraction with sodium bicarbonate. Department of Agriculture. Circular 939. U.S. Washington, D. C.

Schulze D.G. (1993). Signficance of organic matter in determining soil colors. Soil Color. Special publication (31). Soil Sciencia Society of America Pp 71-90. Madison, WI. USA
.
SFA (2011). Monografia del aguacate. SAGARPA

Simón Zamora J.I. (2013) Análisis Comparativo de Minerales en Aguacate Orgánico (var. Hass) y Ag. Convencional GAIA, SA de CV.

Medición de As, Cu, Fe, Pb y Zn en suelos y sedimentos en zonas mineras contaminadas

Barceló Quintal Dagmar Icela [1], Vega Paz Araceli[1], García Albortante Julisa[1], Hernández Moreno Adolfo[1], Rodríguez Rosales Miriam G.[2], Manrique Hernández Emilio J.[2]

[1]Área de Química y Fisicoquímica Ambiental, Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.
[2]Laboratorio de Análisis de Aguas, Ingeniería en Sistemas Ambientales, ENCB del IPN. Avenida Luis Enrico Erro s/n Unidad profesional "Adolfo López Mateos", Zacatenco, Deleg. Gustavo A. Madero, México, D.F., CP 07738.

ibarceloq@gmail.com

Fecha de aceptación: 21 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

México se encuentra entre los países con mayor producción minera, la mayoría de las zonas mineras están en el norte el país. Se determinaron As, Cu, Pb, Fe y Zn en los suelos y sedimentos de un río contaminado con el material de los procesos mineros. Se utilizaron normas y criterios para interpretar si cada metal rebasaba el nivel. Los criterios de EPA y de Bowen se usaron para para As y Pb para suelo, no se halló para sedimentos. En el caso del As, rebasó el criterio de Bowen. Para el Pb se consideró para concentración en suelos urbanos y rurales; usando estos criterios, dos sitios están en riesgo y uno en el límite. También se utilizaron una Norma Francesa, dos criterios Canadienses y la EPA, para Pb, Cu y Zn, con EPA los valores estuvieron por arriba del criterio, para Cu los sitio M13 y M28 con EPA están en riesgo, no rebasaron los demás y para Zn no se rebasó ningún criterio, ni la norma Francesa.

Palabras clave: suelos, sedimentos, arsénico, metales, zona minera.

ABSTRACT

México is among the countries with the highest mining production, most of the mining areas are in the North Country. Were determined: As, Cu, Pb, Fe and Zn in soils and sediments from a river polluted with material of mining processes. EPA and Bowen criteria were used for As and Pb, but only for urban and rural soils, not found sediment. Arsenic in the case of the criterion of Bowen it was exceeded. For the Pb concentration was considered for urban and rural soils; using these criteria two sites are at risk and one in the limit. Standard one French, two Canadians and EPA criteria for Pb, Cu and Zn, Pb where used. EPA indicates that the values are above the criterion value for P exceeded. Cu are at risk in sites M13 and M28. For Zn nowhere exceeded the criteria, or the French Standard.

Key words: soils, sediments, arsenic, metals, mining area.

INTRODUCCIÓN

La Minería en México constituye una de las actividades con mayor tradición, practicada desde la época prehispánica, es reconocida en la historia como un factor de avance y desarrollo económico para el país. En sus inicios la minería tuvo mayor auge en estados como Guanajuato (Industria Minera, 2014), Secretaría de economía), donde en el siglo XVIII se descubrieron minas de plata en la ciudad, convirtiéndose en uno de los principales productores. La plata de la mina de la Valenciana ayudó a mantener al Imperio Español y sus colonias. En Pachuca fue en 1555 cuando por influencia inglesa en esta región del estado de Hidalgo comenzó su desarrollo minero, dejando no sólo técnicas en el extracto de minerales, sino también distintas influencias culturales, en Zacatecas a diferencia de otras ciudades mineras, no se dio el asentamiento europeo, sino fueron tribus indígenas quienes iniciaron con la extracción de algunos minerales y piedras preciosas. En Monclova la historia de México se encuentra relacionada estrechamente con la minería, fue la actividad principal desde la colonia, con la fundación en 1577 de las Minas de la Trinidad lo que ahora es la ciudad de Monclova en Coahuila. Otra región fue San Luis Potosí donde la migración española surge en 1592, lugar donde descubren plata. En la parte de Sonora hubo una delimitación de territorio, debido a la presencia de los apaches, quienes no permitían que se acercaran a sus territorios, por lo que solo la exploración de dos terceras partes del territorio sonorense se realizó. Este auge permitió la acumulación de capitales que beneficiaron a la región norte de México. Sin embargo el lado negativo surgió al paso de los años, con inversiones extranjeras, norteamericanas principalmente, quienes si tenían las condiciones para sacarlas adelante debido a las nuevas ideologías y sistemas que implementaron. El crecimiento poblacional provocó a su vez un crecimiento comercial y económico, por lo que el gobierno estableció un sistema capitalista, lo que ocasionó que los dueños de las minas fueran los grandes empresarios, que mantuvieron y mejoraron tecnológicamente sus minas. (Gil, 2001).

En la actualidad México forma parte de la lista de los países con mayor producción minera en el mundo, durante 1989-1994 la industria minera proporcionó el 1% del empleo nacional. En Sonora, Cananea, mina propiedad del Grupo México, en el municipio de Cananea (Secretaría de Economía, Servicio Geológico Mexicano, 2013). Esta mina principalmente de cobre. Por otro lado la Caridad es también es otra delas minas importantes en México, ya que se pueden obtener varios minerales a partir de ella: cobre (120 mil toneladas al año), molibdeno (19,500 toneladas al año), oro y plata. Se ubica en el municipio de Nacozari, a unos 200 km de la ciudad de Hermosillo, en el estado de Sonora, se encuentra en un yacimiento de tipo pórfido cuprífero (Seedorff *et al*, 2005). Las reservas al año 2009 eran 2,300 millones de toneladas de mineral con 0.38% de cobre y 0.03% de molibdeno. Piedras Verdes, se encuentra al sur de Sonora, utiliza minado a cielo abierto, lixiviación de óxidos de cobre y calcopirita, extracción por disolventes y electro obtención. En el estado de Zacatecas se tienen un total de 2537 concesiones mineras. Las regiones mineras principales del estado de Zacatecas son: San Julián, productor de oro, plata zinc y cobre. Desde tiempos de la colonia, el estado de Chihuahua ha sido relevante por su producción de minerales metálicos. Durante su historia minera se han explotado yacimientos importantes como los de Santa Bárbara, Parral, Santa Eulalia, San Francisco del Oro, entre otras; actualmente se tienen 23 zonas de asignación minera, protegidas por el Servicio Geológico Mexicano y amparan una superficie de 4 819,930.95 has. Las tres principales regiones mineras de Chihuahua son: Juárez productor de oro, plata, plomo, zinc y cobre. Por lo anterior, es muy importante contar con una confiable infraestructura geológico-minera, geoquímica y geofísica, como la que actualmente está realizando el Servicio Geológico Mexicano para apoyar a las empresas del sector privado en el desarrollo de sus actividades de exploración. Durante el año 2000, el Servicio Geológico Mexicano terminó con el cubrimiento de geofísica del aérea de toda la superficie del Estado, y durante el año de 2001, se concluyó con el cubrimiento geológico-minero y geoquímico de toda la entidad a escala 1:250,000, razón por la que durante el periodo del 2002 al 2013 se ha continuado con el desarrollo de la cartografía geológico-minera escala 1:50,000, geofísica de alta resolución y radiometría de algunas áreas en el Estado.

La minería es una de las industrias que mayor impacto ambiental produce, ya que durante todo el procesamiento del material extraído, existen múltiples factores de riesgo de contaminación al ambiente (Tumialán de la C., 2003). Debido a que la extracción de minerales y posterior tratamiento para su comercialización es un proceso muy complejo, los niveles de contaminación producidos son muy elevados. El grado de contaminación también depende del tipo de extracción que se realice, ya sea subterránea o a cielo abierto y del mineral a extraer. La contaminación producida por la extracción subterránea es la que más perjudica al ambiente. La contaminación se puede dar de diversas formas, tanto agua, suelo, disminución de la biodiversidad o malas condiciones de salud para los trabajadores, entre otras. Por una parte debido a la excavación de grandes rocas subterráneas con reactivos que son expuestas al aire o al agua y que producen grandes cantidades de ácido sulfúrico, causando acidez en el agua, lo cual favorece el crecimiento de ciertas bacterias acidófilas, contaminando más el agua. Por otra parte los lixiviados pueden infiltrarse a las capas profundas de la tierra provocando contaminación de los mantos acuíferos por la presencia de los metales pesados provenientes de las rocas. Otro tipo de contaminación surge por el desecho de los productos químicos utilizados en la separación de los metales de interés. Dichos desechos suelen ser vertidos directamente a los ríos, lagos o lagunas, lo cual es una intensa contaminación que acaba con la biodiversidad de la zona afectada. En cuanto a residuos sólidos, se producen en gran cantidad en todas las minas. En el tipo de minería a cielo abierto, el daño al medio ambiente es debido a la deforestación por abarcar grandes extensiones de terreno, así como la desertificación de zonas aledañas por las corrientes de viento. Finalmente el riesgo a la salud de los trabajadores es elevado, pues si no se tienen las condiciones de protección adecuadas, pueden ocurrir accidentes de intoxicación o derrumbes que afectan la integridad de los trabajadores. Estos factores de riesgo son solo durante el proceso de producción, sumándole el de distribución y venta.

Los pórfidos cupríferos (PC) representan la principal fuente de cobre del mundo, se denomina pórfido cuprífero o pórfido de cobre y molibdeno a un tipo de mineralización de origen magmático e hidrotermal (Ochoa-Landín *et al.*, 2011; Tumialán-De la Cruz P.H., 2003). Los pórfidos cupríferos constituyen la principal fuente de extracción tanto de cobre como de molibdeno. Se pueden subdividir en dos grupos: los yacimientos donde domina el molibdeno y aquellos donde domina el cobre, también conocidos como Mo-(Cu) y Cu-(Mo), respectivamente. El nombre pórfido refiere a su típica pero no necesaria asociación a rocas de textura porfirítica, especifícamente de grandes feldespatos en una matriz final (Ochoa-Landín, *et al*. 2011). En la clasificación de Seedorff y Pirajno (2009) los pórfidos cupríferos son uno de cinco tipos de pórfidos siendo los otros pórfido de molibdeno, pórfido de oro, pórfido de tungsteno y pórfido de estaño. En México, solo tres depósitos de este tipo se encuentran en producción de los cuales solo dos (Cananea y la Caridad) son de clase mundial. En la referencia, Industria de Minería (2014) los valores obtenidos de los diferentes metales y arsénico en los sedimentos en lechos de los diferentes sitios muestreados, se presentan nuevos datos sobre la evolución del depósito la Caridad, aportando un mayor conocimiento en pórfidos cupríferos (PC) que ayuden en el desarrollo en programas de exploración en México. Uno de los elementos importantes en la cuanto a las contaminación en las zonas ya explicadas es el As, además del Cu, Pb, Zn. El As se encuentra en forma geogénica principalmente en el agua en algunos estados de la República Mexicana como: el estado de Chihuahua, se encuentran muchos municipios mineros, en Coahuila y Durango. El arsénico en forma natural proviene de las rocas ígneas, las cuales provienen de la actividad volcánica, donde se presenta por ejemplo en la minería como en Sonora, Zacatecas y Guanajuato, también entra al ambiente antropogénicamente en herbicidas, para la conservación de la madera. Se puede presentar en en varios estados de oxidación como –III, 0, III y V formando compuestos inorgánicos y orgánicos en un amplio intervalo de concentraciones en aire, agua, suelos sedimentos, vegetales y animales. Presenta compuestos químicos como: el arsénico (V), se presenta en compuestos inorgánicos como Arseniato y otras formas inorgánicas de As (V), en formas orgánicas metiladas. En el caso de estado de oxidación III, se presenta en formas metiladas, como el ácido dimetilarsenioso y otras formas

orgánicas de As(III), también como oxido de trimetilarsina), etc. La presencia del As en el agua potable puede ser el resultado de la disolución del mineral presente en cuencas hidrográficas cercanas a zonas sismicas y naturalmente en el suelo por donde fluye el agua antes de su captación para uso humano; o bien, por vía antrópica por contaminación industrial o por plaguicidas a base de As. Si arsénico se presenta como As3+ (arsenito) y/o As5+ (arseniato, abundante), de la cuales el arsenito es el más tóxico para el humano y el más difícil de remover de los cuerpos de agua. La norma FAO/OMS (2007) señala que el nivel máximo permitido se ha reducido a 0.01 ppm en el agua (anteriormente era de 0.05 ppm). La ingestión de pequeñas cantidades de arsénico puede causar efectos crónicos por su bioacumulación en el organismo. Pueden ocurrir envenenamientos graves cuando la cantidad tomada es de 100 mg/L. Las formas fisicoquímicas individuales pueden incluir material particulado y formas disueltas como especies inorgánicas simples, complejos orgánicos o el elemento adsorbido en partículas coloidales.

El objetivo de este trabajo consistió en determinar el grado de contaminación de un derrame en una zona minera de cobre que afectó sedimentos y suelos, donde se midieron los elementos As, Cu, Fe, Pb y Zn a lo largo de 40 kilómetros entre suelo y sedimento para determinar el alcance de la contaminación.

METODOLOGÍA

Se analizó una zona afectada por contaminación de restos de material minero procesado, en sedimentos de un río y suelos aledaños, donde compuestos por soluciones de ácido sulfúrico, agua, trazas de cobre y otros metales disueltos, fluyeron por arroyos afluentes de un río principal y que en algunos casos se dispersaron en suelos. Para determinar la dispersión de diferentes metales pesados, se efectuó un monitoreo y recolección de muestras de sedimento y suelos siguiendo un método de cuarteo por zona y se combinaron para muestras compuestas se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: *Muestras de sedimento del lecho del río y de suelos*

Muestras	Material recogido
M1	Sedimento
M2	sedimento
M3	Sedimento
M7	Suelo
M10	Suelo
M11	Sedimento
M13	Suelo
M16	Suelo
M28	sedimento
M29	sedimento
M31	sedimento
M41	Suelo
M42	Suelo

Las muestras colectadas se molieron y se pasaron por mallas Tyler, -8 (diámetro de partícula de 0.2007cm), -14 (diámetro de partícula de 0.1001cm), -20 (diámetro de partícula de 0.0711 cm), -35 (diámetro de partícula de 0.0356 cm), -65 a +100 (diámetro de partícula de 0.0178 cm), se seleccionó el material retenido en malla +100 (65/100) por ser de una buen tamaño de grano y tener la mayor cantidad de material, posteriormente se trataron 1g de muestra por digestión ácida en un horno de microondas marca CEM-MARS 5 primero con 5 mL HF, marca Baker grado Suprapur y 10 mL de agua deionizada, se sometieron a una rampa de temperatura a 120°C y presión 80 psia, durante una hora, para eliminar la sílice, ya que prácticamente el material era cuarzoso, posteriormente se utilizaron

10mL de HNO_3 con 5mL de HCl Baker Suprapur, también con una rampa de temperatura y presión, con las mismas condiciones de la digestión anterior. Las muestras atacadas se aforaron a 100 mL, de los cuales se corrieron por absorción atómica en un espectrofotómetro ThermoElemental, modelo SOLAAR M6, midiéndose los metales Cu, Fe, Pb y Zn.

En el caso del arsénico, se utilizó la técnica por Espectrofotómetría con P.S. Analytical 10.555 Milennium Excalibur. Esta técnica presenta alta sensibilidad y consiste te en que el equipo contiene un detector por fluorescencia, combinado con la generación de vapor de flujo continuo, genera una buena sensibilidad y linealidad que proporciona un resultado analítico en el que el As se puede detectar hasta niveles de partes por billón, figura 1.

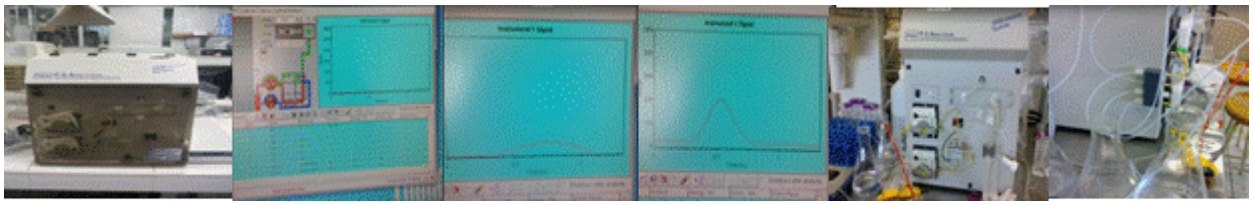


Figura 1: *Esquema del equipo generador Milennium Excalibur de flujo continuo vapor/hidruro para determinar arsénico*

La solución de la muestra es acidulada con HCl y tratada con tretahidroborato de sodio en medio alcalino, para generar el H_3BO_3 gaseoso con liberación de hidrógeno naciente (H), de manera que se forma un hidruro con el As (arsina) y exceso de hidrogeno molecular, según las reacciones:

$$NaHBH_4 + 3H_2O + HCl \rightarrow H_3BO_3 + NaCl + 8H$$

$$8H + As^{m+} \rightarrow AsH^{n+} + H_2 \text{ (exceso)}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan las gráficas de resultados de cada metal y de As.

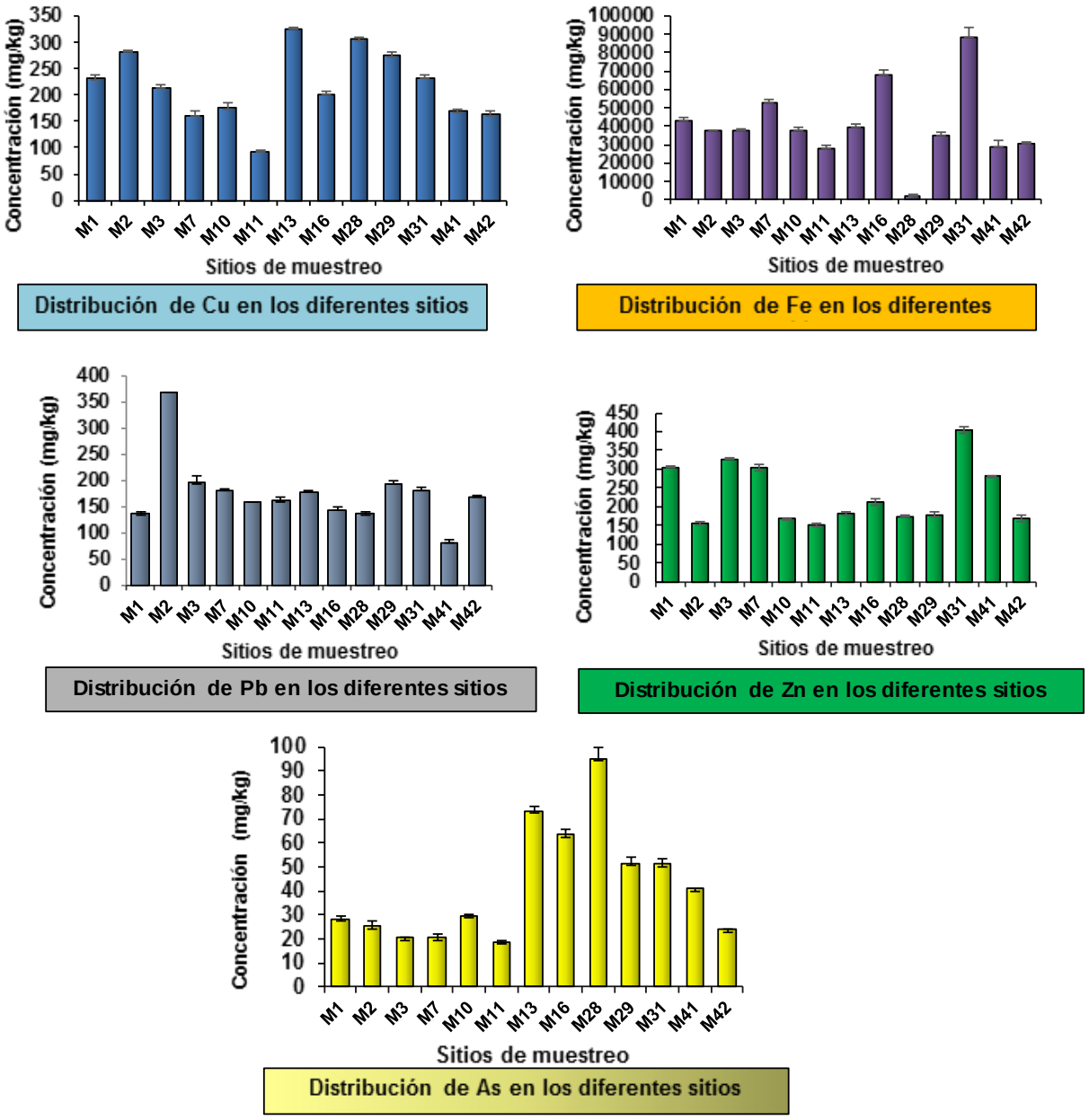


Figura 2. *Valores obtenidos de los diferentes metales y As en los sedimentos en lechos de los diferentes sitios muestreados*

Interpretación de resultados

Los límites permitidos por la Agencia de Protección del Ambiente (US.EPA, 1993) para As recomienda como límite en suelos urbanos y rurales (no hay para sedimentos) de 100 mg/Kg. Para el Pb se consideran dos niveles de concentración en suelos: para áreas infantiles 400 mg/Kg, donde se aconseja ya una remediación, y 1200 mg/kg en suelos urbanos y rurales, pero ya se considera una remediación. Estos valores servirán para interpretar los resultados obtenidos ya que no existe una

norma en México, tabla 3 y 4. Según Galán y Romero, 2008, indican que los elementos traza pueden aparecer con más de una forma. Normalmente, Pb, y Zn varían entre 1-1500 mg/Kg, Cu y As entre 0.1 y 250 mg/K, no se encontró para Fe. En la tabla 2 se presentan datos más estrictos por Bowen, 1979.

Tabla 2. *Límite de concentraciones y concentraciones anómalas de elementos*

Elemento	Intervalo normal mg/kg	Concentraciones anómalas mg/kg
As	<5-40	Hasta 5000
Cu	2-60	Hasta 2000
Pb	10-150	Hasta10000 o más
Zn	25-200	Hasta 10000 o más

Tabla 3. *Para* As *el máximo permitido en suelos en general: 100 mg/kg (US.EPA, 1993) y Bowen.*

Sitio	Arsénico total medido mg/kg	Evaluación sueos US.EPA (100 mg/kg)	Según valores Bowen 0.1 y 250 mg/kg
M1	**28.36**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M2	**25.23**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M3	**20.62**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M7	**20.41**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M10	**29.54**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M11	**18.82**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M13	**73.30**	No rebasa (riesgo)	Rebasa pero no son anómalos
M16	**63.33**	No se pasa (riesgo)	Rebasa pero no son anómalos
M28	**95.11**	En el límite	Rebasa pero no son anómalos
M29	**51.53**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M31	**51.53**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M41	**40.82**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M42	**40.82**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos

Tabla 4. *Para Pb en suelos rurales (US.EPA, 1993) y Valores de Bowen*

Sitio	Plomo total medido mg/kg	Evaluación US.EPA (1200 mg/kg)	Según valores de Bowen 1-1500 mg/kg
M1	**135.91**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M2	**368.09**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M3	**195.51**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M7	**181.82**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M10	**159.51**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M11	**160.76**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M13	**178.00**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M16	**143.93**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M28	**135.70**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M29	**194.20**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M31	**180.51**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M41	**81.77**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos
M42	**169.52**	No rebasa	Rebasa pero no son anómalos

De todos los elementos traza encontrados en suelos, hay 17 que se consideran como muy tóxicos y a la vez fácilmente disponibles en muchos suelos en concentraciones que sobrepasan los niveles de toxicidad, éstos son: Ag, As, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Pd, Pt, Sb, Se, Sn, Te, Tl y Zn. De ellos, diez son fácilmente movilizados por la actividad humana. Éste es el caso de: Ag, As, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Sn y Tl (Novotny, 1995). La USEPA (US Environmental Protection Agency), (1993), incluye en la lista de contaminantes prioritarios los siguientes de todos los elementos traza encontrados: Sb, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Ag, Pb, Se, Tl y Zn, respecto a las listas anteriores de los más tóxicos y disponibles.

El suelo y los sedimentos en lechos secos, actúan como depuradores, en general como una barrera protectora de otros medios más sensibles (hidrológicos y biológicos), filtrando, descomponiendo, neutralizando o almacenando contaminantes y evitando en gran parte su biodisponibilidad. Esta capacidad depuradora depende de los contenidos en materia orgánica, carbonatos y oxihidróxidos de hierro y manganeso, de la proporción y tipo de minerales arcillosos, de la capacidad de intercambio catiónico del suelo, del pH y Eh, textura, permeabilidad y actividad microbiana, para cada situación, el poder depurador tiene un límite. Cuando se superan esos límites para una o varias sustancias, el suelo y/o los sedimentos funcionan como contaminados y es fuente de contaminantes. El orden de estabilidad de acuerdo con el tipo de enlace atómico es: Si-O>Al-O>X-O. Por ello los silicatos son en general estructuras más estables, aunque también entre ellos hay grandes variaciones. No se halló ninguna normalización mexicana para sedimentos, se consideró la Norma Francesa (Flores, 1992) (tabla 5) las recomendaciones Canadienses (tabla 6, Weber, 1988) y los criterios de.EPA, 1975, (tabla 6) para el empleo de sedimentos en uso agrícola. A continuación se comparan los valores de los metales totales obtenidos en el sedimento superficial de los muestreos de los diferentes sitios, con los de las diferentes normas y criterios, tomando como principal la EPA (1975) por ser la más estricta.

***Tabla 5**. Concentración máxima autorizada en sedimentos para su empleo en uso agrícola en Francia: Norme AFNOR U44-041 (1975). Asimismo concentración máxima autorizada en sedimentos para su empleo en uso agrícola en Canadá. Concentración máxima autorizada en sedimentos para su empleo en uso agrícola en USA: EPA.*

Metal	Norme AFNOR Concentración máxima en sedimentos (mg/kg)	Ontario Concentración máxima en sedimentos (mg/kg	Columbia Británica Concentración máxima en sedimentos (mg/kg	USA:EPA Concentración máxima en sedimentos (mg/kg
Cu	1,500	17,000	---	410
Pb	300	1,100	500	45
Zn	3,000	4,200	1,850	678

***Tabla 6.** Relación de las concentraciones de Pb considerando la Norma francesa y recomendaciones Canadienses y de la US. EPA*

Sitio	Pb total medido mg/kg	Norme AFNOR U44-041	Ontario y Columbia Británica		EPA
M1	135.91	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M2	368.09	Si rebasa	No rebasa	En riesgo	Si rebasa
M3	195.51	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M7	181.82	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M10	159.51	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M11	160.76	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M13	178.00	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M16	143.93	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M28	135.70	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M29	194.20	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M31	180.51	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M41	81.77	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa
M42	169.52	No rebasa	No rebasa	No rebasa	Si rebasa

***Tabla 7**. Relación de las concentraciones de Cu considerando la Norma Francesa y los criterios Canadienses y de la US.EPA*

Sitio	Cu total medido mg/kg	Norme AFNOR U44-041	Ontario y Columbia Británica		EPA
M1	230.87	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M2	281.13	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M3	212.70	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M7	160.56	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M10	174.82	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M11	91.65	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M13	326.49	No rebasa	No rebasa	No rebasa	En riesgo
M16	202.15	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M28	305.84	No rebasa	No rebasa	No rebasa	En riesgo
M29	274.64	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M31	231.86	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M41	168.41	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M42	162.65	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa

***Tabla 8.** Relación de las concentraciones de Zn considerando la Norma Francesa y los criterios Canadienses y de la EPA*

Sitio	Zn total medido mg/kg	Norme AFNOR U44-041	Ontario y Columbia Británica		EPA
M1	304.17	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M2	155.66	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M3	326.67	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M7	304.17	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M10	166.94	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M11	151.02	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M13	183.46	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M16	213.57	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M28	174.86	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M29	178.82	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M31	405.10	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M41	280.36	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa
M42	168.06	No rebasa	No rebasa	No rebasa	No rebasa

El poder amortiguador de éstos representa la capacidad que tiene para controlar los efectos negativos de los contaminantes y volverlos inocuos o inactivos. En el caso de los suelos agrícolas se ha definido "Capacidad de Carga para Metales Pesados" (LCASHM: Load Capacity of Agricultural Soils for Heavy Metals) (Cheng et al. 2001), que depende de las propiedades de parámetros ambientales. Los efectos amortiguadores se llevan a cabo por neutralización, degradación biótica o abiótica, precipitación-disolución, oxidación-reducción, formación de complejos orgánicos o insolubilización. Las estructuras altamente polimerizadas son más estables y resistentes a la destrucción, la cantidad máxima admisible de un contaminante, a partir de la que el contaminante está biodisponible en cantidades que pueden ser tóxicas, se llama carga crítica y marca el umbral de toxicidad.

CONCLUSIONES

Si se consideran los criterios US.EPA y de Bowen en las tablas 3 y 4 para suelos, no se rebasan los criterios de EPA, pero si los de Bowen, aunque este autor considera que los valores no son anómalos, no significa que sean buenos para los suelos, sobre todo los agrícolas. al analizar la Norma Francesa, los criterios Canadienses y los de la EPA, en las tablas 6, 7 y 8 para sedimentos y suelos, para Pb el sitio M2 rebasó para la norma francesa, para el criterio de la Columbia Británica está en riesgo y para la EPA todos los valores rebasaron. En el caso del Cu, los sitios M13 y M28 están en riesgo, para Zn

ni la norma, ni los criterios rebasaron los valores. Sin embargo hay que cuidar que no persistan los derrames y analizar con más detalle los jales existentes.

REFERENCIAS

Bowen, H.J.M. (1979): Environmental chemistry of the elements. Academic Press, London. ISBN 0-12-120450-2. pp. 333pp

Cheng, H.M.; Zheng, C.R.; Tu, C. & Zhou, D.M. (2001): Studies on loading capacity of agricultural soils for heavy metals and its applications in China. Applied Geochemistry, 16: 1397-1403.

E.P.A., United States Environmental Protection Agency (1975). Regulations governing discharge of dredged or filled material in navigable waters. Federal Register, 40: 292-98.

Flores J. (1992). Les métaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain: caractéristiques physico-chimiques. Thèse doctorale. Université Paris XII-Val de Marne.

Galán H. E, Romero B. A. (2008). Contaminación de Suelos por Metales Pesados. Conferencia invitada: Galán y Romero, Macla 10 Pp. 48-60. Revista de la sociedad española de mineralogía

Gil, J. M. (2001). La minería en el noroeste de México: utopía y realidad 1850-1910. México D.F: Plaza y Valdés editors

Industria de Minería. 4th Mexico International Mining todo sobre la la industria minera (2014)

Instituto Nacional de Ecología. (n.d.). Industria minera Retrieved (2013). From http://www2.ine.gob.mx/publicaciones/libros/16/parte3_12.html ECO SITIO. (s.f.). Recuperado el 2013, de http://www.eco-sitio.com.ar/node/1000, Gobierno de Hidalgo (n.d.).

Novotny, V. (1995): Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters. In “Heavy Metals”, W. Salomons, U. Förstner & P. Mader, eds. Springer-Verlag, Berlin, 33-52.

Norma FAO/OMS ALINORM 07/30/9D. Comisión del Codex Alimentarius (2007). 30º período de sesiones Sede de la FAO, Roma (Italia), 2-7 de julio.

Ochoa-Landín L., Pérez-Segura E, del Río-Salas R., Valencia-Moreno M. (2011). Depósitos minerales de Sonora, México, in Calmus, Thierry, ed.,Panorama de la geología de Sonora, México: Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Secretaría de Economía, Servicio Geológico Mexicano(2013). Panorama Minero del Estado de Sonora

Seedorf E., Dilles J.; Profeitt; Einaudi M.; Zurcher L.; Stavas W.; Jhonson D.; Barton M. (2005). Porphyry deposits: Characteristics and origigen of hypogene features. In SEG Inc. Economic Geology 100th Anniversary Vol. 2005, pp251-298.

Seedorf E, and Pirajno, F. (2009) .Hydrothermal Processes and Mineral Systems. Springer Science+Bussiney Media, p. 358.

Secretaría de Economía, Servicio Geológico Mexicano(2013). Panorama Minero del Estado de Sonora

USEPA (1993). EPA–625–R–93–003a. Subsurface characterization and monitoring techniques, a desk reference guide. Vol I: Solids and ground water. United States Environmental Protection Agency. Manual. Washington, D.C.]

Tumialán de la C., (2003); Instituto Minero y Geológico (INGEMMET). (Boletín B-10), bilioteca virtual; ingemmet. gob.pe:84/xmlui/handle/123456789/2734. Compendio de Yacimientos Minerales de Perú.

Webber M.D. (1988). Contrôle de la concentration de métaux lourds dans les sols après épandage de boues d’égout municipales: l’approche canadienne. Science et techniques de l’Eau, 21: 45-51

RESIDUOS PELIGROSOS

Diagnóstico de peligrosidad de residuos del laboratorio de química analítica en la UAM Azcapotzalco

Hernández Martínez Leonardo, Gutiérrez Rueda Myriam G., Ávila Jiménez Miguel, Cruz Colín María del Rocío, Fernández Sánchez Lilia, Chávez Martínez Margarita

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

hml@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En la unidad de enseñanza aprendizaje (UEA), Laboratorio de Química Analítica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A), las prácticas que se realizan pueden generar residuos que según sus propiedades, podrían clasificarse como tóxicos, de acuerdo a las Normas Mexicanas. El diagnóstico sobre los residuos obtenidos de las prácticas de laboratorio, de la UEA mencionada, se hizo para observar su posible clasificación como peligrosos, encontrándose que de los reactivos utilizados, el dicromato de potasio fue el único reactivo que presenta un alto riesgo a la salud, mientras que el hidróxido de sodio, cromato de potasio y los ácidos clorhídrico, acético, nítrico y sulfúrico presentan un riesgo menor. El etanol fue el único reactivo inflamable y el ácido sulfúrico y el hipoclorito de sodio se clasifican como de alta reactividad. Es importante mencionar, que todos los reactivos se utilizan en soluciones diluidas, lo que representa una disminución importante en los riesgos de salud y de inflamabilidad.
Palabras clave: laboratorio de docencia, residuos químicos, sustentabilidad, riesgos.

ABSTRACT

In the unity of teaching and learning (UEA), Analytical Chemistry Laboratory at the Universidad Autónoma Metropolitana campus Azcapotzalco (UAM-A), the experiments performed may generate waste which according to their properties, could be classified as toxic, in agreement to Mexican standards. The diagnosis of the waste generated in the UEA, was made, taking into account the probable classification of the residues as dangerous, and was found that, of the handled chemicals, the potassium dichromate, was the only one chemical that presented high risk to health, while the sodium hydroxide, potassium chromate and hydrochloric, acetic, nitric and sulfuric acids, perform a low risk. Ethanol was the only one inflammable chemical, the sulfuric acid, and sodium hypochlorite are classified as of high reactivity. It is important to mention that, all the chemicals were used in diluted solutions and this aspect shows an important reduction in the risks of health and of inflammability.

Key words: teaching laboratory, chemical residues, sustainability, risks.

INTRODUCCIÓN

En los laboratorios de enseñanza, una de las principales actividades es determinar si los reactivos y productos de una reacción generan algún tipo de residuo, y si es así, determinar si el residuo es peligroso. La peligrosidad de los materiales y de los residuos depende fundamentalmente de sus propiedades intrínsecas, físicas, químicas o biológicas, por lo que puede incrementarse por el manejo inadecuado en las etapas de almacenamiento, proceso de uso, transporte y disposición final (Cortinas de Nava y Mosler, 2002).

La Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente, mencionado en Díaz Barriga (1996), define como peligroso a todo aquel residuo, en cualquier estado físico, que por sus características corrosivas, tóxicas, venenosas, reactivas, explosivas, inflamables, biológico-infecciosas o irritantes, representa un peligro para el equilibrio ecológico o el ambiente. De acuerdo con esta definición, prácticamente cualquier sustancia podría ser considerada como peligrosa; sin embargo, los factores de mayor importancia para la sociedad son el infeccioso y la toxicidad debido a que éstos representan un riesgo para la salud.

Las Normas Oficiales Mexicanas de referencia en este estudio fueron la NOM-018-STPS-2000 y la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005, que sugiere, que se deben proporcionar los datos de todas las propiedades de cada sustancia, para determinar su peligrosidad. También explica toda la simbología que se debe tener en cuenta para el buen manejo de sustancias peligrosas.

Los objetivos del presente trabajo fueron evaluar el tipo y grado de riesgo que representa el manejo de los reactivos en la UEA Laboratorio de Química Analítica, cuantificar e identificar los residuos generados en cada sesión experimental, investigar las propiedades físicas y químicas de los residuos, así como su posible toxicidad y comprobar, mediante las normas existentes, el nivel de toxicidad de los residuos. La UEA, Laboratorio de Química Analítica, que se imparte en la UAM-A es obligatoria para los alumnos de la carrera de Ingeniería Ambiental. Generalmente esta UEA se imparte cada trimestre en dos turnos, en promedio a 15 alumnos por curso.

Como antecedentes a los objetivos de este trabajo, se tienen las investigaciones (Cruz *et a*l., 2003; Chávez, 2004; Raygoza *et al*., 2004; Hernández *et al*., 2011) en la UAM-A, cuyos propósitos fueron realizar el diagnóstico de los residuos producidos en otras UEA experimentales de química para conocer su presencia, cantidad, toxicidad y establecer el tratamiento para su recuperación o reutilización, considerando entre otros, los aspectos antes mencionados.

En estos estudios, se manejaron y aplicaron los criterios de clasificación de los residuos peligrosos que marca la Secretaría de Desarrollo Social (SEDESOL) y el Instituto Nacional de Ecología (INE), Órgano Normativo desconcentrado de SEDESOL. Dicha clasificación se refiere al uso del Código CRETIB, que nombra a los residuos como: C (corrosivo), R (Reactivo), E (Explosivo), T (Tóxico), I (Inflamable) y B (Biológicamente infeccioso).

Actualmente, las disposiciones que deben observarse, en materia de salud en el trabajo para la protección de los trabajadores que se expongan a agentes biológicos y químicos está a cargo de la Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS) a través del Reglamento Federal de Seguridad y Salud en el Trabajo (2014), con base a lo que señala la Ley Federal del Trabajo.

METODOLOGÍA

En el laboratorio de química analítica, se trabaja con el manual de prácticas (Flores, 2008), que contiene diez prácticas de laboratorio (Tabla 1), en el cual se indica el procedimiento a seguir para el desarrollo de cada una de ellas.

Tabla 1. *Prácticas del manual de Laboratorio de Química Analítica.*

Práctica	Nombre de la práctica
1	Balanza analítica
2	Preparación y normalización de soluciones de HCl y NaOH
3	Titulaciones ácido-base (valoración de ácidos)
4	Titulaciones ácido-base (valoración de bases)
5	Determinación gravimétrica de níquel en una aleación
6	Titulación por precipitación
7	Determinación espectrofotométrica de hierro
8	Cromatografía de intercambio iónico
9	Preparación y valoración de una solución de tiosulfato de sodio
10	Determinación de cloro disponible

Se revisó el procedimiento experimental de las prácticas de acuerdo al manual, para hacer un listado de los reactivos utilizados en cada práctica. Después se realizó una búsqueda de las características fisicoquímicas y de toxicidad de cada uno en las hojas de seguridad para conocer la clasificación del tipo y grado de riesgo de los mismos, tomando como referencia el sistema de identificación de la *National Fire Protection Association* (*NFPA*). Se registró la cantidad de los reactivos utilizados.

Para conocer el tipo y la cantidad de residuos generados, se tomó la información de dos grupos, del Laboratorio de Química Analítica impartidos durante el trimestre 14-I. Se cuantificaron los residuos líquidos de cada sesión experimental, utilizando una probeta de 2000 mL para conocer el volumen obtenido por grupo. El volumen total se dividió entre el número de equipos para conocer el volumen de residuo generado por equipo de trabajo. Los grupos se dividieron en equipos de 4-5 integrantes. En el turno matutino se formaron 5 equipos mientras que en el turno vespertino se formaron 4 equipos. Para determinar si la mezcla de residuos es peligrosa se identificaron y verificaron las propiedades de los componentes de la mezcla con base en la norma, NOM-052-SEMARNAT-2005, en la que se establecen las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De acuerdo a la relación de los reactivos utilizados en el curso de Química Analítica presentada en la Tabla 2 se maneja un reactivo que representa un riesgo para la salud, clasificado como altamente peligroso con un grado de riesgo 4; el dicromato de potasio, el cual puede provocar la muerte o lesiones residuales mayores aún cuando se haya dado pronto tratamiento médico. Mientras que los reactivos clasificados como seriamente peligrosos que producen lesión grave probablemente de rápida atención y tratamiento médico, con un grado de riesgo 3, son: cromato de potasio, hidróxido de sodio y los ácidos clorhídrico, acético, nítrico y sulfúrico. Los reactivos clasificados como moderadamente peligrosos que

pueden ocasionar una lesión temporal o menor, con un grado de riesgo 2, son: acetato de sodio, ácido cítrico, anaranjado de metilo, carbonato de sodio, clorhidrato de hidroxilamina, cloruro de níquel, hidróxido de amonio, hipoclorito de sodio, monohidrato de 1,10-fenantrolina y nitrato de plata. Los reactivos restantes son clasificados como ligeramente peligrosos para la salud (grado 1): bicarbonato de sodio, biftalato de potasio, cloruro de sodio, dimetilglioxima, fenolftaleína, sulfato ferroso amoniacal, tiosulfato de sodio y yoduro de potasio y mínimamente peligrosos para la salud (grado 0): acero inoxidable, almidón soluble y etanol.

Tabla 2. *Reactivos químicos utilizados en el curso*

Reactivos	S	I	R	RE	EPP
Acero inoxidable	0	0	0		
Acetato de sodio ($C_2H_3NaO_2$)	2	1	0		D
Ácido acético ($C_2H_4O_2$)	3	2	0		H
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	2	1	0	OX	E
Ácido clorhídrico (HCl)	3	0	1		H
Ácido nítrico (HNO_3)	3	0	0	OX	D
Ácido sulfúrico (H_2SO_4)	3	0	2	W	H
Almidón soluble ($(C_5H_{10}O_5)_n$	0	1	0		
Anaranjado de metilo ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)	2	1	0		D
Bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$)	1	0	0		E
Biftalato de potasio ($C_8H_5KO_4$)	1	1	0		E
Carbonato de sodio (Na_2CO_3)	2	0	1		E
Clorhidrato de hidroxilamina (H_3NOHCl)	2	1	1		E
Cloruro de níquel ($NiCl_2$)	2	0	0		E
Cloruro de sodio (NaCl)	1	0	0		
Cromato de potasio (K_2CrO_4)	3	0	1		D
Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)	4	0	0		E
Dimetilglioxima ($C_4H_8N_2O_2$)	1	0	0		E
Etanol (CH_3CH_2OH)	0	3	0		D
Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$)	1	0	0		
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	2	0	0		D
Hidróxido de sodio (NaOH)	3	0	1	W	E
Hipoclorito de sodio (NaClO)	2	0	2	OX	D
Monohidrato de 1,10-fenantrolina ($C_{12}H_8N_2$)	2	1	0		E
Nitrato de plata ($AgNO_3$)	2	0	0		E
Sulfato ferroso amoniacal ($Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	1	0	0		E
Tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$)	1	0	0		D
Yoduro de potasio (KI)	1	0	0		E

S*, riesgo a la salud;* ***I****, inflamabilidad;* ***R****, reactividad;* ***RE****, riesgos especiales;* ***EPP****, equipo de protección personal;* ***OX****, sustancia oxidante;* ***W****, sustancia que reacciona violentamente al entrar en contacto con agua;* ***D****, uso de anteojos de seguridad, guantes y mandil;* ***E****, uso de anteojos de seguridad, guantes, mandil y respirador para polvos;* ***H****, uso de anteojos para salpicaduras, guantes, mandil y respirador para vapores.*

El etanol tiene un riesgo de inflamabilidad de grado 3 (de 25 a 37 grados centígrados), el cual puede arder bajo casi todas las condiciones de temperatura ambiente. El ácido acético es clasificado como riesgo de inflamabilidad grado 2 (de 37 a 93 grados centígrados), el cual debe ser precalentado moderadamente o expuesto a temperaturas ambiente relativamente altas, antes de que ocurra la ignición. Los restantes reactivos son clasificados con un grado 1 (se inflama arriba de 93 grados centígrados) o grado 0 de inflamabilidad. Los reactivos clasificados con un riesgo de inflamabilidad de grado 0, son aquellos que no se quemarán en aire aún cuando sean expuestos a una temperatura de 815.5 °C durante un periodo mayor de 5 minutos.

El ácido sulfúrico e hipoclorito de sodio son compuestos clasificados con un riesgo de reactividad de grado 2. Los demás reactivos utilizados en el laboratorio tienen un grado de riesgo de reactividad bajo, 1 o 0. Son sustancias que por sí mismas son estables, pero que pueden convertirse en inestables a ciertas temperaturas y presiones (grado 1) o permanecen estables aún bajo condiciones de fuego (grado 0).

En resumen, se tiene que de los reactivos utilizados en el laboratorio, que presentan riesgo a la salud son: dicromato de potasio, cromato de potasio, hidróxido de sodio y los ácidos acético, clorhídrico, nítrico y sulfúrico. El único reactivo que presenta un riesgo a la inflamabilidad es el etanol, mientras que el ácido sulfúrico (reactividad grado 2) e hipoclorito de sodio (reactividad grado 2) presentan un riesgo a la reactividad. Se observa que los reactivos que presentan riesgos especiales son: ácido cítrico, ácido nítrico, hipoclorito de sodio, ácido sulfúrico e hidróxido de sodio. Los 3 primeros se oxidan con facilidad y los últimos 2 reaccionan violentamente con el agua, por lo que deben seguirse las indicaciones de manejo rigurosamente. Todos los reactivos son manejados por los técnicos de laboratorio, quienes preparan soluciones de éstos a concentraciones más diluidas para ser utilizadas en las prácticas de laboratorio a excepción del ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. El manejo de soluciones diluidas, por parte de los alumnos, representa una disminución en los riesgos de salud, inflamabilidad y reactividad.

De acuerdo al procedimiento descrito en la norma NOM-052-SEMARNAT-2005, se debe definir si los residuos presentan alguna de las características de corrosividad, reactividad, toxicidad, inflamabilidad y biológica infecciosa. El residuo se considera peligroso si presenta al menos una de las características mencionadas. En la Tabla 3, se presenta el listado de los componentes presentes en los residuos, con la clasificación de tipo y grado de riesgo de acuerdo al sistema de la NFPA.

Con base en este listado se tiene que los residuos no representan un riesgo biológico infeccioso. Únicamente los residuos que presentan un riesgo más severo a la salud de grado 3 son: ácido clorhídrico y cromato de potasio. Consecutivamente se tiene que los residuos que presentan un riesgo de grado 2 son: acetato de sodio, ácido cítrico, anaranjado de metilo, cromato de plata, hidróxido de amonio, óxido de nitrógeno, tetrationato de sodio y yoduro de sodio. Todas las sustancias presentan un riesgo a la inflamabilidad de grado 1 o 0, a excepción del etanol que presenta un riesgo de grado 3. Solamente el residuo considerado con alto grado de reactividad es el cromato de plata con un riesgo de grado 2. Por otro lado, se observa que los residuos que tienen riesgos especiales son: ácido cítrico, cromato de plata, nitrato de potasio y nitrato de sodio, los cuales tienden a oxidarse fácilmente, por lo que se debe tener mayor cuidado al manejarlos. Es importante señalar que los riesgos a los que hace referencia la Tabla 3, se hacen considerando los reactivos concentrados. Como ya se mencionó antes, en la realización de las prácticas se obtienen estas sustancias a baja concentración, lo que representa una disminución en el riesgo durante su manejo.

En la tabla 4 se observa que la mayor cantidad de residuos generados en el turno matutino fue en las prácticas 3 y 4, mientras que en el turno vespertino fue en las prácticas 6, 9 y 10. En el caso de los residuos generados por equipo, se tiene que en el turno matutino se generaron en mayor proporción

en comparación con en el turno vespertino, a excepción de la práctica 6. Esto pudo deberse a que en el turno matutino el número de integrantes por equipo era mayor que en el turno vespertino.

Tabla 3. *Residuos generados en el curso y su clasificación NFPA.*

Residuos	S	I	R	RE	EPP
Acetato de sodio ($C_2H_3NaO_2$)	2	1	0		D
Ácido carbónico (H_2CO_3)	0	0	0		D
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	2	1	0	OX	E
Ácido clorhídrico (HCl)	3	0	1		H
Anaranjado de metilo ($C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$)	2	1	0		D
Citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$)	1	0	0		D
Complejo de Hierro (Fe^{2+} fenantrolina)	0	0	0		
Cloruro de cromo ($CrCl_3$)	1	0	0		E
Cloruro de plata (AgCl)	1	0	1		E
Cloruro de potasio (KCl)	1	0	0		D
Cloruro de sodio (NaCl)	1	0	0		
Cromato de plata (Ag_2CrO_4)	2	0	2	OX	E
Cromato de potasio (K_2CrO_4)	3	0	1		D
Dimetilglioximato de níquel ($C_8H_{14}N_4NiO_4$)	0	0	0		
Etanol (CH_3CH_2OH)	0	3	0		D
Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$)	1	0	0		
Ftalato de sodio y potasio ($C_8H_4O_4NaK$)	1	1	0		E
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	2	0	0		D
Nitrato de potasio (KNO_3)	1	0	0	OX	E
Nitrato de sodio ($NaNO_3$)	1	0	0	OX	D
Óxido de nitrógeno (N_2O)	2	0	0		H
Tetrationato de sodio ($Na_2S_4O_6$)	2	0	0		E
Yoduro de sodio (NaI)	2	0	1		E

S*, riesgo a la salud;* ***I****, inflamabilidad;* ***R****, reactividad;* ***RE****, riesgos especiales;* ***EPP****, equipo de protección personal;* ***OX****, sustancia oxidante;* ***W****, sustancia que reacciona violentamente al entrar en contacto con agua;* ***D****, uso de anteojos de seguridad, guantes y mandil;* ***E****, uso de anteojos de seguridad, guantes, mandil y respirador para polvos;* ***H****, uso de anteojos para salpicaduras, guantes, mandil y respirador para vapores.*

Tabla. 4. *Cantidad de residuos generados en cada práctica por turno, grupo y equipo.*

Práctica	Cantidad de residuos			
	L /por grupo		L/por equipo	
	Matutino	Vespertino	Matutino	Vespertino
3	2.15	0.71	0.43	0.18
4	2.60	0.71	0.52	0.18
5	0.79	0.22	0.16	0.06
6	1.56	1.35	0.31	0.34
7	2.00	0.70	0.40	0.18
9		1.40		0.40
10		1.40		0.40

CONCLUSIONES

Es importante conocer el grado de peligrosidad y los riesgos de las sustancias químicas peligrosas que se utilizan en el centro de trabajo.

Es recomendable continuar identificando los depósitos, recipientes y áreas que contengan sustancias peligrosas o sus residuos y reforzar la comunicación de los peligros y riesgos de sustancias químicas a las que esté expuesta la comunidad universitaria.

De los reactivos utilizados en el laboratorio, el dicromato de potasio es el único reactivo que presenta el riesgo más alto a la salud, mientras que el hidróxido de sodio, cromato de potasio y los ácidos clorhídrico, acético, nítrico y sulfúrico presentan un riesgo menor a la salud. El etanol es el único reactivo que representa un riesgo a la inflamabilidad y el ácido sulfúrico e hipoclorito de sodio presentan un riesgo a la reactividad. Todos los reactivos son utilizados por los alumnos en soluciones diluidas, lo que representa una disminución importante en los riesgos de salud y de inflamabilidad.

Los residuos generados no representan un riesgo biológico infeccioso. El ácido clorhídrico y cromato de potasio presentan un riesgo a la salud. Por su parte, el etanol y el cromato de plata, con base en las hojas de seguridad presentan un riesgo a la inflamabilidad y a la reactividad, respectivamente. Sin embargo, es importante señalar que estas sustancias se encuentran a una concentración baja en los residuos, por lo que disminuye el riesgo de inflamabilidad y reactividad, respectivamente.

Por otro lado, el adecuado tratamiento que se les aplique a los residuos peligrosos generados en los laboratorios de docencia, va a depender del tipo que sean, por lo que los tratamientos pueden consistir en reciclaje, tratamiento físico-químico y confinamiento. Lo anterior, significa implementar acciones de Educación Ambiental en el sentido de tomar medidas que ayuden a prevenir la generación y saber aplicar un adecuado manejo de los residuos, lo que va a favorecer ambientalmente al ecosistema.

Es importante que en otras UEAs de laboratorios de Química de la UAM-A se apliquen metodologías dirigidas al manejo adecuado de los residuos obtenidos en la experimentación, esto para proponer métodos de separación y purificación, que conduzcan a su correcta reutilización, de acuerdo a sus cantidades, propiedades y estado de agregación.

Por otro lado, el conocimiento del concepto de sustentabilidad ambientales fomentará en los alumnos el correcto uso de los reactivos, así como de los productos que se obtienen, y de esta manera permitir que desarrollen criterios para las futuras prácticas de laboratorio que cursen.

REFERENCIAS

Chávez Martínez M. (2004). *Estudio en tratamientos de residuos químicos inorgánicos*. Memorias de la XVII Semana de la Docencia e Investigación en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. del 22 al 26 de noviembre, México.

Cortinas de Nava, C., Mosler, G. C. (2002). *Gestión de Residuos Peligrosos. Programa Universitario del Medio Ambiente (PUMA)*. UNAM.

Cruz Colín M del R., et al. (2003). *Manejo de residuos biológicos producidos en el Laboratorio de Microbiología Aplicada en la UAM-Azc.* Memorias de la XVI Semana de la Docencia e Investigación en Química, 24 al 28 de noviembre, Ciudad de México.

Díaz-Barriga, F. (1996*), Ensayo; los residuos peligrosos en México. Evaluación del riesgo para la salud. Salud Pública*, México. 38: 280-291. http://redalyc.uaemex.mx/pdf/106/10638409.pdf.

Flores Valverde E. (2008). *Manual de prácticas de Química Analítica*. UAM Azcapotzalco. Departamento de Ciencias Básicas: UAM. Liga electrónica: http://espartaco.azc.uam.mx/UAM/218020/218020.html

Hernández Martínez L. y Raygoza Maceda M. I. (2005). *Diagnóstico, Cuantificación y Propuesta de Tratamiento de los Residuos generados en la UEA: Laboratorio de Reacciones y Enlace Químico, de la UAM-Azcapotzalco*. Memorias de la XVIII Semana de la Docencia e Investigación en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. del 24 al 28 de octubre México.

Hernández Martínez L., Soto Téllez M., Fernández Sánchez L., Ramírez Quiroz Y., Guzmán G. R. y Esparza Juárez M. (2011). *Hacia la sustentabilidad en el Laboratorio de Reacciones y Enlace Químico de la UAM-A. Tratamiento de residuos de neutralización ácido-base para recuperar fenolftaleína.* Memorias del II Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, 3 al 7 de Octubre de 2011 México D.F.

MSDS (Material safety data sheets) online, http://www.segulab.com.

NOM-018-STPS, (2000). Sistema para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicas peligrosas en los centros de trabajo.

NOM-052-SEMARNAT, (2005). Que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

NOM-087-ECOL-SSA1, (2002). Protección ambiental - Salud ambiental - Residuos peligrosos biológico-infecciosos - Clasificación y especificaciones de manejo.

Raygoza Maceda M.I., Delfín Alcalá I. y Espinosa Valdemar R. M. (2006). *Cuantificación de los residuos generados en un laboratorio de enseñanza de Análisis Instrumental*. Memorias del IV Congreso Iberoamericano de Física y Química Ambiental***. del*** 22 al 26 de mayo Cáceres España.

Secretaría del Trabajo y Previsión Social (STPS, 2014). Reglamento Federal de Seguridad y Salud en el Trabajo. Ley Federal del Trabajo. Boletín electrónico, Trabajo Seguro. Anno 10, No. 60. (Consultado de la URL el 31 de julio de 2015:

http://trabajoseguro.stps.gob.mx/trabajoseguro/boletines%20anteriores/2014/bol060/vinculos/2005-0733.htm).

TRATAMIENTO DE AGUAS

Evaluación de la producción y aumento de la pureza de hidrógeno en el tratamiento electroquímico de aguas superficiales, empleando energía fotovoltaica

Aguilar Valencia Ana Patricia[1], Pavón Silva Thelma B.[1], Roa Morales Gabriela[2]

[1]Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón Intersección Paseo Tollocan s/n, Toluca, Estado de México, CP 50120.

[2]Centro de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM.

tbpavons@uaemex.mx

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El presente trabajo muestra los resultados obtenidos de la producción simultánea de Hidrógeno y el tratamiento electroquímico de aguas superficiales. El volumen del reactor empleado fue de 2.5 L, el flujo de trabajo de 250 mL/min, y la duración de las pruebas fue de 5 horas. Se llevó a cabo el empleo de energías renovables, en este caso la energía fotovoltaica suministrada por un panel con una superficie aproximada de 1.00 m^2 y un par de electrodos de Aluminio de formas cilíndricas y concéntricas.

La pureza obtenida en el Hidrógeno fue del 94.6%, encontrándose como impureza principal al Oxígeno, a su vez los parámetros obtenidos en el agua tratada (DQO, Turbidez, pH y Conductividad) se encuentran dentro de los rangos establecidos por la normatividad mexicana.

Palabras clave: tratamiento electroquímico, hidrógeno, energía fotovoltaica.

ABSTRACT

This paper presents the results of the simultaneous production of hydrogen and the electrochemical treatment of surface water. The reactor volume was used of 2.5 L, the workflow 250 mL / min, and the test duration was 5 hours. Conducted the use of renewable energies, in this case the power supplied by a photovoltaic panel with a surface area of 1.00 m^2 and a pair of aluminum electrodes and concentric cylindrical shapes.

The purity was obtained in 93% Hydrogen, Oxygen meeting as the main impurity, turn the parameters obtained in the treated water (COD, turbidity, pH and conductivity) are within the ranges established by Mexican standards.

Key words: electrochemical treatment, hydrogen, photovoltaics.

INTRODUCCIÓN

La energía es indispensable para el desarrollo de nuestra especie. En nuestro planeta la mayor parte de nuestra energía está totalmente basada en los combustibles fósiles contexto que ha contribuido a dos situaciones, primero el aumento de las emisiones mundiales de gases de efecto invernadero influyen en el cambio climático y segundo, la creciente demanda de energía por el aumento poblacional viene acompañada con la disminución en las reservas de petróleo. (Alatorre, 2009)

Ante estas situaciones se han generado búsquedas de fuentes alternativas de energía, como la energía solar, la eólica y la geotérmica, por mencionar algunas. Aunque estas energías renovables se producen a baja escala porque presentan el problema de la aleatoriedad.

El hidrógeno como combustible

Casi cualquier persona conoce algo sobre gases como oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno, gases famosos por su relevancia para la biósfera por lo que reciben gran atención y desde la infancia aprendemos algunos aspectos importantes de ellos, sin embargo el hidrógeno es poco conocido.

A pesar de ello actualmente el hidrógeno es el elemento que se asocia por excelencia con la energía, las ventajas y desventajas del hidrógeno derivan de sus propiedades físicas básicas: la molécula de hidrógeno es la más ligera, la más pequeña y está entre las moléculas más simples, además, es relativamente estable y tiene el más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible y, en caso de accidente, se dispersaría rápidamente. También presenta altas eficiencias en máquinas de combustión interna. (Mendoza, 2006)

Sin embargo aunado a todas las ventajas que dicho gas nos puede ofrecer, el principal problema para utilizarlo como fuente de energía, es que solamente se encuentra en la Tierra combinado con otros elementos ya que su densidad representa apenas el 7% de la del aire y cualquier cantidad que se llegue a producir y a liberar escapa inexorablemente hacia el espacio exterior, por lo que para utilizarlo como fuente de energía es preciso obtenerlo a partir de algún compuesto que lo contenga. (Carbajal *et al.,* 2010)

En este contexto la principal fuente de hidrógeno, potencialmente accesible es el agua, compuesto que se encuentra en cantidades prácticamente inagotables en los océanos.

Electrólisis

El proceso mediante el cual se obtiene el Hidrógeno empleando como compuesto principal al agua se conoce como electrolisis, dicho proceso consta de dos electrodos que están conectados a un flujo de energía eléctrica y que se encuentran sumergidos en la solución, el que está conectado al polo positivo es conocido como ánodo y el conectado al polo negativo como cátodo, cada electrodo atrae a los iones opuestos, así el ánodo atrae a los iones negativos y es el lugar donde aparece el oxígeno, mientras que en el cátodo se atraen a los positivos haciendo que el hidrógeno aparezca allí. (Chang y Williams, 2002). El proceso se puede observar en la figura 1.

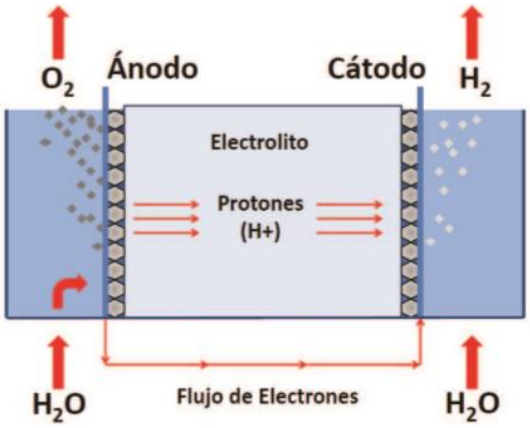


***Figura 1**. Proceso de electrólisis.*

Si la formación de agua a partir de hidrógeno y oxígeno es un proceso que libera energía, el proceso inverso (hidrólisis) tiene un costo energético de igual magnitud.

$$2H_2 + O_2 \rightarrow H_2O + 283\ kJ/mol$$

Por ello se ha buscado implementar energías sustentables que sean capaces de suministrar la energía necesaria para el proceso de electrólisis, reduciendo así los grandes costos económicos que dicho proceso implica, ya que el hidrógeno es una de las energías portadoras más prometedoras del futuro.

Una de estas energías sustentables es la denominada energía fotovoltaica, la cual consiste en hacer que la luz solar incida sobre la superficie de las celdas solares para ser trasformada en energía eléctrica de corriente directa. Esta energía es recogida y conducida hasta un controlador de carga. El controlador tiene la función de enviar toda o parte de esta energía hasta el banco de baterías. La energía almacenada es utilizada para abastecer las cargas durante la noche o en días de baja insolación. Si las cargas a alimentar son de corriente directa, esto puede hacerse directamente desde el arreglo fotovoltaico o desde la batería.

Los elementos principales para hacer uso de dicha energía son las celdas solares, las cuales están elaboradas a base de silicio puro, el carácter de semiconductor se logra con la adición de impurezas de ciertos elementos químicos como el boro y el fósforo. Estas celdas son capaces de generar una corriente de entre 2 y 4 A, a un voltaje de 17.9 V. Las celdas se montan en serie y orientadas siempre hacia el sur para conseguir un voltaje adecuado, esto en el Estado de México por su ubicación geográfica. (Valero *et al.*, 2008)

Además del empleo de energías renovables es preciso diseñar métodos que permitan aumentar la eficiencia en la extracción del gas, uno de estos métodos implican la utilización de un compuesto que se encuentra presente en la gran mayoría de los seres vivos, la Melanina.

Las funciones precisas de la melanina durante este proceso son desconocidas. Sin embargo se ha notado que la melanina tiene la notable capacidad de convertir la radiación de baja energía en una forma más útil de energía. Las observaciones de sus efectos biológicos permiten observar su efecto sobre el agua liberando hidrógeno y oxígeno.

La separación de la molécula de agua por fotopigmentos se denomina fotólisis. La formación de una molécula de oxígeno durante la fotólisis, al parecer, requiere la pérdida simultánea de cuatro electrones a partir de dos moléculas de agua de acuerdo a la reacción:

$$2H_2O \quad 4H^+ + O_2 + 4e^-$$

Un centro de reacción sólo puede generar una carga positiva o su equivalente oxidante a la vez. Este problema hipotéticamente se resuelve por la presencia de 4 átomos de nitrógeno en el centro de reacción de la molécula de melanina, cada uno de los cuales transfiere un solo electrón.(Solis, 2009)

Por otra parte la contaminación atmosférica en las ciudades principales de la zona metropolitana del país muestra altos índices de contaminación por emisión de contaminantes derivados de los combustibles fósiles.

Por ello con este proyecto se pretende contribuir a los inicios de la resolución del problema de la creciente demanda de energía, sobre todo en comunidades donde la producción de ésta sea condicionada por el empleo de combustibles fósiles, brindando además la ventaja de que el tratamiento electroquímico de las aguas proporcionará el abastecimiento de agua para uso y consumo humano con calidad adecuada para prevenir y evitar la transmisión de enfermedades gastrointestinales.

METODOLOGÍA

Tratamiento electroquímico

Para el tratamiento por electrolisis, se utilizó una celda electroquímica en batch (Figura 2) y finalmente se adicionaron llaves de entrada y salida para la recolección de muestras de agua superficial tratada, empleando electrodos de aluminio de formas cilíndricas y concéntricas, las dimensiones de los electrodos son 3.1 y 2.1 cm de diámetro, grosor de 1mm, altura de 10 cm y una distancia entre ánodo y cátodo 6mm.

Ambos electrodos se conectaron a un panel fotovoltaico que suministra corriente directa, utilizando un multímetro digital para medir la corriente y el voltaje suministrados por el sistema.



Figura 2. *Reactor experimental para los tratamientos electroquímicos.*

Los experimentos se realizaron con una muestra inicial de 2.5 L, las condiciones de operación fueron: tiempo de residencia de 45 min, temperatura ambiente entre 18 y 20°C, concentración del electrolito soporte 0.02 M (Na_2SO_4) y agitación constante.

Medición de los parámetros del agua superficial

Las muestras de agua superficial se obtuvieron de una presa ubicada en la comunidad de San Cayetano de Morelos del Estado de México, junto a la autopista Libramiento Ruta de la Independencia de Toluca. El muestreo no se realizó en toda la presa, se tomaron muestras en el mismo lugar y se recolectaron en garrafones de 20 litros, los cuales fueron trasladados al CCIQS UAEM-UNAM.

a) Medición del pH.
Se empleó un equipo Conductronic con un sensor de pH, ajustando con una solución buffer de pH 4 y 7para calibrar. En un vaso pequeño se coloca la muestra y se toman las mediciones.

b) Medición de la conductividad.
Del medidor Conductronic se desconecta el sensor pH y se conecta el sensor de conductividad.

c) Medición de la Temperatura.
Se desconecta el sensor de conductividad del medidor Conductronic y se conecta el de temperatura, oprimiendo el botón °C, se procede a realizar la medición en la muestra.

d) Medición de la turbiedad.
Se hizo uso del espectrofotómetro Hach DR3000, para realizar las mediciones se ajusta a una longitud de onda de 450nm.

e) Medición de DQO.
Se utiliza el espectrofotómetro Hach DR5000 y viales Hach con una solución preparada para la determinación de la Demanda Química de Oxígeno, empleando 2mL de muestra para cada determinación.

Electrocoagulación-producción de Hidrógeno en continuo acoplado al sistema fotovoltaico

Las muestras de agua superficial, con una concentración de Na_2SO_4 0.02 M, se vacían en un contenedor con una llave de salida que se acopla al reactor conectado al panel fotovoltaico, se colocan los multímetros en serie y en paralelo al reactor para medir el voltaje y la corriente total. Se regulan los flujos de entrada y salida del agua (250mL/min). Una vez trascurrido el tiempo de residencia se recolectaron muestras cada 15 minutos que fueron analizadas en los parámetros descritos para la muestra de agua superficial, sumando en estos análisis el COT (Carbono Orgánico Total), utilizando el equipo Apollo 9000 empleando una curva de 1-400ppm de C.

Al terminar las pruebas se llevaron las muestras del gas Hidrógeno al cromatógrafo de gases VARIAN CP-3800 donde previamente se establecieron los parámetros del método: temperatura del horno TCD 230°C, flujo de la columna 0.9 mL/min, presión de la columna 3.5 psi, volumen de inyección 200 µL y tiempo de retención 15 min; para la determinación de las impurezas presentes en el gas, en este caso se midieron estándares de CO, CO_2 y O_2.

Para la determinación de la pureza del hidrógeno se empleó una curva de calibración realizada con Hidrógeno y Nitrógeno de alta pureza en concentraciones de 50-100% (H).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Medición de los parámetros del agua superficial

Los resultados de los parámetros del agua superficial empleada se muestran en la tabla1.

***Tabla 1**. Parámetros del agua superficial.*

pH	7.45
Conductividad	366 µS/cm
Temperatura	18.7°C
Turbiedad	225.6 FAU
DQO	130 mg/L como O_2.

Se observa que el valor de turbiedad supera el límite permisible por normatividad (NOM-127-SSA1-1994) de 5 unidades nefelométricas (UTN), mientras que el valor de pH se encuentra dentro de los límites establecidos (6.5-8.5).

La temperatura es un parámetro físico de suma importancia para los ecosistemas hidráulicos, aunque no es parte de las características de calidad del agua. Cuando la temperatura aumenta, disminuye la concentración de oxígeno disuelto y si las aguas son deficientes en oxígeno, esto puede ocasionar la muerte de especies acuáticas, especialmente peces, en este caso no se supera el valor de la temperatura ambiente.

La DQO en aguas superficiales debe ser sumamente baja y es un parámetro a determinar cuando la calidad del agua es incierta, en este caso el valor de 130 mg/L como O_2, indica la presencia de una gran cantidad de materia orgánica e inorgánica susceptible a ser oxidada.

Medición de los parámetros del agua superficial tratada

A continuación se muestran los resultados de los parámetros del agua superficial tratada posteriores a los 45 minutos estimados como tiempo de residencia, empleando el par de electrodos de aluminio acoplados al panel solar.

Se observa que el parámetro pH presenta una variación entre 8.01 y 9.44,

La determinación de conductividad al igual que los demás parámetros es de gran importancia pues nos dio una idea del grado de mineralización del agua durante el tratamiento electroquímico. y a pesar de que solo es un parámetro regulado por límites máximos permisibles en descargas de aguas residuales al alcantarillado o a cuerpos receptores, también es un parámetro de calidad del agua para actividades agrícolas, contacto primario y para el consumo humano.

La temperatura fue un factor que vario dependiendo de las condiciones climáticas durante el desarrollo de las pruebas.

En este caso se presentó la oportunidad de efectuar en las muestras la prueba de Carbono Orgánico Total (COT), en esta técnica se cuantifico todo el material orgánico contenido en el agua, material que denotó una notable disminución durante el transcurso de la prueba y a pesar de que todavía no se tienen parámetros de calidad es una forma sencilla de evaluar el riesgo de consumir agua con una composición incierta.

Así mismo la prueba de DQO efectuada a las muestras obtenidas durante el tratamiento electroquímico presentan una disminución en la concentración de material tanto orgánico como inorgánico susceptible a ser oxidado.

La transparencia del agua es muy importante cuando está destinada al consumo del ser humano, razón por la cual, la determinación de la turbiedad fue muy útil como indicador de la calidad del agua

tratada en este estudio ya que a partir de los 195 minutos de prueba, los valores obtenidos en unidades nefelometricas se localizaron por debajo del límite establecido por la normatividad (NOM-127-SSA1-1994).

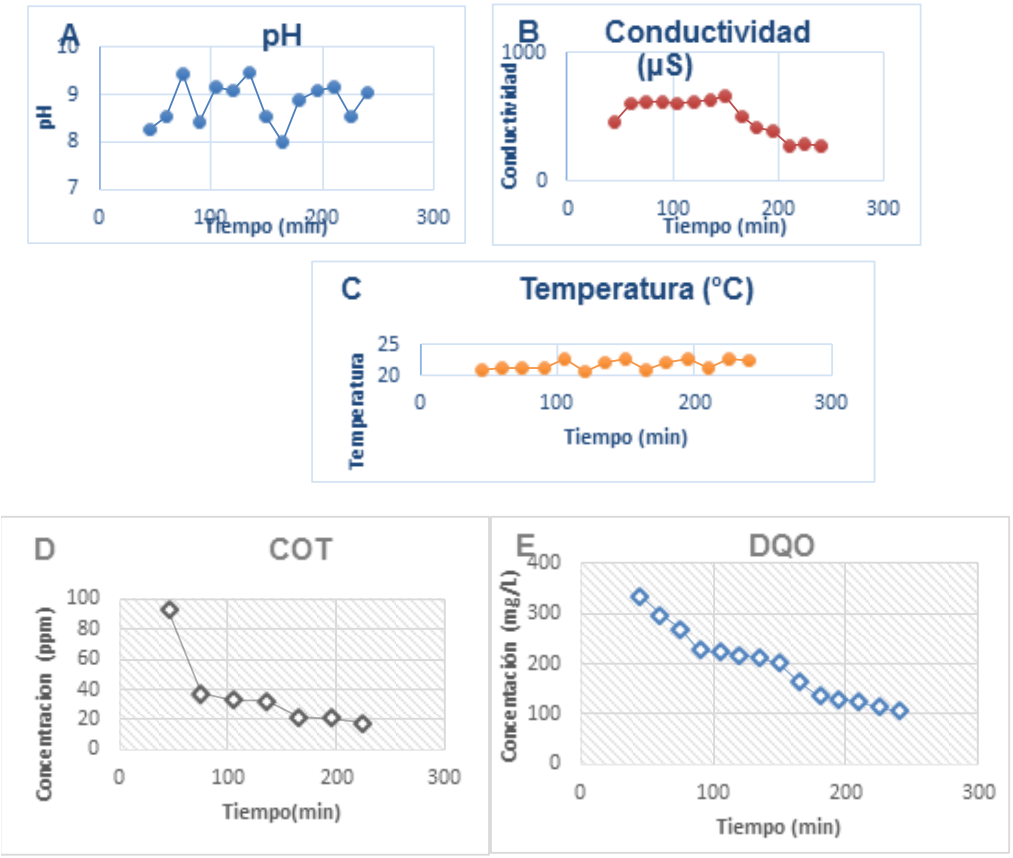


Figura 3. *Parámetros del agua superficial tratada: A) pH, B) Conductividad, C) Temperatura, D) Carbono Orgánico Total y E) Demanda Química de Oxígeno.*

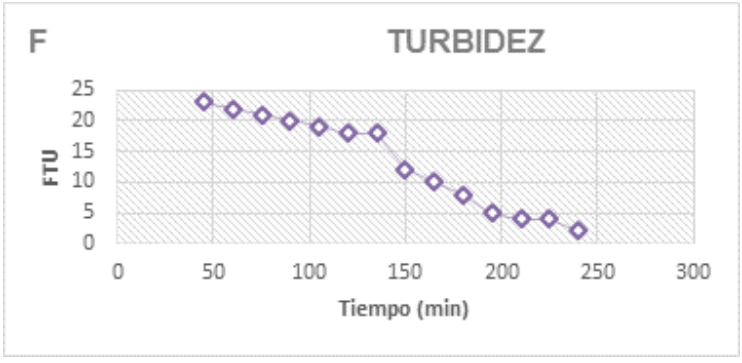


Figura 4. *Parámetros del agua superficial tratada: F) Turbidez.*

Se observa que el parámetro pH presenta una variación entre 8.01 y 9.44.

La determinación de conductividad al igual que los demás parámetros es de gran importancia pues nos dio una idea del grado de mineralización del agua durante el tratamiento electroquímico. y a pesar de que solo es un parámetro regulado por límites máximos permisibles en descargas de aguas

residuales al alcantarillado o a cuerpos receptores, también es un parámetro de calidad del agua para actividades agrícolas, contacto primario y para el consumo humano.

La temperatura fue un factor que vario dependiendo de las condiciones climáticas durante el desarrollo de las pruebas.

En este caso se presentó la oportunidad de efectuar en las muestras la prueba de Carbono Orgánico Total (COT), en esta técnica se cuantifico todo el material orgánico contenido en el agua, material que denotó una notable disminución durante el transcurso de la prueba y a pesar de que todavía no se tienen parámetros de calidad es una forma sencilla de evaluar el riesgo de consumir agua con una composición incierta.

Así mismo la prueba de DQO efectuada a las muestras obtenidas durante el tratamiento electroquímico presentan una disminución en la concentración de material tanto orgánico como inorgánico susceptible a ser oxidado.

La transparencia del agua es muy importante cuando está destinada al consumo del ser humano, razón por la cual, la determinación de la turbiedad fue muy útil como indicador de la calidad del agua tratada en este estudio ya que a partir de los 195 minutos de prueba, los valores obtenidos en unidades nefelometricas se localizaron por debajo del límite establecido por la normatividad (NOM-127-SSA1-1994).

Producción de hidrógeno

En la figura 4 se observa la curva de calibración obtenida para determinar la pureza del Hidrógeno obtenido en el tratamiento.

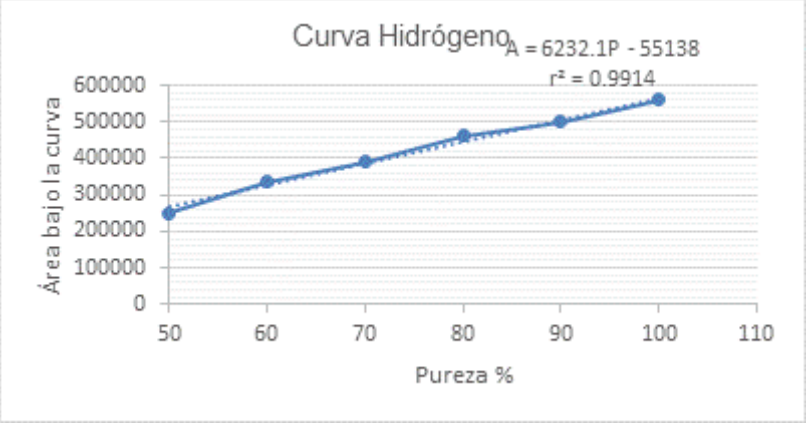


Figura 4. *Curva de calibración: porcentaje de pureza Hidrógeno.*

De la ecuación de la curva se despeja la pureza (P), quedando:

$$P = \frac{A + 55138}{6232.1}$$

Con esta ecuación se calculó la pureza del Hidrógeno obtenido durante el experimento.

La tabla 2 muestra los resultados de la pureza del hidrógeno obtenido durante el tratamiento electroquímico del agua superficial.

***Tabla 2**. Pureza del Hidrógeno obtenida con electrodos de Aluminio.*

Tiempo de retención (min)	Área de respuesta	Pureza (%)
0.69	524445.2	92.9
0.71	545413	96.3
0.7	Promedio	94.6

Impurezas presentes en el Hidrógeno

La impureza que denota el análisis cromatográfico de las muestras obtenidas de gas Hidrógeno, indican la presencia del Oxígeno, ya que se observan picos entre los 3.5 y 4 min, valores muy semejantes al obtenido con el estándar analizado de 3.5 min.

Por otra parte no se encontró la presencia de CO_2 ni de CO, ya que el tiempo de retención de los estándares de dichos gases se encuentra a los 9 y 13 min respectivamente, la muestra analizada no presentó picos en esa zona.
La figura 5 muestra la imagen del cromatograma obtenido para la identificación de las impurezas presentes en las muestras.

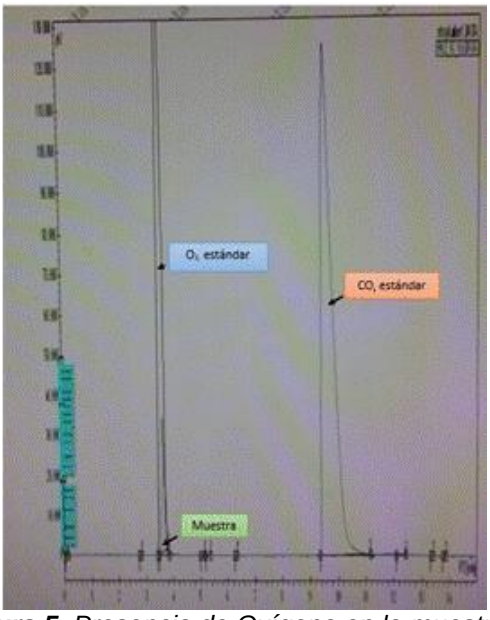


***Figura 5.** Presencia de Oxígeno en la muestra de Hidrógeno.*

CONCLUSIONES

La situación energética que actualmente se está viviendo y con la infinidad de repercusiones que se tienen como la creciente contaminación, el cambio climático, los conflictos internacionales por el acceso a los recursos y sobre todo el notable agotamiento de los combustibles fósiles, implican la aplicación de nuevas tecnologías energéticas, destacando entre muchas la del Hidrógeno.

En este contexto, todo respalda que el futuro de la energía pasa por el Hidrógeno que además de proporcionar más alto contenido de energía por unidad de peso que cualquier otro combustible, produce baja contaminación y sobre todo puede ser usado para transporte, calor y generadores de poder en lugares donde es difícil usar electricidad.

Y debido a que durante la electrólisis se requieren grandes cantidades de electricidad, es muy importante tomar en cuenta los distintos métodos de producción de electricidad para tener así una visión global sobre la conveniencia de emplear este método para la obtención de hidrógeno. En este trabajo la evaluación de la energía solar se mostró satisfactoria, y a pesar de que solo se empleó un panel solar, éste suministró la energía necesaria para el tratamiento electroquímico con resultados por demás convenientes no solo en la calidad del agua sino en la obtención del Hidrógeno. Por lo que a la larga la reducción de los costos se tornaría muy satisfactoria, además de que propiciaría las condiciones para la obtención de un combustible con un impacto ambiental inferior a los convencionales.

Por ello con este proyecto se pretende contribuir a los inicios de la resolución del problema de la creciente demanda de energía, sobre todo en comunidades donde la producción de ésta sea condicionada por el empleo de combustibles fósiles, brindando además la ventaja de que el tratamiento electroquímico de las aguas proporcionará el mejoramiento de la calidad de la misma.

Finalmente conllevará a la disminución de las emisiones de contaminantes por el uso de combustibles fósiles.

REFERENCIAS

Alatorre F. C. (2009). Energías renovables para el desarrollo sustentable en México, México, SENIER

Carvajal H., Babativa J., Alonso J. (2010). Estudio sobre producción de H_2 con hidroelectricidad para una economía de hidrógeno en Colombia. Ingeniería y Competitividad, 12: 31-42.

Chang R., Williams C. (2002). Química General. 7ª Ed. McGraw-Hill. p 884.

Mendoza M. A. (2006). El hidrógeno y la energía. Ciencia Ergo Sum, 13: 99-104

NMX-AA-093-SCFI-2000. Análisis de agua-determinación de la conductividad electrolítica.

NMX-AA-030-SCFI-2001. Análisis de agua-determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas -método de prueba.

NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental. Agua para uso y consume humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.

Rozendal R. A. (2007). Hydrogen Production through Biocatalyzed Electrolysis. Tesis doctoral de la Universidad de Wageningen, Wageningen, Países Bajos.

Sanz Villuendas R. (2010). Estudio tecnológico sobre el vector de hidrógeno y sus aplicaciones en el siglo XXI. Ingeniería, Universidad de Zaragoza.

Solis A. (2009). Melanina. La clorofila humana. y la posibilidad de que sea la tan buscada material obscura (dark matter) del Universo. 1ª Ed. Mundi Comunicaciones S. A de C.V. p. 51-57

Valero D., Ortiz J., Expósito E., Montiel V., Aldaz A. (2008). Electrocoagulation of a synthetic textile effluent powered by photovoltaic energy without batteries: Direct connection behavior. Science Direct ELSEVIER, 92: 291-297.

Biodegradación del efluente de una industria de resinas fenólicas con hongos de podredumbre blanca-estudio preliminar

Ortega Aguilar Rosa Elena, Muro Urista Claudia Rosario, Díaz Nava María del Carmen, Illescas Martínez Francisco Javier, Vázquez Rivas Elizabeth

Instituto Tecnológico de Toluca. Avenida Tecnológico s/n. Ex Rancho la Virgen Metepec, Edo. De México, CP 02200.

reortega@ittoluca.edu.mx

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El fenol es uno de los contaminantes más peligrosos en los efluentes industriales, nocivo a la salud, aún en bajas concentraciones. Existen muchos métodos convencionales de tratamiento para los residuales fenólicos, sin embargo, presentan el problema de producir efluentes secundarios y subproductos peligrosos. Los procesos biológicos han demostrado ser procesos atractivos y exitosos. Este estudio se realizó para probar la eficiencia de dos hongos macroscópicos *Phanerochaete chrysosporim* y *Coriolopsis polyzona* para la degradación del fenol. Se aplicó un diseño factorial (2^2) con la finalidad de determinar el efecto de la concentración de glucosa y fenol presente en el efluente fenólico (factores) y sus interacciones sobre las variables de respuesta (crecimiento y decoloración). Encontrando que las concentraciones de glucosa y fenol tuvieron efecto sobre el crecimiento y la decoloración, por otro lado, la interacción entre los dos factores tuvieron un efecto significativo para el caso de *Coriolopsis polyzona.*

Palabras clave: biodegradación de fenol, hongos de podredumbre blanca, residuos fenólicos, diseño factorial.

ABSTRACT

Phenol is one of the most hazardous pollutants present in industrial effluent. It is of considerable health concern even at low concentration. There are many conventional methods for the treatment of phenolic wastes. But they suffer from the problem of secondary effluent and hazardous by-products. Biological treatment has proved to be attractive and successful process. The present study was undertaken to test the efficiency of two wild macrofungi *Phanerochaete chrysosporim* and *Coriolopsis polyzona* for the biodegradation of phenol. A complete factorial design (2^2) was made in order to determine the effect of glucose and phenolic effluent concentration (factors) and their interactions influence on the studied response. Glucose and phenol concentration has effect on the reduction of coloration; on the other hand, the interactions between the two factors have significant effects on the decrease of coloration in *Coriolopsis polyzona* case.

Key words: phenol biodegradation, white rot fungi, phenolic waste, factorial design.

INTRODUCCIÓN

El fenol es uno de los contaminantes más peligrosos en los efluentes industriales, son relativamente comunes en desechos de industrias y procesos en la química (detergentes, colorantes, pesticidas, explosivos, producción de resinas, nylon, plastificantes, esmaltes, desinfectantes, biocidas, drogas, aditivos para aceites), petroquímica (refino del petróleo), farmacéutica, galvánica, textil, agroalimentaria (vinícola, oleica), forestal (papel, pulpa), siderúrgica y fotográfica (reveladores), entre otras (El-Ashtoukhy *et al.* 2013; Jayachandran *et al.*, 2008; Marrot *et al.* , 2006; Veeresh et al. 2004; Jadhav and Vanjara 2004 . Paula *et al.*, 1998; Bandyopadhyay *et al.*, 1998; Mahadevaswamy *et al.*, 1997). Los compuestos aromáticos como el fenol y sus derivados son sustancias corrosivas y tóxicas, siendo peligrosos para la salud humana y para el ambiente; al introducirse como desechos industriales en los ecosistemas acuáticos afectan adversamente a la biota nativa, incluyendo algas protozoarios, invertebrados e invertebrados (Babich y Davis, 1981) su impacto negativo se ve agravado porque son difíciles de degradar y eliminar, son bioacumulables y recalcitrantes (Annachatre and Gheewala 1996) su concentración puede variar entre uno y varios cientos de miligramos por litro (Moussavi et al. 2008). La exposición aguda al fenol causa desordenes al sistema nervioso central, depresión al miocardio, quemaduras en la piel, pudiendo también causar daño hepático (Wang et al. 2011; Annadurai *et al.* 2007; Arutchelvan *et al.*, 2006; Kumar *et al.*, 2005), por sus efectos adversos sobre la biota acuática, el fenol se ha especificado como uno de los 129 compuestos químicos prioritarios, se considera tóxico desde 1977 según el Acta de Enmiendas a la Ley de Agua Limpia y para la cual la agencia Norteamericana de protección al ambiente (EPA) constituye un criterio de calidad del agua (Singh et al. 2013; Babich and Davis 1981). A concentraciones tan bajas como 5 mg/L, el fenol imparte al agua un olor típico tras la cloración, mientras que la Organización Mundial de la Salud estableció como concentración máxima permisible 1 mg/L de fenol para agua potable (Saravanan et al. 2008).

Con esto, se pone de manifiesto la necesidad de delimitar los niveles máximos emitidos de compuestos fenólicos en efluentes industriales, en función del tipo de cauce donde son vertidos y los usos de los mismos, así como, su eliminación mediante el tratamiento más adecuado. Se han propuesto diversos métodos químicos y físicos de eliminación de fenol como polimerización, oxidación húmeda, ozonización oxidación avanzada, foto-descomposición, electrocoagulación intercambio iónico adsorción extracción y filtración con membranas, con el inconveniente de que muchos de estos son altos consumidores de energía, no económicos o bien producen residuos que degradan el ambiente.

Otra opción de tratamiento son los procesos biológicos con la ventaja la degradación de contaminantes, transformándolos en productos finales simples (Pradeep et al. 2011), lo que ha motivado un interés creciente en ellos. Aunque la velocidad y grado de la biodegradación del compuesto químico depende fuertemente tanto de su estructura como de su ambiente (Annachatre y Gheewala 1996). Este tipo de tratamientos pueden clasificarse en microbianos y enzimáticos.

El fenol y compuestos aromáticos pueden ser degradados por varios microorganismos que utilizan al fenol como única fuente de carbono y energía para su crecimiento, entre las bacterias se han descrito trabajos con *Alcaligenes, Arthrobacter, Pseudomonas, Cyanobacterium, Bacillus, entre los hongos se citan, Candida, Fusarium, Graphium, Ochromonas, Aspergillus, Phanerochaete, Rhodococus, Rhodotorula, Sphigmonas y Trichosporon (*Basha *et al., 2010).* Entre los microorganismos más populares se encuentra *Pseudomonas putida,* así como otras especies bacterianas que degradan el fenol a concentraciones relativamente bajas (Benefield y Clifford, 1980). En contraste con las bacterias, los hongos son capaces de extender la localización de su biomasa a través del crecimiento de sus hifas, son capaces de crecer bajo condiciones ambientales de estrés como disponibilidad baja de nutrientes, baja actividad de agua, y valores bajos de pH, donde el crecimiento bacteriano podría estar limitado. Se ha reportado que las especies *Trichosporon cutaneum, Candida*, *Rhodotorula, Fusarium flocciferum, y el* hongo de podredumbre blanca (HPB) *Phanerochaete chrysosporium* son capaces de

metabolizar los fenoles (Hofrichter *et al.*, 1992; Anselmo y Novais, 1984; Valli y Gold, 1991; Kennes y Lema, 1994; Lu *et al.*, 2009).

Los basidiomicetos son considerados un grupo muy interesante de hongos, dadas sus capacidades adaptativas excepcionales que les permiten actuar como degradadores naturales de la lignocelulosa, pueden degradar todos los polímeros de la madera, incluyendo la lignina, el uso de los HPB parece promisorio para la remediación de contaminantes que incluyen al fenol y sus compuestos derivados (Brodkorb y Legge, 1992). Se considera posible identificar muchas cepas más de HPB's que sean adecuadas para emplearse como agentes en procesos de biorremediación entre los cientos de especies que aún no han sido examinados a este respecto (Lee *et al.*, 2014).

Dada la problemática que representan los efluentes contaminados con compuestos fenólicos, la finalidad de este trabajo es explorar la capacidad del HPB *Coriolopsis polyzona* para depurar un efluente industrial fenólico, comparando con la presentada por *Phanerochaete chrysosporium.*

METODOLOGÍA

Características del efluente

Se utilizó el efluente de una industria que procesa y emplea resinas fenólicas en el Estado de México, los parámetros de interés fueron la demanda química de oxígeno (DQO), determinado mediante el método de oxidación con dicromato de potasio en reflujo cerrado y valoración volumétrica, descrito en la NMX-AA-030-SCFI-2001, turbiedad con un turbidímetro marca Cole Parmer modelo Vernon Hills, Illinois 60061 NMX-AA-038-SCFI-2001, para conductividad se utilizó un equipo Denver Instrument modelo 250 NMX-AA-093-SCFI-2000, sólidos totales, el pH de acuerdo con la norma NMX-AA-008-SCFI-2011 y fenoles totales conforme a la NMX-AA-050-SCFI-2001 empleando un espectrofotómetro UV/VIS marca PerkinElmer modelo Lambda 35.

Microorganismos

Se utilizaron cepas nativas, *Phanerochaete chrysosporium del* estado de Morelos, identificada como HEMIM-5 fue proporcionada por la facultad de Biología de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, *Coriolopsis polyzona* fue aislada de la región de la Huasteca Hidalguense (Cruz Ramírez *et al.,* 2012) y proporcionada por la Universidad Politécnica de Pachuca.

Mantenimiento de las cepas

Se prepararon cajas de Petri y tubos de cultivo con medio PDA, esterilizados a 121°C y en condiciones asépticas se depositó un cubo de un cm, se incubaron a 30°C, durante 7 días posteriormente se conservaron a 4°C hasta su uso, los tubos se resembraron cada tres meses y las cajas cada semana, para los ensayos se utilizaron cajas con no más de 7 días de resiembra.

Condiciones de cultivo

Se diseñó un experimento factorial 2^2, donde los factores considerados fueron concentración de fenol y concentración de glucosa para cada una de las cepas probadas, se trabajó en medio sólido, la composición básica consistió de agar-agar 17 g/L, almidón de papa 20 g/L, tartrato de amonio 15 mM, lactato de sodio 20 mM, $MnSO_4$ 40 mg/L, rojo 2 100 mg/L, para los factores probados, la concentración de glucosa fue de 0 y 10 g/L, efluente fenólico para concentraciones en el medio de 930 y 1550 mg/L, según correspondiera.

En condiciones asépticas las cajas se inocularon depositando en el centro un cubo de 1 cm del cultivo correspondiente con 7 días de resiembra como máximo, se incubaron a 30°C, realizando mediciones diarias del diámetro de crecimiento de hongo.

Como control se sembraron cada hongo en cajas con medio PDA y 100 mg/L de rojo fenol, se incluyeron además los blancos correspondientes sin el inóculo, las pruebas fueron realizadas por triplicado.

Prueba de decoloración

Se utilizó la decoloración del colorante rojo 2 como método de selección para determinar si el hongo de podredumbre blanca fue capaz de degradar el fenol ya que ha sido reportada una relación entre la actividad ligninolítica y la decoloración, para esta técnica se midió diariamente el halo de decoloración obtenido en cada una de las cajas sembradas e incubadas a 30°C.

Análisis de datos

Para el análisis de los datos de crecimiento y decoloración se utilizó el programa Excel, se aplicó análisis de variancia (ANOVA) para un diseño factorial 2^2, a un nivel de significancia de 0.05.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Características del efluente

Durante el periodo de este estudio se colectaron cuatro muestras, con frecuencia mensual, al determinar las características mencionadas en la metodología se observó gran variabilidad entre ellas, los valores máximos y mínimos encontrados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1.*Valores máximos y mínimos para las propiedades del efluente fenólico*

Parámetro	Unidades	Valor máximo	Valor mínimo
Fenoles			
Método colorimétrico	mg/L	35574	1007
Absorción a 254 nm		34060	1016
DQO	mg/L	35555	980
Turbiedad	NTU	752	51.6
Conductividad	µS/cm	1888	69.54
Sólidos totales	mg/L	0.367	0.005
pH	unidades	6.9	4.04

De los valores presentados se observa que los parámetros prioritarios resultan ser la concentración de fenoles y DQO, como era de esperarse al aumentar la concentración de fenoles la DQO también lo hace, por lo que es necesario aplicar un proceso adecuado de remoción del fenol para que este efluente pueda ser dispuesto adecuadamente o en su caso reutilizado en el proceso.

Efecto de la concentración de glucosa y fenol

Para evaluar el proceso de decoloración del rojo 2 empleado como indicativo de actividad ligninolítica se realizó un diseño factorial donde la concentración de glucosa y fenol se consideraron los factores principales, en la tabla 2 se presentan los niveles considerados.

Las variables de respuesta fueron la velocidad de crecimiento y velocidad de decoloración, obtenidas como la razón entre el diámetro en centímetros y el tiempo en días requerido por los hongos para

alcanzarlo, para facilitar el manejo en los datos los valores se presentan codificados, lo que consiste simplemente en multiplicar la mencionada razón por 10^2.

Tabla 1. *Valores asignados a los niveles para los factores en el diseño 2^2*

Factores	Nivel bajo	Nivel alto
	-	+
Concentración de glucosa (g/L) X_1	0	10
Concentración de fenol (mg/L) X_2	930	1550

Las combinaciones correspondientes para cada corrida y los niveles correspondientes son los mostrados en la tabla 2

Tabla 2.*Combinación de los niveles para los factores en el diseño 2^2*

Número de experimento	X_1	X_2
1	-1	-1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	+1	+1

Para *Coriolopsis polyzona* la gráfica de la figura 1 presenta los resultados codificados de los efectos producidos al variar las concentraciones de glucosa y fenol sobre la velocidad de crecimiento, se observa que para las condiciones estudiadas no existe interacción entre los factores, siendo el efecto de la glucosa positivo ya que se registra aumento en la velocidad de crecimiento al incrementarse la concentración de glucosa, este efecto es muy marcado cuando la concentración de fenol se encuentra en el nivel alto siendo más pequeño cuando se trata del nivel bajo de fenol, observando que cierta tendencia a presentar interacción entre ambos factores para niveles superiores en la concentración.

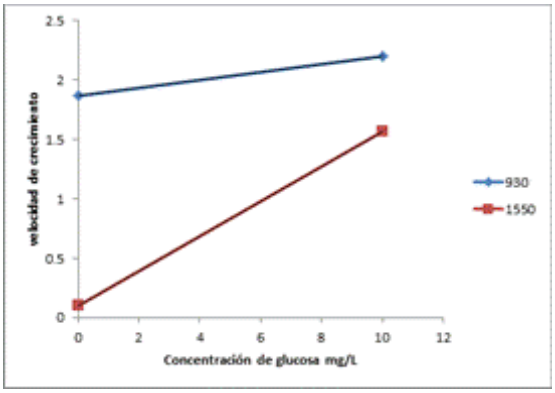


Figura 1*. Efecto de la variación en concentración de glucosa y fenol para el crecimiento de Coriolopsis polizona.*

El comportamiento es diferente para la velocidad de decoloración como se observa en la figura 2, manifestándose claramente en este caso la interacción entre los factores, encontrando que los efectos son negativos tanto para la interacción como los factores principales.

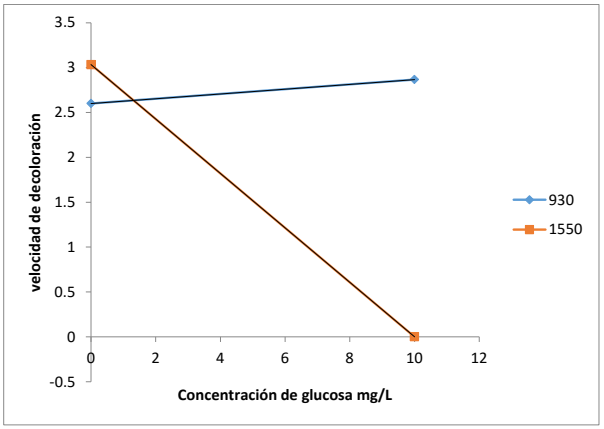


Figura 2. *Efecto de la variación en concentración de glucosa y fenol para la decoloración producida por Coriolopsis polizona.*

De acuerdo con lo anterior el comportamiento para la producción de biomasa es diferente al que presenta la decoloración y producción de enzimas ligninolíticas lo que está de acuerdo con lo demostrado por Jaouani *et. al.* (2006, 2003) para la decoloración del agua residual generada en la producción de aceite de olivo, debida a compuestos fenólicos.

Para el caso de *P. chrysosporium los* efectos producidos por la variación de ambas variables son mayores a los presentados por *C. polizona,* siendo más evidente para el crecimiento, lo que se observa al comparar las figuras 1 y 2 con 3 y 4 respectivamente.

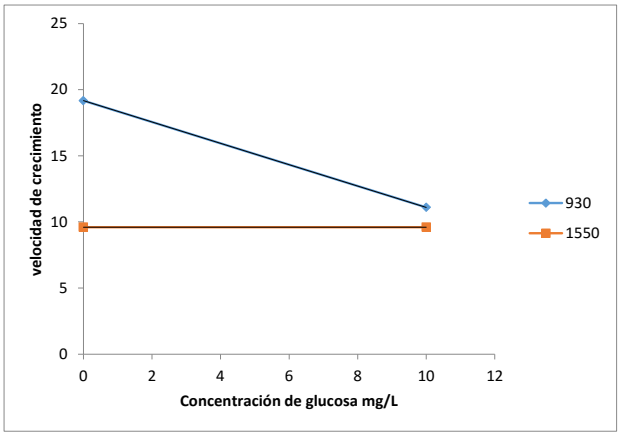


Figura 3. *Efecto de la variación en concentración de glucosa y fenol para el crecimiento de Phanerochaete chrysosporium.*

Lo anterior se explica por las diferencias en las características propias de cada cepa ya que para los controles empleados, donde el medio utilizado consistió en PDA y colorante, la velocidad de crecimiento del *P. chrysosporium* fue dos veces la de *C. polizona*, mientras que la que corresponde a la decoloración fue el triple, lo que coincide con lo mostrado por Sayadi y Ellouz (1993), donde entre varios hongos de podredumbre blanca probados, *P. chrysosporium* mostró el potencial más alto de descontaminación de las aguas residuales producidas en la obtención de aceite de olivo.

Con respecto al comportamiento de la velocidad de crecimiento, la gráfica de la figura 3 muestra que para estas condiciones no se encuentra interacción entre los factores, siendo la tendencia a manifestarse a concentraciones mayores. Se observa además que la concentración de fenol tiene el

mayor efecto siendo notoria la disminución en la variable al aumentar el nivel de glucosa para el nivel bajo de fenol, contrario a la respuesta presentada en el nivel alto de fenol, donde se mantiene prácticamente invariable.

El comportamiento encontrado para la velocidad de decoloración fue semejante al descrito, sólo que positivo, ya que al incrementarse la concentración de glucosa también lo hizo la variable de respuesta para e nivel bajo de concentración de fenol, siendo invariable para el nivel alto de fenol, según se observa en la gráfica de la figura 4.

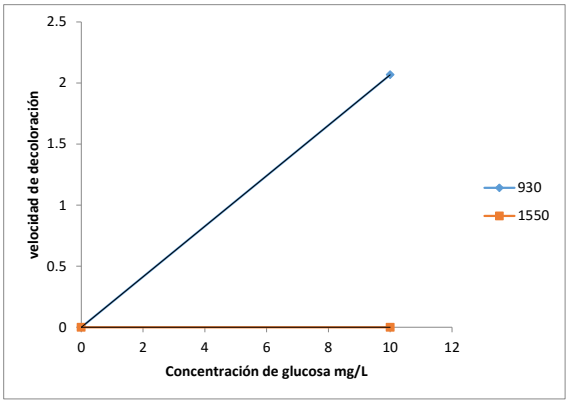


Figura 4. *Efecto de la variación en concentración de glucosa y fenol para la decoloración producida por Phanerochaete chrysosporium.*

Se consideró la capacidad de decoloración como indicativo de la producción de enzimas ligninolíticas y como reflejo del potencial de degradación de los compuestos fenólicos presentes en el efluente estudiado. En este caso se encontraron respuestas diferentes para *C. polyzona* y *P. chrysosporium* con la variación de los factores, lo que puede asociarse a patrones de comportamiento distintos para estos hongos, de acuerdo a lo descrito por Jaouani *et. al.* (2003) quienes mostraron diferencias en el patrón de producción de enzimas para varias cepas de hongos de podredumbre blanca que sugieren que el desteñido de colorantes se asegura por varios mecanismos, además demostraron para *C. polyzona* que una decoloración exitosa estuvo asociada con la degradación de compuestos aromáticos tanto de pesos moleculares altos, como bajos, indicando la posible despolimerización de polifenoles y la degradación de compuestos fenólicos de pesos moleculares bajos.

CONCLUSIONES

Se comprobó que *Phanerochaete chrysosporium* es capaz de crecer en el efluente fenólico, con un efecto importante en la velocidad de crecimiento debido a la variación en la concentración de glucosa, sin interacción entre los factores, *Coriolopsis polyzona* mostró una fuerte interacción entre la concentración de glucosa y la del efluente fenólico, la velocidad de decoloración mostrada por *P. chrysosporium* fue mayor a la de *C. polyzona*, por lo que ambos resultarían viables para la depuración, sin embargo se considera conveniente continuar los estudios con este último, debido a que la eficiencia del tratamiento bilógico puede mejorarse mediante la selección cuidadosa de las condiciones del proceso que influyen la decoloración y producción de enzimas, entre las que se encuentran el medio de cultivo.

REFERENCIAS

Annachhatre A.P. and Gheewala S.H. (1996). Biodegradation of chlorinated phenolic compounds. *Biotechnology Advances*, 14: 35-56.

Annadurai G., Ling L.Y. and Lee J.F, (2007). Biodegradation of phenol by Pseudomonas pictorumon immobilized with chitin, *Afr. J. Biotechnol*., 6: 296- 303.

Anselmo, A.M. & Novais, J.M. (1984). Isolation and selection of phenol degrading microorganisms from an industrial effluent. *Biotechnol. lett*., 9: 601-606.

Arutchelvan V., Kanakasabai V., Elangovan R., Nagarajan S. and Muralikrishnan V., (2006). Kinetics of high strength phenol degradation using Bacillus brevis, *J. Haz. Mat.,* 129: 216–222.

Babich H, Davis DL (1981) Phenol: a review of environmental and health risks. *Regul Toxicol Pharmacol* 1: 90–109.

Bandyopadhyay, K., Das, D. & Maiti, B.R. (1998). Kinetics of phenol degradation using Pseudomonas putida MTCC 1194. *Bioprocess eng*., 18: 373-377.

Basha K. M., Rajendran A, and Thangavelu V. (2010). Recent advances in the Biodegradation of Phenol. *Asian J. Exp. Biol. Sci*., 2: 219-234.

Berfield, L.D. & Randall, CW. (1980). Biological process Design for waste water treatment. Prentice Hall, New Jersey.

Brodkorb T. S. and Legge R. L. (1992). Enhanced biodegradation of phenanthrene in oil tar-contaminated soils supplemented with Phanerochaete chrysosporium. *Applied. Environ. Microbiol*., 58: 3117-3121

Cruz-Ramírez M.G., Rivera-Ríos J.M.,. Téllez-Jurado A, Maqueda Gálvez A.P., Mercado-Flores Y., Arana-Cuenca A. (2012). Screening for thermotolerant ligninolytic fungi with laccase, lipase, and protease activity isolated in Mexico. *Journal of Environmental Management* 95: S256-S259

El-Ashtoukhy E-S.Z., El-Taweel Y.A., Abdelwahab O., Nassef E.M..(2013). Treatment of Petrochemical Wastewater Containing Phenolic Compounds by Electrocoagulation Using a Fixed Bed Electrochemical Reactor. *Int. J. Electrochem. Sci*., 8 1534 - 1550

Hofrichter M., Gunther T. & Fritsche W. (1992). Metabolism of phenol, chloro- and nitrophenols by the Penicillium strain Bi 7/2 isolated from a contaminated soil. *Biodegradation*, 3: 415-421

Jadhav DN, Vanjara AK (2004) Removal of phenol from wastewater using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon. *Indian J Chem Technol* 11: 35–41.

Jaouani, A., Sayadi, S., Vanthournhout, M., Pennickx, M.J., 2003. Potent fungi for decolourisation of olive oil mill wastewaters. *Enz. Microb. Technol*. 33, 802–809.

Jaouani A., Tabka M. G., Penninckx M. J. (2006). Lignin modifying enzymes of Coriolopsis polyzona and their role in olive oil mill wastewaters decolourisation. *Chemosphere* 62: 1421–1430.

Jayachandran V.P. and Kunhi A.A.M. (2008).,Degradation of 3-chlorobenzoate and phenol singly and in mixture by a mixed culture of two orthopathway following Pseudomonas strains*, J. Indust. Micro.Biotech*., 36: 219-27.

Kennes, C. & Lema, J.M. (1994). Simultaneous biodegradation of p-cresol and phenol by the basidiomycete Phanerochaete chrysosporium. *J. Ind. Microbiol*., 13: 311-314.

Kumar A., Kumar S. and Kumar S., (2007). Biodegradation kinetics of phenol and catechol using Pseudomonas putida MTCC 1194, *Biochem. Engin. J.*, 22 (2), 151–159, (2005).

Lee Y. M., Kim G., Kim J. (2014). Biotechnological procedures to select white rot fungi for the degradation of PAHs. *Journal of Microbiological Methods* 97: 56–62

Lu Y., Yan L., Wang Y., Zhou S., Fu J. & Zhang J. (2009). Biodegradation of phenolic compounds from coking waste water by immobilized white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *J.Hazard. Mater.*, 165: 1091-1097.

Mahadevaswamy M., Mall I. D., Prasad B.and Mishra I. M., (1997). Removal of phenol by adsorption on coal fly ash and activated carbon, *Pollut. Res*., 16: 170-175.

Marrot B., Barrios -Martinez A., Mou P. and Roche N., (2006). Biodegradation of high phenol concentration by activated sludge in an immersed membrane bioreactor, *Biochem. Eng. J*., 30: 174-183.

Moussavi G, Mahmoudi M, Barikbin B (2008) Biological removal of phenol from strong wastewaters using a novel MSBR. *Water Res.* 43: 1295–1302.

Paula M., Van Schei. and Young L.Y., (1998). Isolation and characterization of phenol degrading denitrifying bacteria, *Appl. Environ. Microbiology*, 64: 2432-2438.

Pradeep NV, Anupama, Hampannavar US (2011) Biodegradation of phenol using rotating biological contactor. *Int J Environ Sci* 2: 105–113.

Saravanan P, Pakshirajan K, Saha P (2008) Growth kinetics of an indigenous mixed microbial consortium during phenol degradation in a batch reactor. *Bioresour Technol* 99: 205–209.

Sayadi S, Ellouz R. (1993). Screening of white rot fungi for the treatment of olive mill waste-waters. *J Chem Technol Biotechnol*; 57: 141–146.

Singh A, Kumar V, Srivastava JN (2013) Assessment of bioremediation of oil and phenol contents in refinery waste water via bacterial consortium. *Pet Environ Biotechnol* 4: 1-4.

Valli, K. & Gold, M.H. (1991). Degradation of 2, 4-dichlorophenol by the lignin-degrading fungus Phanerochaete chrysosporium. *J. Bacteriol*., 173: 345-352.

Veeresh GS, Kumar P, Mehrotra I (2004) Treatment of phenol and cresols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) process: a review. *Water Res*. 39: 154-170.

Wang Y, Song J, Zhao W et al (2011) In situ degradation of phenol and promotion of plant growth in contaminated environments by a single Pseudomonas aeruginosa strain. *J Hazard Mater* 192: 354-360.

Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en efluentes provenientes de la minería de oro

Acevedo Afanador Laura María[1], Pedraza Avella Julio Andrés[1], Ramírez Cortina Clementina Rita[2]

[1]Universidad Industrial de Santander Facultad de Ciencias Químicas, Cra 27 Calle 9 Ciudad Universitaria, Bucaramanga, Santander, Colombia.

[2] Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, División de CBI, Departamento de Energía. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco México, D.F. CP 02200.

lacevedo35@hotmail.com

Fecha de aceptación: 29 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El uso de cianuro es muy frecuente en la extracción de oro, gran parte del cianuro es arrojado al medio ambiente, contaminando suelos y ríos y generando un gran impacto medioambiental con enorme riesgo para la salud humana, puesto que puede ser absorbido por animales y llegar en la cadena alimenticia a los humanos. El principal objetivo de esta investigación fue poder establecer las mejores condiciones de reacción para disminuir las concentraciones de cianuro mediante una oxidación química con peróxido de hidrógeno en presencia de sulfato de cobre. El tiempo de reacción fue de 210 minutos, tomando muestras cada 30 minutos para analizar el cianuro. Las relaciones estequiométricas del cianuro y el peróxido de hidrógeno (CN^- / H_2O_2) fueron de 1:1, 1:2 y 1:3.5. Se usó sulfato de cobre como catalizador de la reacción de oxidación del cianuro. La oxidación del cianuro libre en soluciones acuosas sintéticas fue de 98 por ciento.

Palabras clave: cianuro, oxidación de cianuro, peróxido de hidrógeno, oxidación catalítica.

ABSTRACT

The use of cyanide is very common in gold mining world wide, as readily bind to metal form amalgams and allow the extraction of the ores. Much of the cyanide is released to the environment, contaminating land and rivers and creating a large environmental impact with enormous risk to human health, since they can be absorbed by animals and getting into the food chain to humans. The main objective of this research was to establish the best reaction conditions to reduce cyanide concentrations by chemical oxidation with hydrogen peroxide in the presence of copper sulfate. Reaction time was 210 min. Stoichiometric ratios between hydrogen peroxide and cyanide (CN^- / H_2O_2) were 1:1, 1:2 y 1:3.5. Copper sulfate was used as catalyst in the oxidation reaction of cyanide. Monitoring the concentrations of cyanide, eliminating profile of cyanide in the aqueous phase was obtained, 98 percent oxidation of free cyanide in synthetic aqueous solutions was obtained.

Key words: cyanide, oxidation of cyanide, hydrogen peroxide, catalytic oxidation.

INTRODUCCIÓN

Los procesos de recuperación de metales preciosos requieren el uso de sustancias capaces de separar el metal de interés de la roca matriz. Convencionalmente en la minería artesanal se utilizan cianuro y mercurio para separarlos de las menas por medio de un proceso disolución y amalgamación. La técnica de cianuración en los proceso de metalurgia extractiva es uno de los más económicos y utilizados a nivel mundial (Aplan 1995, Wentz 1995). Sin embargo, los subproductos de la cianuración y precipitación de oro generan soluciones acuosas con alto contenido de cianuro libre y mercurio, así como complejos de cianuro que pueden ser muy tóxicos y contaminan tanto el aire como las fuentes hídricas.

El cianuro se enlaza fuertemente con muchos metales, especialmente con los de transición; de allí deriva su gran utilidad en los procesos de minería y la obtención de recubrimientos metálicos.

el principal efecto nocivo y letal de las diversas variedades de cianuro es impedir que el oxígeno portado por los glóbulos rojos llegue a las células del organismo, impidiendo así el proceso de la respiración celular. Dada su afinidad por el hierro oxidado (Fe^{3+}) presente en la cadena respiratoria de la célula (citocromooxidasa), se une a este elemento bloqueando dicha cadena, y bloquea la cadena transportadora de electrones, sistema central del proceso de respiración celular. Como consecuencia, causa una baja en el oxígeno intracelular, impidiendo la homeostasis de las células. Con la disminución en la utilización de O_2 se forma una hipoxia citotóxica, generalmente letal. El desacoplado, inhibe a la ATPasa catalizadora de la energía en forma de ATP en favor de la proteína desacopladora, por lo que se bloquea la ATPasa. De esta forma el cianuro, provoca una parálisis respiratoria, convulsiones y midriasis (CAEM, 2012). En el caso de los compuestos orgánicos de cianuro, como los nitrilos, pueden ocasionar encefalopatías graves atravesando la barrera hematoencefálica (Aschner y Aschner, 1990).

Las sales monovalentes de cianuro de sodio son muy solubles en agua y el cianuro resultante puede formar HCN o reaccionar con los metales presentes bien sea en el agua o en los minerales de los suelos, formando cianuros simples o complejos de acuerdo a la concentración de los metales. Los complejos también son solubles en agua y de esta forma se pueden “movilizar” metales tóxicos (Cd, Cr, Pb, Hg, As) produciendo un nuevo efecto negativo para los seres vivos. El cianuro es una especie muy estable y no se descompone rápidamente por sí solo ni en el medio ambiente. Por ser un importante contaminante del agua este debe ser eliminado en lugar de ser vertido en sistemas hidrosféricos (Colin, 2001).

En esta investigación se aplicó un proceso para la oxidación del cianuro contenido en soluciones sintéticas y se realizó un ensayo en soluciones reales provenientes de los efluentes de la minera de Vetas y California de Santander, Colombia. Para este proceso se utilizó el peróxido de hidrógeno como oxidante en combinación sulfato de cobre como catalizador.

METODOLOGÍA

La parte experimental comprendió: la oxidación de iones de cianuro libre (CN^-) con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) sólo, oxidación en presencia de iones cobre II (Cu^{2+}) como catalizador; en soluciones sintéticas y efluentes residuales de una minera de manera comparativa.

Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en soluciones sintéticas.

El estudio de la oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno se realizó sobre soluciones de cianuro de sodio (NaCN) preparadas con reactivo a 98% w/w. La oxidación se realizó con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) al 30% w/v. Se usaron relaciones molares de (CN^- / H_2O_2) de 1:1, 1:2 y 1:3.5.

Teniendo en cuenta el volumen final de la solución y la relación molar CN^-/H_2O_2, se calculó la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para agregar a las soluciones.

Durante el proceso de oxidación de soluciones de cianuro con H_2O_2 se tomaron muestras cada 30 minutos, para el análisis de la concentración de cianuro libre y determinar su oxidación. El tiempo total de la oxidación del cianuro fue de 210 minutos. La determinación del cianuro libre se hizo con el método potenciométrico 4500CI-D del Standar Methods (Clesceri L.S. *et al*., 1988). Con los resultados de los análisis de concentración de cianuro se construyeron gráficas de porcentaje de oxidación del cianuro respecto al tiempo de oxidación.

Oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno y catalizador (Cu^{2+}) en soluciones sintéticas

En esta oxidación se mantuvieron constantes las concentraciones de cianuro y de peróxido de hidrógeno, variando las concentraciones de iones de cobre, 20, 50 y 100 mg/L como Cu^{2+}.

Se prepararon soluciones de 520 mg/L de CN^- y se analizó la concentración de cianuro inicial en alícuotas de 5 mL de la solución. Se agregó el catalizador (sulfato de cobre) a las diferentes concentraciones y se cuantificó indirectamente la concentración de cianuro acomplejado inicial, utilizando 5 mL de las soluciones. Teniendo en cuenta el volumen final de la solución y la relación molar CN^-/H_2O_2, se calculó la cantidad de peróxido de hidrógeno necesaria para agregar a las soluciones.

Se determinó la cantidad de cianuro libre en solución al transcurrir intervalos de tiempo de 30 minutos y con estos resultados se construyeron las gráficas de porcentaje de oxidación de cianuro a través del tiempo.

Se confrontaron los datos obtenidos en las tres relaciones molares CN^-/H_2O_2 y los obtenidos en las variaciones en la concentración de catalizador para determinar las mejores condiciones para la reacción de oxidación.

Oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno en agua residual de una minería.

Las pruebas que se realizaron con el agua residual de una minería fueron utilizando las condiciones y relaciones de CN^-/H_2O_2 que resultaron ser las mejores en los experimentos con las soluciones sintéticas.

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O \quad \textbf{(1)}$$

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow NH_3 + HCO_3^- \quad \textbf{(2)}$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Oxidación de cianuro libre utilizando peróxido de hidrógeno

Las reacciones de oxidación del cianuro con peróxido de hidrógeno en ausencia de catalizador están representadas por las ecuaciones 1 y 2:

El cianuro es oxidado a cianato por el peróxido de hidrógeno en medio básico y posteriormente es convertido en amoniaco.

Se calcularon los porcentajes de oxidación de cianuro para cada una de las relaciones molares. Figuras 1 y 2.

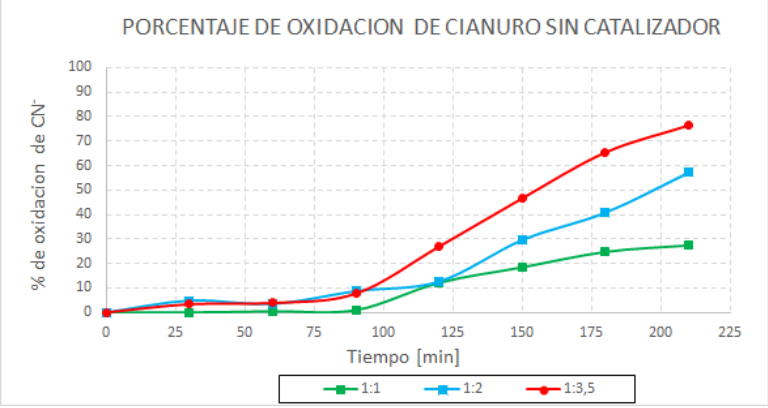


***Figura 1**: Porcentaje de la Oxidación de Cianuro sin catalizador*

En la figura 1 se puede notar, que la relación 1:3.5 presenta los mejores resultados, seguida de la relación 1:2 y la 1:1. Por lo tanto a medida que disminuye la cantidad de peróxido, el porcentaje de oxidación es menor. La reacción inicialmente es lenta, con una pendiente pequeña en cada una de las curvas. Cuando se alcanzan los 90 minutos, las curvas cambian de pendiente y comienza la oxidación del cianuro a mayor velocidad. La oxidación de cianuro alcanza un máximo de 75% con la relación 1:3.5 luego de 210 minutos. En este punto es cuando el burbujeo se vuelve más intenso debido a la descomposición del peróxido en oxígeno y agua.

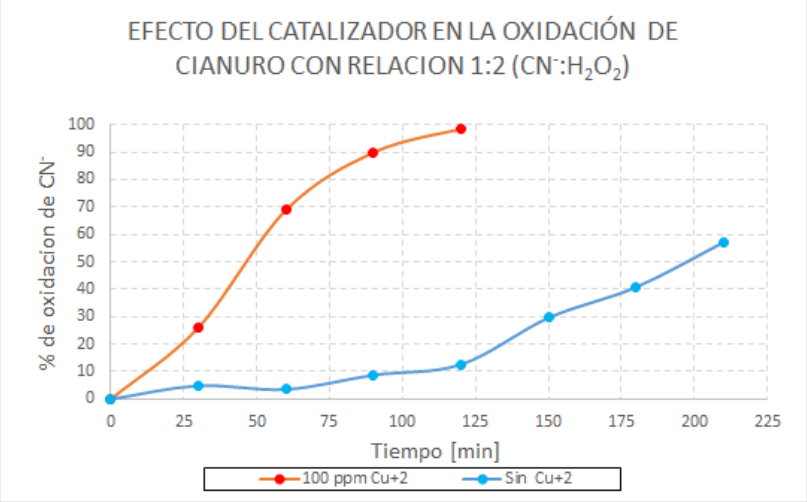


***Figura 2.** Porcentaje de la oxidación de cianuro con peróxido de hidrógeno y catalizador.*

En la figura 2 se puede observar la diferencia entre las dos curvas de la relación molar CN /H_2O_2 1:2 con y sin catalizador. La oxidación de cianuro sin catalizador de cobre arrojó un rendimiento de 57.1%, en un tiempo de reacción de 210 minutos. Adicionalmente se observa que el desprendimiento de oxígeno durante la reacción es menor y no hay cambio de coloración en la solución. Comparando los resultados para la misma relación molar pero con 100 ppm de catalizador de cobre, el rendimiento fue superior y alcanzó el 98.45% a un tiempo de reacción de 90 minutos.

Las curvas de la Figura 2 permiten inferir que la reacción requiere del catalizador de cobre y que este debe ser utilizado a 100 ppm. Es posible que un mayor contenido de cobre acelere aún más la reacción, sin embargo se decidió no aumentar el catalizador debido a la gran intensidad del burbujeo durante el proceso, que no permite tomar de manera precisa el volumen para la cuantificación del cianuro.

Efecto de la variación de la concentración de peróxido de hidrógeno con catalizador

En las figuras 3, 4 y 5 se encuentran los porcentajes de oxidación de cianuro libre con respecto al tiempo, para diferentes cantidades de cobre: 20, 50 y 100 mg/L respectivamente. Con los resultados se determinó que la mejor opción con respecto a la relación CN/H_2O_2 fue de 1:2, la cual excede 2 veces la relación estequiométrica de peróxido de hidrógeno. En esta relación el tiempo de reacción es más rápido (50 min), con una reducción de cianuro libre de 98,5%. Además, con esta relación el proceso experimental es más fácil de manejar, comparado con el de la relación de CN/H_2O_2 de 1:3.5. Con este exceso de peróxido la reacción puede llegar a necesitar menor tiempo, sin embargo el manejo de la muestra se dificulta al momento de la cuantificación de cianuro debido a la efervescencia intensa. Otro aspecto, es que al utilizar esta relación, el consumo de reactivos químicos se incrementa sin obtener una gran diferencia en los rendimientos obtenidos respecto a las otras dos relaciones.

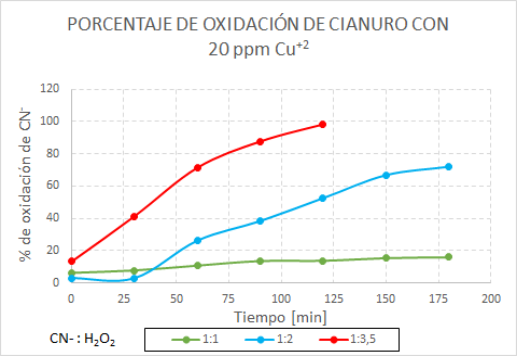


Figura 3. *Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN/H_2O_2 y 20 ppm de*

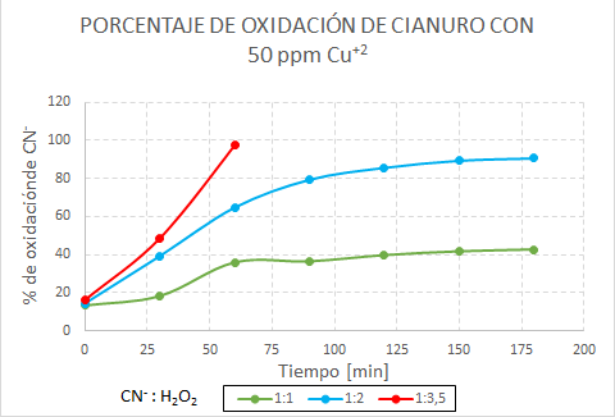


Figura 4. *Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN/H_2O_2 y 50 ppm de Cu^{2+}*

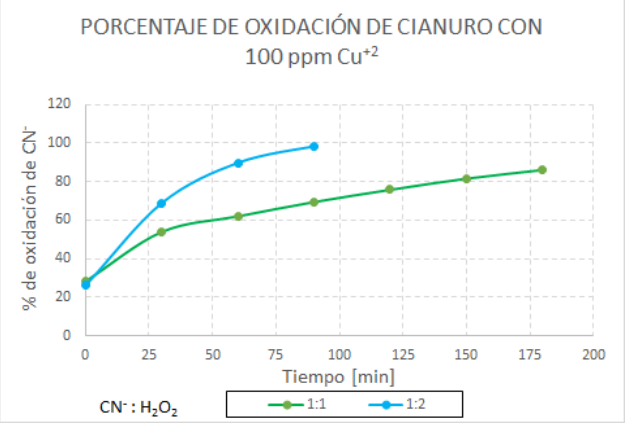


***Figura 5**. Oxidación de cianuro con diferentes relaciones de CN /H_2O_2 y 100 ppm de Cu^{2+}.*

En las pruebas realizadas se observó que al agregar el peróxido de hidrógeno, lentamente se forma una sustancia de color pardo en el fondo del recipiente. La solución de cianuro de sodio en medio básico es incolora y al agregar el catalizador comienza la formación del complejo entre el cianuro y el cobre. Sin embargo al adicionar el agente oxidante, éste reacciona con el complejo oxidándolo a cianato y el Cu^{1+} cambia su estado de oxidación a Cu^{2+} que queda en solución, según la reacción (3).

$$2Cu(CN)_2^{2-} + 7H_2O_2 + 2OH^- \leftrightarrow 6CNO^- + 2Cu(OH)_2 + 6H_2O \qquad \textbf{(3)}$$

Paralelamente se puede notar la formación de óxido de cobre (I) en el fondo del recipiente, debido a la reducción del cobre (II). Asimismo, se presenta un burbujeo intenso que corresponde al oxígeno que resulta de la descomposición del peróxido de hidrógeno. Cerca de 30 minutos después, la sustancia color pardo desaparece y la solución comienza a tomar una tonalidad verde claro y finalmente toma un color azul que se debe a la oxidación del cobre (I) a cobre (II) por el peróxido de hidrógeno. El cambio de tonalidad no es brusco y cambia lentamente a verde debido a la formación de hidróxido de cobre y luego a celeste cuando el Cu(I) se ha oxidado totalmente a Cu(II). Aunque el hidróxido de cobre es insoluble en agua, forma una estructura coloidal que es la responsable del color azul.

Finalmente los iones de cianato en medio acuoso forman amoniaco y carbonatos y de esta manera el cianuro es eliminado de la solución, reacción (4).

$$CNO^- + 2H_2O \rightarrow NH_3 + HCO_3^- \qquad (4)$$

La formación de burbujas en el fondo del recipiente se incrementa sustancialmente con la cantidad de peróxido agregado. Este burbujeo se puede atribuir al exceso de agente oxidante, que se convierte en oxígeno y agua.

Según lo anterior y teniendo en cuenta que el oxígeno en solución es el que reacciona con el cianuro libre para oxidarlo (Logsdon *et al.* 2001), fue preciso evitar la agitación de la solución, ya que acelera la descomposición del peróxido de hidrógeno y la generación de oxígeno (Fernández P., 2007). Lo anterior explica por qué la relación estequiométrica CN^-/H_2O_2 1:1 no presenta la efectividad esperada.

Cuando el peróxido ingresa a la fase acuosa dos efectos suceden simultáneamente: la oxidación del cianuro y la descomposición del peróxido de hidrógeno. La descomposición del peróxido de hidrógeno provoca la pérdida de oxígeno en la solución y por lo tanto no es suficiente para reaccionar con todo el cianuro presente. Por esta razón la relación 2:1 donde el peróxido se encuentra en exceso, es más efectiva, con un rendimiento del 98.45 %, y un menor tiempo de reacción.

Efecto de la concentración del catalizador de cobre

En la Figura 5 no hay datos al final de la oxidación reportados de la relación CN^-/H_2O_2 de 1:3.5, esto se debió a que al realizar la prueba se presentó una efervescencia fuerte por lo cual se hizo imposible la toma precisa de las alícuotas para la correspondiente cuantificación de cianuro libre. Para corroborar la efectividad de los iones de cobre como catalizador se elaboró la gráfica de porcentaje de oxidación de cianuro manteniendo constante la relación CN^-/H_2O_2 y tomando como parámetro la concentración del catalizador de cobre. Se utilizó la proporción de mejores resultados en la primera etapa de la fase experimental (CN^-/H_2O_2 1:2).

Asimismo es posible observar en la Figura 6 la efectividad de las diferentes concentraciones de cobre usadas en las pruebas de oxidación. Esta prueba fue realizada con la relación 1:2 de CN^-/H_2O_2, que fue la relación que presentó los mejores resultados de oxidación de cianuro libre. Con esta relación se presentó el mejor porcentaje de oxidación de cianuro libre; además, la concentración de 100 ppm de Cu^{2+} como catalizador, mejoró la oxidación de cianuro libre y disminuyó el tiempo de reacción.

Se puede observar que a medida que aumenta la concentración de catalizador, el tiempo de reacción disminuye; por lo tanto, la mejor concentración de catalizador de cobre para esta relación molar es la de 100 ppm, con la cual se logra una elevada oxidación de cianuro libre en menor tiempo.

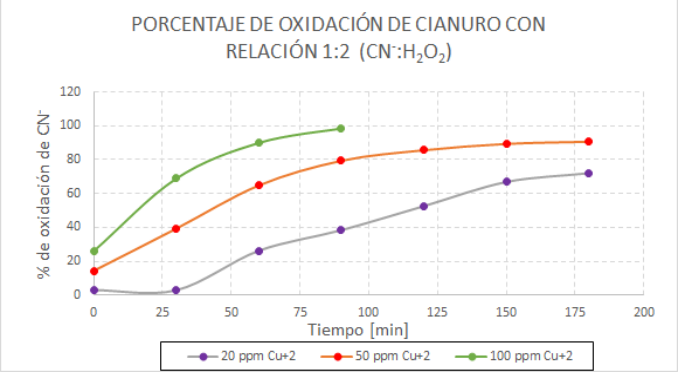


Figura 6. *Oxidación de Cianuro para diferentes concentraciones del catalizador de cobre*

Resultados de la oxidación de cianuro libre utilizando peróxido de hidrogeno en agua residual de la minera

Después de las pruebas realizadas con soluciones sintéticas se obtuvo que la mejor relación CN^-/H_2O_2 fue 1:2. Esta se utilizó sobre una muestra de agua residual de la mina conteniendo: cianuro 3390.48 mg/L, cobre 308.29 mg/L y hierro 222.00 mg/L, analizados por absorción atómica.

Cuando se le agregó el peróxido de hidrógeno, la solución presentó un burbujeo intenso y se tornó de un color blanco por la formación de hidróxidos de hierro. Posteriormente se tornó una coloración verde por la formación de hidróxidos de cobre.

La concentración de cianuro en los efluentes luego de agregar el peróxido de hidrógeno fue inferior al límite de detección del equipo, ya que no fue posible cuantificarla por el método utilizado. Es decir que se logró una remoción de cianuros del 100 %. Finalmente se filtró la solución luego del proceso de reacción y se obtuvo un residuo sólido.

CONCLUSIONES

El peróxido de hidrógeno demostró ser una buena opción para la oxidación del cianuro libre en soluciones acuosas en relación 1:2 de CN^-/H_2O_2. Esta relación permite una oxidación de cianuro cercana al 100% en un tiempo de 90 minutos.

El uso de cobre como catalizador de la reacción entre el peróxido de hidrógeno y el cianuro, demostró tener una influencia significativa que representa un incremento en la eficiencia de la reacción cercana al 50%. La mejor concentración del catalizador fue de 100 ppm, y fue la mayor utilizada.

En las muestras reales, el uso del peróxido de hidrógeno con cobre como catalizador permitió la oxidación total del cianuro presente en el agua residual, lo que demuestra la viabilidad de la aplicación de las concentraciones establecidas en el estudio con soluciones sintéticas.

REFERENCIAS

Aschner, M., Aschner, J. (1990). Mechanisms of blood – brain barrier transport. *Mercury Neurotoxicity. Biobehav*, 14, 169.

Aplan, E. F. (1995). A modest proposal for improving recovery from gold & silver heap-leaching operations. Engineering & Mining Journal 6:52-53.

Logsdon, M., Hagelstein K., Mudder T. (2001). The management of cyanide in gold extracción. *The International Council on Metals and the Environment.* Ottawa, Ontario. Canadá). p. 1 – 2.

Clesceri L.S., Greenberg A,E., Eaton A.D. (1988). Method 4500Cl-B,p.4-67. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. 20 ed. APHA-American public Health Association/AWWA-American Water-Works Association/WEF-Water Environment Federation, Washington, US.

Colin Baird (2001). Química ambiental. Editorial Reverté S.A. Barcelona, P 502.

Wentz, C. A. (1995). Hazarous waste management. Mc Graw-Hill International Editions. Singapure.

Fernández P. (2007). Desarrollo de un Nuevo Método para la Eliminación de Cianuro de Aguas Residuales de Mina. Tesis de Doctorado, Universidad de Oviedo. España.

CAEM, Cámara Argentina de Empresarios Mineros. Ciclo del Cianuro y Procesos. Consideraciones generales del cianuro. En línea Octubre de 2004.

Estudio de la biodegradación de acetato de dodecilamina

López-Santiago Norma Ruth , López Hernández Leiny Karla, Gutiérrez Ruiz Margarita, Ceniceros Gómez Águeda Elena, Martínez Jardines Luis Gerardo, Morales Zamudio Enrique

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Química, Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental Av. Universidad 3000, México, D.F., CP 04510.

nruthls@yahoo.com

Fecha de aceptación: 18 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se examina la resistencia de la microalga *Chlorella vulgaris* al acetato de dodecilamina, uno de los componentes en mayor proporción en los agentes de flotación. Los resultados obtenidos del estudio muestran una disminución del 50% de la concentración del reactivo tras 24 horas de bioexposición, y la no detección luego de 60 horas. Asimismo, se observa un aumento en la biomasa de la microalga después de la adición de acetato de dodecilamina seguido de una fase de declinación como resultado de la aceleración del ciclo natural de vida de la microalga. El producto de degradación fue caracterizado por introducción directa a una fuente de ionización ESI con metanol y espectrometría de masas y un ensayo a la gota. Ambas pruebas señalan a un compuesto nitro como el producto más probable en la degradación de la amina por *Chlorella vulgaris.*

Palabras clave: agente de flotación, acetato de dodecilamina, *Chlorella vulgaris,* CLAR-MS.

ABSTRACT

This work examines the resistance of the microalga *Chlorella vulgaris* to dodecylamine acetate, one of the components in a higher proportion in the flotation agents. The results of the study show a reduction of 50% of the concentration of acetate dodecylamine after 24 hours of bioexposicion, and the non-detection after 60 hours. An increase in the biomass of the microalga is also observed after addition of acetate of dodecylamine followed by a phase of decline as a result of the acceleration of the natural cycle of life of the microalga. The degradation product was characterized from by direct introduction to a source of ionization ESI with methanol and mass spectrometry and a trial to drop. Both tests point to a nitro compound as the most probable product in the degradation of the amine by *Chlorella vulgaris*.

Key words: flotation agents, dodecylamine acetate, *Chlorella vulgaris,* HPLC-MS

INTRODUCCIÓN

En la industria minera la composición del mineral es un factor importante en la calidad del mismo, en los minerales de hierro una de las impurezas más importantes es el silicio, cuyo contenido, de acuerdo a estándares internacionales, no debe exceder el 2% para su comercialización, este valor puede ser superado en función del banco explotado. Ante esto en la industria minera se ha planteado una etapa de eliminación de silicio que acompaña al mineral a través de un sistema de flotación que utiliza aminas alifáticas, como agentes colectores (Sosa, 2014). Durante el proceso el agente de flotación se agrega en pequeña porción (250 g de agente de flotación/1 Ton de mineral) no obstante su liberación y acumulación podría causar un efecto negativo en agua y suelos.

Las aminas comercialmente disponibles para emplearse en los procesos de flotación se fabrican principalmente de productos naturales, por lo que comúnmente contienen una mezcla de varias aminas alifáticas con longitudes de cadena de carbono diferentes, usualmente entre C6–C18. En respuesta a este problema de contaminación se propone el uso de agentes biológicos para el control de las zonas afectadas.

La especie *Chlorella vulgaris* es una microalga unicelular de color verde, de forma esférica, con un diámetro de entre 2 y 10 micras (Grooth *et al*. 1985). Esta microalga se destaca por poseer múltiples aplicaciones entre las que se encuentran el uso de la biomasa como combustible suplemento alimenticio (Jeon, 2010; Morris 1999), y como materia para bioremediación de suelos con metales pesados, sin embargo, dado las características de este organismo se examina la posibilidad de extender su aplicación al proceso de remediación de agua y suelos contaminados por efluentes orgánicos.

El análisis reciente de un agente de flotación reveló que está conformado de una mezcla de acetatos de aminas, siendo los isómeros de dodecilamina aquellos en mayor proporción (85.57%), seguidos de los isómeros de decilamina con un porcentaje del 8.18% en peso (Sosa, 2014).

El presente trabajo evalúa la capacidad de la especie *Chlorella vulgaris* para responder al contacto con la amina alifática de doce carbonos. La bioexposición de los cultivos líquidos permite examinar su resistencia en función del tipo y concentración de amina cuyo resultado puede ser usado como base para la estrategia de remediación de agua y suelo.

METODOLOGÍA

Reactivos y materiales. Estándar de dodecilamina (C_{12}) con una pureza de 98%; 4-cloro-7-nitrobenzofurazan (cloro-NBD) con una pureza de 98%, ambos de Sigma Aldrich, ácido acético glacial también de Sigma Aldrich, metanol (MetOH) y acetonitrilo (ACN) J.T. Baker grado HPLC. Agua desionizada de un sistema Millipore MilliQ, micropipetas Pipet-Life XLS de volumen variable (500-5000µL, 100-1000 µL) y viales de vidrio de diferente volumen (4, 8,12 mL.). Se empleó una parrilla de agitación convencional.

Curvas de crecimiento. La inoculación de la especie *Chlorella vulgaris* se realiza en medio Bristol en condiciones estériles a partir de un cultivo sólido. El crecimiento de los mismos se realizó a temperatura ambiente bajo iluminación artificial, el seguimiento del crecimiento se llevó a cabo mediante el uso de un Espectrofotómetro UV-Vis Hewlett Packard, Modelo 8453 con control de temperatura, Hewlett Packard Modelo 89090A, a una longitud de onda de 670 nm.

Bioensayos. El estándar de dodecilamina se neutraliza al 50% con ácido acético para favorecer su dilución en agua y posteriormente se adiciona en donde corresponda para una concentración final de 5 mg/L. Se realizaron por duplicado 6 bioensayos a diferentes tiempos de exposición 6, 12, 24, 36, 48 y 60 horas; cada ensayo se conformó por los siguientes experimentos:

a. **Blanco de estándar.** Disolución de acetato de dodecilamina.
b. **Blanco microalgas**. Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris*.
c. **Referencia blanco adicionado 1.** Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y ácido acético en la misma concentración que el bioensayo.
d. **Referencia blanco adicionado 2**. Medio de cultivo estéril y acetato de dodecilamina.
e. **Bioensayo.** Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y acetato de dodecilamina.

Análisis por Cromatografía de líquidos de alto rendimiento (CLAR). Para el análisis de la amina remanente después de los bioensayos se efectúo una reacción de derivatización con 4-cloro-7-nitrobenzofurazona de acuerdo con lo reportado por Hao y su grupo de investigación (Hao, Lwin, Buckard, & Woodcock, 2004), la cual se realizó en un calentador de multi-bloques Barnstead International modelo 2052. Para la separación analítica se utilizó una Columna Hypersil Gold de 150x4.6 mm y un sistema de bombeo Waters 410 con un controlador Water Automated Gradient Controller acoplados a un detector de Ultravioleta-Visible, Spectra Focus de Thermo separation Products. La fase móvil fue Acetonitrilo:Agua (a pH 4.5 con ácido acético 40mM) en proporción 85:15. Se detectó a 470 nm. Se inyectó un volumen de 20 µL.

Caracterización. Los espectros de masas se obtuvieron en un equipo Advion Expresion S, por introducción directa a una fuente de ionización ESI, con un flujo de 0.2 mL/min de metanol.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de crecimiento

El crecimiento de la microalga en medio líquido se monitoreó por 35 días mediante la determinación de la absorbancia del cultivo en función del tiempo, en la Figura 1 se ilustra que el tiempo en que las células se ajustan al medio (conocida como $fase\ lag$) es inferior a 5 días, mientras que la $fase\ log$, periodo durante el cual las células se dividen en función de la cantidad de nutrientes en el medio, avanza hasta casi los 35 días, en esta etapa la reproducción celular alcanza su máximo puesto que ha adsorbido casi en su totalidad los nutrientes del medio. Los dos últimos puntos indican que el cultivo ha alcanzado una fase estacionaria, durante la cual se obtuvieron las alícuotas para los bioensayos, en esta etapa, el cultivo no presenta variaciones en la cantidad de biomasa por lo que cualquier crecimiento o decrecimiento se deberá exclusivamente al efecto de la adición del acetato de dodecilamina.

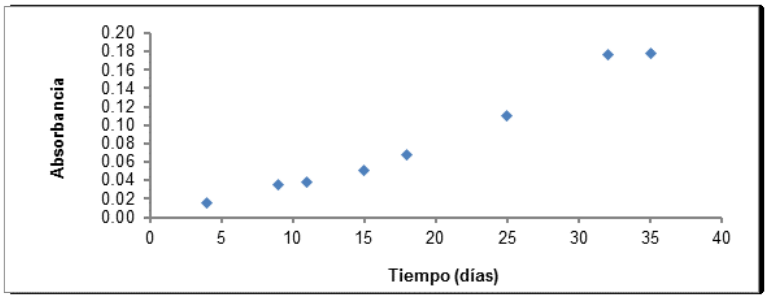


Figura 1. *Curva de crecimiento de un cultivo líquido de Chlorella vulgaris*

Bioensayo con *Chlorella vulgaris*

Análisis cualitativo. Los cromatogramas obtenidos del análisis del blanco adicionado, las referencias y el bioensayo se presentan por separado en la Figura 2, la señal característica del derivado de la amina se presenta como continua en un tiempo de retención de entre 7 y 8 minutos.

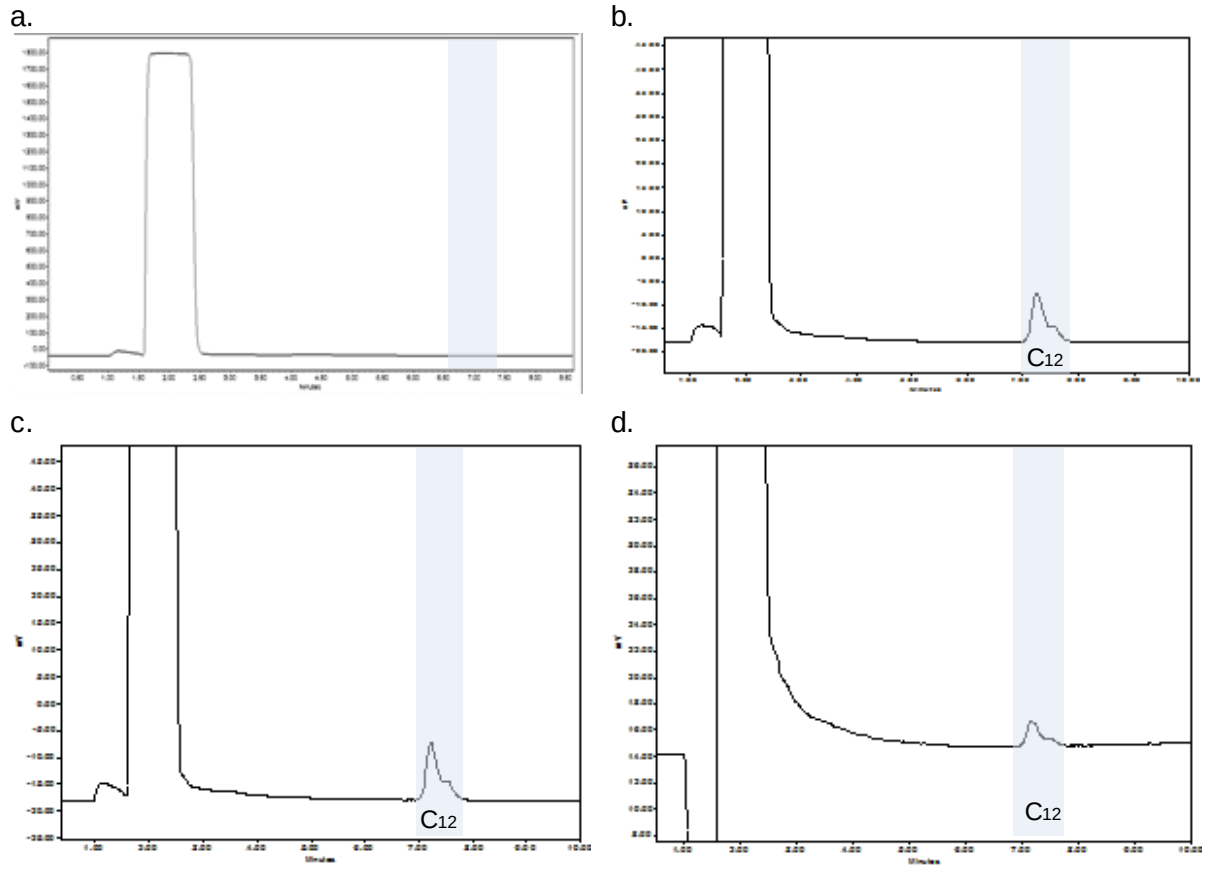


***Figura 2**. Cromatogramas. a. Blanco (sólo cultivo de microalgas), b. Estándar de acetato de dodecilamina c. Blanco adicionado 2: medio de cultivo estéril y acetato de dodecilamina y d. Bioensayo de 48 hrs*

En la Figura 3 se comparan los cromatogramas obtenidos del blanco microalgas, el estándar de cuantificación, el blanco adicionado 2 (medio de cultivo y amina expuesto a las mismas condiciones del bioensayo) y el bioensayo correspondiente a 48 horas de exposición.

El blanco sólo con el cultivo de microalgas (verde) no presenta la señal propia del derivado de la amina, por lo que se deduce que en el medio no existe ninguna especie que afecte las condiciones del bioensayo ni sea causa de falsos positivos. Por su parte, el estándar de acetato de dodecilamina (en azul marino) presenta un área similar al blanco adicionado (en negro) demostrando que cualquier cambio en la concentración del acetato de dodecilamina ($A\text{-}C_{12}NH_2$) se debe únicamente a la interacción que ocurre entre ella y la microalga.

Finalmente, el área del pico correspondiente a la amina en el bioensayo (azul truquesa) es menor al presentado en el estándar por lo que es evidente una disminución importante de la concentración de acetato de dodecilamina.

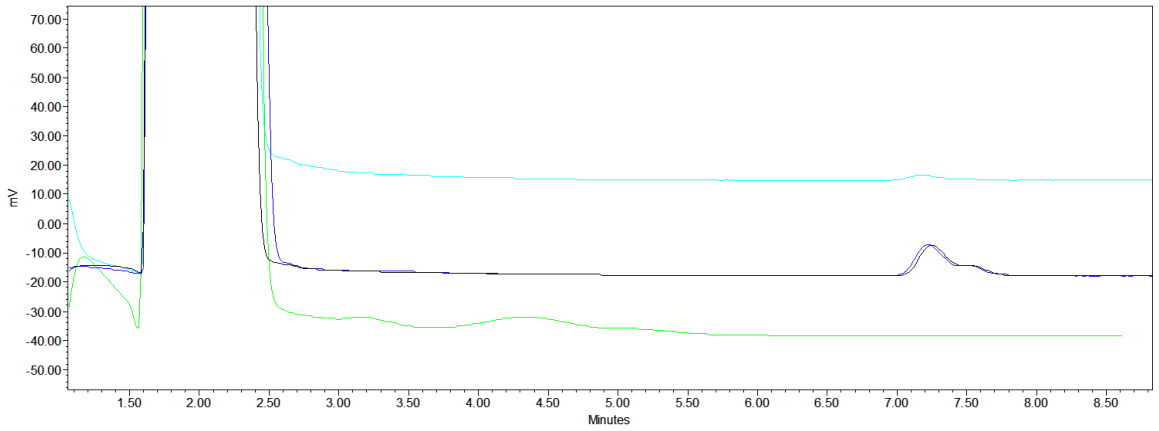


Figura 3. *Comparación de los cromatogramas del blanco del cultivo de algas (verde), estándar (azul marino), blanco adicionado (negro) y bioensayo (azul turquesa)*

Análisis cuantitativo. El análisis cuantitativo se realiza con base en el estándar de acetato de dodecilamina (estándar de cuantificación), la Figura 4 presentan el resultado de las exposiciones de *Chlorella vulgaris al* A-$C_{12}NH_{2\ en}$ función del tiempo.

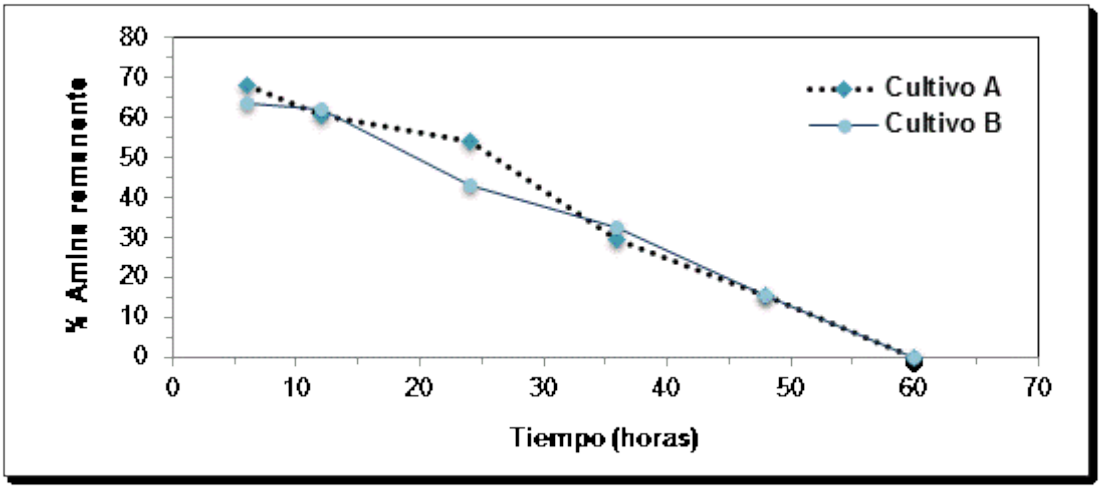


Figura 4*. Amina remanente después del bioensayo en función del tiempo*

La determinación de amina a las 6 horas de exposición muestra una disminución de aproximadamente el 35% de la concentración original de A-$C_{12}NH_2$. A las 24 horas se observa que la concentración de amina ha disminuido prácticamente a la mitad, este efecto puede deberse a dos causas aparentes; la primera de ellas sugiere la degradación de A-$C_{12}NH_2$ a través de *Chlorella vulgaris* mientras que la segunda plantea una asimilación de dodecilamina como fuente de carbono y nitrógeno. La segunda posibilidad plantea también un aumento de biomasa del cultivo en función del tiempo, efecto confirmado en la Figura 5, donde se observa inicialmente un aumento de la cantidad de microalgas interpretada como una extensión de la $fase\ log$ del crecimiento microbiano dado que se adicionó al medio una nueva fuente de nutrientes que permite que las células aún se desarrollen, no obstante a diferencia de un crecimiento microbiano típico, no se muestra una fase estacionaria sino que alrededor de las 24 horas al termino de la $fase\ log$, comienza la fase de declinación, cuando el número de muertes de las células supera el número de nuevas células formadas, por lo que el hecho de adicionar

dodecilamina no sólo impulsa el crecimiento microbiano, sino también acelera el ciclo natural de vida del cultivo.

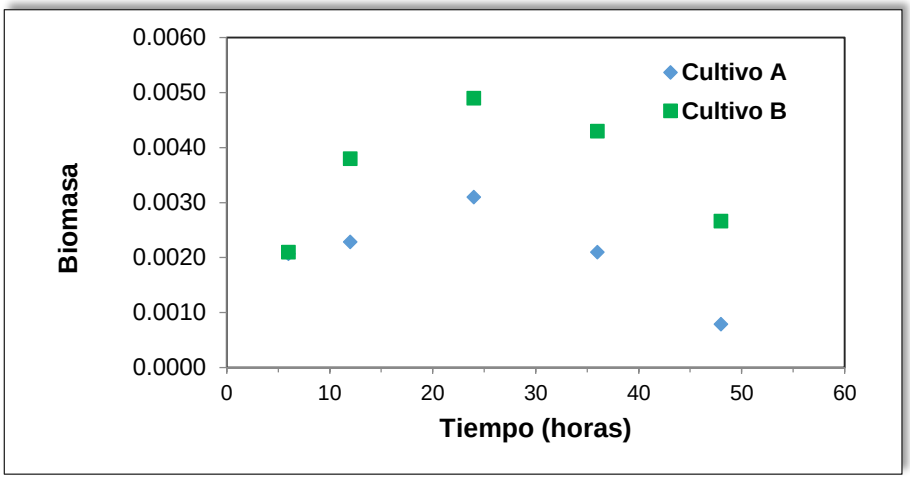


Figura 5. Biomasa de *Chlorella vulgaris* después del bioensayo con dodecilamina en función del tiempo

Por otro lado se observa que tras 60 horas de bioexposición ya no es posible detectar amina-C12 en los ensayos.

Caracterización del producto de degradación

La literatura reporta que los cultivos de microalgas son capaces de transformar alquilaminas por reacciones oxidativas para formar aldehído o bien compuestos nitro (Araujo, Yoshida, Takahashi, & Stapelfeldt, 2011). En la Figura 6 se presentan los espectros de masas del acetato de dodecilamina obtenido por ionización química (ESI) con MetOH. Cuando la fuente es la ionización química en los espectros se observan con mayor frecuencia los iones moleculares y aductos, esta es una consideración importante en la interpretación del espectro. Las aminas primarias suelen generar el Ión $[M+1]^+$, es decir $[R\text{-}NH_3]^+$, en el espectro de dodecilamina, $CH_3(CH_2)_{10}CH_2NH_2$, cuya masa molecular en 185 uma (M) se observa el pico base en 185.9 uma (M) equivalente a 186 m/z esto es el ión $[M+1]^+$, el siguiente fragmento característico es el ión en 217.8, equivalente a 218 m/z correspondiente a formación del ión $[M+H+CH_3OH]^+$ (Nova García, 2015). Cabe destacar que en este espectro no se observa el ácido acético debido a que sólo se muestra el positivo (el ácido sólo se aprecia en el negativo). Los picos que se presentan en 226.7, 298. 6 y 226.7 m/z son característicos de clusters de metanol formados al entrar con la fuente de ionización dado que no existe una separación previa en el sistema.

La Figura 7 ilustra el espectro de masas de la muestra sometida a 24 horas de bioexposición, en él se observa un pico base en 214.2 m/z con una intensidad de 99% correspondiente a [M+1] por tanto la masa molecular es de 213 uma y al ser una masa impar es evidente que el compuesto contiene nitrógeno. El siguiente pico importante es el que se presenta en 246.3 m/z que corresponde al aducto formado por el compuesto, el disolvente metanol y un protón adicionado por la ionización del disolvente, es decir [compuesto + CH_3OH +H]$^+$. Aunado a lo anterior se aprecia aún el pico en 186.2 m/z correspondiente a la amina. Un estudio anterior indicó que la oxidación de la amina con MnO_2 conduce a la formación de dos productos uno con un grupo carbonilo y otro un grupo funcional nitro, -NO_2, (López, et al, 2014), sin embargo una prueba de identificación con el reactivo de Fehling dan negativo a aldehídos, por lo que puede sugerirse que la estructura del compuesto tiene un grupo funcional nitro.

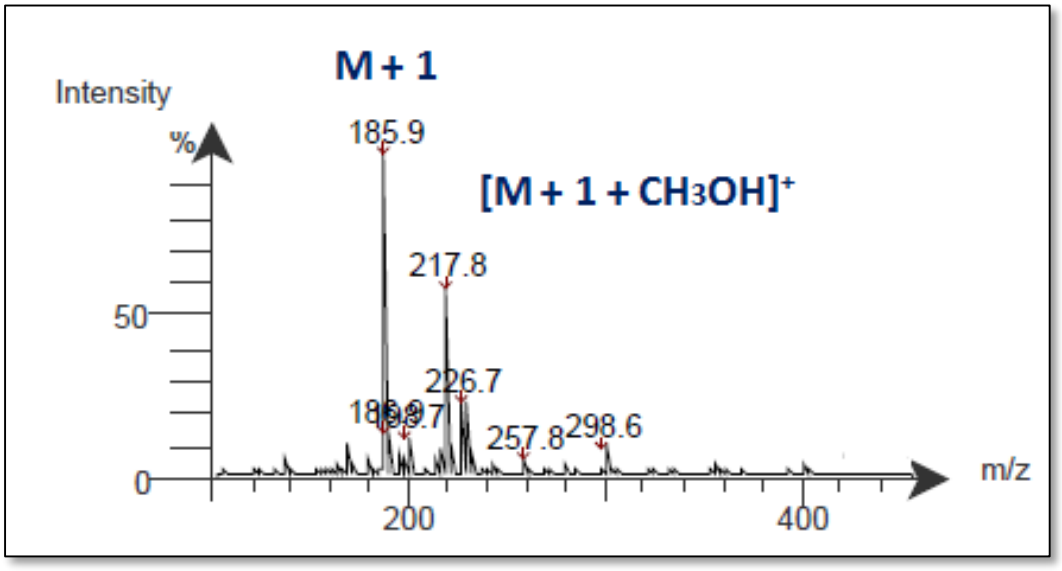


Figura 5. *Espectro de masas de acetato de dodecilamina: Ionización química con MetOH*

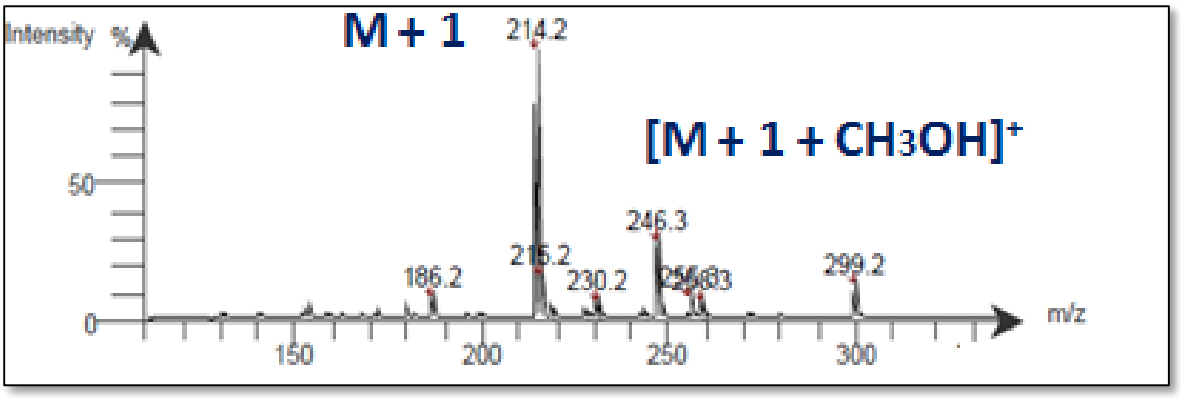


Figura 6. Espectro de masas del producto de degradación: Ionización química ESI con MetOH

CONCLUSIONES

La bioexposición de la especie *Chlorella vulgaris* a uno de los componentes en mayor proporción en los agentes de flotación mostró una disminución importante de la concentración del acetato de dodecilamina en función del tiempo pasando de una concentración inicial de 5 mg/L, a una reducción de la misma a la mitad a las 24 horas de exposición, este efecto se explica mediante la degradación del acetato de dodecilamina por acción de la microalga; y a no poder ser detectada después de 60 horas de exposición.

Con base en estudios anteriores el producto de degradación puede ser uno con un grupo carbonilo y otro un grupo funcional nitro, el espectro de masas y pruebas a la gota señalan al compuesto con grupo funcional nitro como el más probable, sin embargo, se propone realizar técnicas de caracterización adicionales para determinar la estructura final del producto.

AGRADECIMIENTOS

Al Colegio de Profesores de la Facultad de Química de la UNAM y a la sección 024 de la AAPAUNAM por el apoyo otorgado a través de la Cátedra Fernando Orozco

REFERENCIAS

Araujo, D., Yoshida, M., Takahashi, J., Stapelfeldt, C. (2011). Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore. International Biodeterioration & Biodegradation, 64, 151-155.

Grooth, B. G., Geerken, T. H., & Greve, J. (1985). The cytodisk: a cytometer based upon a new principle of cell alignment. Cytometry, 226-223.

Hao, F., Lwin, T., Buckard, J., & Woodcock, J. T. (2004). Determination of aliphatic amines in mineral flotation liquors and reagents by high-performance liquid chromatography after derivatization with 4-chloro-7-nitrobenzofurazan. Journal of Chromatography, 77-85.

Jeon, H. (2010). Production of algal biomass (Chlorella vulgaris) using sediment microbial fuel cells. Bioresource Tecnology, 308-311.

López-Santiago, N., Sosa-Quiroz, I., Gutiérrez-Ruiz, M., Ceniceros-Gómez, A., & Martínez-Jardines, L. (2014). Evaluación ambiental del uso de aminas en procesos de flotación. (A. UAM, Ed.) 276-285.

Morris, H. (1999). Composición bioquímica y evaluación de la calidad proteica de la biomasa autotrófica de chlorella vulgaris. Revista Cubana de alimentación y nutrición, 123-128.

Nova García, C. (2015). HPLC-Masas: Instrumentación, ionización y mantenimiento. (págs. 1-31). Madrid: Instituto Tecnológico la Marañosa.

Sosa, I. (2014). Evaluación ambiental del uso de aminas en procesos de flotación. Tesis Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, México

Evaluación de la calidad y propuesta de tratamiento del agua proveniente de la mina "Dos Carlos" en Pachuca, Hidalgo

Vega Loyola Miriam, Villaseca Eddy Abraham Alonso, Contreras Contreras Ricardo

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura.
Av. Miguel Bernard s/n, Edificio de Posgrado e Investigación 2do. Piso,
Unidad Profesional "Adolfo López Mateos". Colonia Lindavista Zacatenco, México, CP 07738.

miriq_vl@yahoo.com.mx, rcontreras@ipn.mx

Fecha de aceptación10 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El manejo de los recursos hídricos constituye una parte vital e integral en las operaciones mineras debido al potencial de contaminación de agua y su efecto consecuente en la salud humana y el medio ambiente. Por ser el agua un elemento indispensable para la vida e imprescindible como herramienta de trabajo, es importante el cuidado de abastecimiento de agua limpia y potable, y los métodos a emplear para el tratamiento de ésta con el propósito de que pueda ser reutilizada para el abastecimiento de la población cercana a la mina, este tratamiento contempla una serie de procesos, los cuales se consideran en el diseño de la planta potabilizadora; se presentarán las características y dimensiones de dichos equipos, para obtener la calidad requerida del efluente (NOM-127-SSA1-1994). Algunos de los equipos que se diseñaran son: filtros, desarenadores, osmosis inversa, etc. La finalidad de esta investigación es proporcionar una solución para el agua proveniente de minas, a través de un tren de tratamiento.

Palabras clave: tratamiento, potabilización, diseño, abastecimiento.

ABSTRACT

The management of water resources is a vital and integral part in mining operations due to potential water pollution and its consequent impact on human health and the environment. As the water indispensable for life and indispensable element as a working tool, it is important to take care supply clean drinking water, and the methods to be used to treat this with the purpose that can be reused to supply of the population near the mine, this treatment includes a series of processes and equipment which are considered in the design of the treatment plant, where the characteristics and dimensions of the equipment shall be submitted, using a number of factors, such as flow rate, composition, concentration, required or expected effluent quality (NOM-127-SSA1-1994), etc. Some of the teams that were designed are: filters, grit chambers, reverse osmosis, etc. The purpose of this research is to provide a solution for water from mines, through a treatment train.

Key words: treatment, purification, design, procurement.

INTRODUCCIÓN

La minería es el conjunto de actividades referentes al descubrimiento y la extracción de minerales que se encuentran debajo de la superficie de la tierra, la actividad minera, como la mayor parte de las actividades que el hombre realiza para su subsistencia, crea alteraciones en el medio natural, desde las más imperceptibles hasta las que representan claros impactos sobre el medio en que se desarrollan, de cualquier manera, también debe quedar claro que el hombre necesita los recursos mineros hoy, y los necesitará en el futuro. Por otro lado algunas de estas minas se encuentran cercanas a la red hidráulica de comunidades o poblaciones que enfrentan problemas cotidianos de escasez de agua lo cual sería de gran utilidad para su potabilización y aprovechamiento. Una de las minas más grandes y productivas de esta ciudad fue "Dos Carlos", que se encuentra en el municipio de Pachuca. Su agua de evacuación se consideraría un flujo muy importante para la satisfacción del vital líquido en las zonas conurbadas donde se localiza esa mina.

México es uno de los países de Latinoamérica que se encuentra localizado en una región volcánica rica en minerales. La tradición minera en el país se remonta a la época prehispánica, con la explotación de yacimientos ubicados principalmente en las zonas de Taxco, Pachuca, Guanajuato y Querétaro. Dicha actividad adquirió una gran relevancia económica y social hasta el periodo de la colonia, convirtiéndose entonces en el motor del crecimiento económico y modernización de la Corona española. La minería suministró insumos a la industria de la construcción, metalurgia, siderurgia y química por más de tres siglos, ayudando a generar infraestructura y polos de desarrollo en el país. A nivel mundial, el auge de la minería mexicana se tradujo en un importante flujo de metales preciosos, especialmente plata, hacia los circuitos comerciales europeos. Actualmente, la posición de la minería dentro de las industrias de sector primario es significativa aun cuando enfrenta problemas de mercados deprimidos. (Cardenas, 2002)

Los residuos provenientes de actividades de minería pueden ser clasificados como sólidos y líquidos. Los principales residuos sólidos con potencial contaminante de los acuíferos provienen de las minas de carbón y de metales. En el primer caso, el residuo rocoso son jales y areniscas ricas en pirita (FeS_2). El intemperismo de estas rocas causa la oxidación de los sulfuros, y la movilización del hierro y manganeso; lo que produce un lixiviado rico en sulfatos, hierro y sólidos suspendidos, y de bajo pH. Las minas de metales producen residuos sólidos ricos en calcita y cuarzo, que, aunque son menos solubles que los anteriores, también pueden producir lixiviados similares. (Morral, 1992). La remediación de acuíferos son las técnicas orientadas a recuperar la calidad del agua subterránea que ha sufrido procesos de contaminación química, orgánica o microbiológica, tal como se muestra en la figura No.1.



Figura1. *Agua procedente de mina.*

Actualmente estas técnicas pueden clasificarse en técnicas on-situ y técnicas in-situ, la primera involucra la extracción del agua subterránea contaminada, su tratamiento en superficie, mediante plantas de tratamiento de agua. Fueron las primeras técnicas para eliminar los contaminantes

presentes; sin embargo los grandes volúmenes de agua a tratar explican los altos costos en que se incurre con esta formulación. No obstante, existen procedimientos conocidos y controlables, de relativo fácil acceso e implementación que permiten separar los contenidos minerales de aguas de pozos de mina para su potabilización y uso doméstico. (Figueruelo, 2004).

Los procesos de potabilización están en función de la calidad del agua en las fuentes de captación, pudiendo ser tan sencillo como la desinfección, o involucrar diversas operaciones unitarias como oxidación, coagulación, floculación, sedimentación y filtración, además de la desinfección. En algunos casos, se llega a requerir intercambio iónico, ósmosis inversa o adsorción con carbón activado. Tradicionalmente, los proyectos de plantas potabilizadoras, elaborados por empresas especializadas, presentaban variaciones y en algunos casos, una tendencia al sobreequipamiento y la automatización, así como a la inclusión de "obras de arte" en las estructuras de alimentación y recolección, lo que encarece y hace más lenta la construcción de las plantas. (Conagua, 2010). El tren de potabilización básico comprende floculación, sedimentación, filtración y desinfección; se incluye la dosificación y alimentación de los reactivos (sulfato de aluminio y polielectrolito como coagulantes) y gas cloro en la desinfección. Con éste sistema se puede remover fundamentalmente la turbiedad, contaminación bacteriológica y disminución en los niveles de otros parámetros.

OBJETIVO

Evaluar la calidad del agua subterránea proveniente de la mina "Dos Carlos" y proponer un tren de potabilización, con el fin de abastecer a las comunidades cercanas que padecen de desabasto.

Problemática

A unos 100 kilómetros al Noroeste de la Ciudad de México, en el actual estado de Hidalgo, se localizan los centros mineros de Pachuca, Real del Monte y Mineral del Chico. Desde la época de su descubrimiento, México se ha significado por la importancia de su minería. La explotación de sus criaderos es anterior a la Conquista, pues ya los nativos extraían y beneficiaban metales; es a partir de la llegada de los españoles, y propiamente en el segundo cuarto del siglo XVI, cuando tienen su origen nuestra industria minera. Muchas han sido las minas, distritos o zonas que por el volumen de su producción ocupan un sitio destacado en la historia de la minería y que han contribuido a la producción minero metalúrgica del país con metales argentíferos.

Desde hace siglos se descubrieron algunos de los minerales de la porción occidental de México, en la división geográfica conocida como Sierra Madre occidental, y a lo largo de la costa, entre el océano y esa cadena de montañas, la distribución de la riqueza minera de México, desde el punto de vista geográfico, guarda ligas muy estrechas con la geología propia de sus provincias metalogenéticas. En los últimos años las actividades mineras han experimentado un desarrollo muy notorio, y ello ha traído consigo en muchos casos que se haya visto seriamente afectada la calidad de las aguas del entorno. Ahora bien, los procesos de explotación minera implican un amplio campo de actividades, que tienen lugar en condiciones hidrogeológicas muy diversas, por ello resulta difícil concretar, de manera simple, las actividades contaminantes de la minería en las aguas subterráneas, y en muchos casos particulares pueden quedar excluidos de un análisis somero.

Cuando se realiza una explotación minera implica de alguna manera una alteración del sistema hidrológico natural. En el caso de que la explotación se extienda bajo el nivel piezométrico de un acuífero libre, o intercepte a un acuífero confinado, deberá bombearse el agua subterránea mientras dure la explotación. Por lo tanto, durante este tiempo la mina, desde un punto de vista hidrodinámico, actuará como un sumidero en el sistema acuífero, hacia el que fluye el agua subterránea, debido al descenso piezométrico provocado. Por otra parte la crisis de abastecimiento que ha sufrido en los últimos años la cabecera municipal de Pachuca y zonas conurbadas, ha propiciado que se tenga un

déficit en la demanda de agua potable, a tal grado que el servicio es tandeado para poder abastecer de manera insuficiente a la población que se encuentra asentada en la zona de hospitales.

METODOLOGÍA

El primer paso en el diseño de plantas de tratamiento es la selección y ubicación de los pozos de extracción, además del caudal requerido.

Localización

Pachuca, ciudad capital del estado de Hidalgo, le corresponden coordenadas de latitud norte 20°07'21", de longitud oeste 98°44'09", con una altura de 2400 a 2800 msnm. La ciudad de Pachuca de Soto colinda al Norte con Mineral del Chico y con Mineral del Monte, al Sur con Zempoala y Zapotlán de Juárez, al Este con Mineral de la Reforma y Epazoyucan, y al Oeste con San Agustín Tlaxiaca. Figura No.2

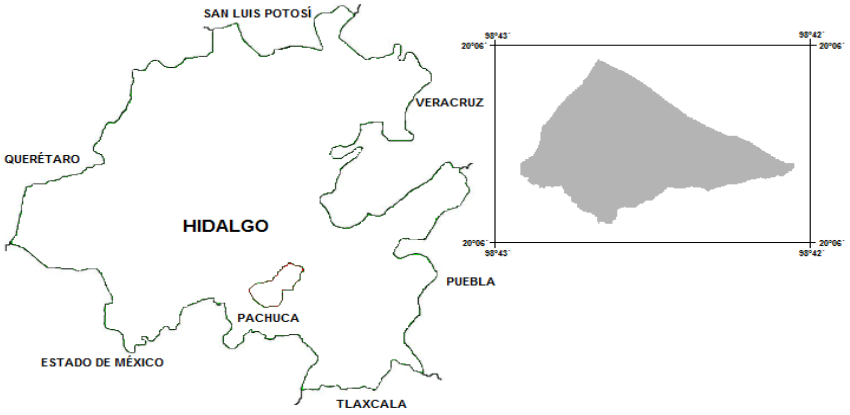


Figura 2. *Ubicación del sitio*

Extensión

Este municipio cuenta con una superficie total de 195.30 km^2, representando el 0.93% de participación relativa con respecto al total de la superficie del estado.

Orografía

Pachuca tiene un rasgo muy particular y es que gran parte del centro de la ciudad está rodeada de cerros, cubiertos de casas habitación, características de los pueblos mineros colonizados por Ingleses. Se ubica en la provincia del eje neovolcánico, formado por llanuras en la mitad de su territorio, con lomeríos en un 25%; y de sierra el porcentaje restante. Entre los cerros que más destacan son el cerro del Cuixi, siendo una pequeña elevación que se encuentra al noreste de la ciudad, y el cerro de San Cristóbal teniendo al sureste el cerro de Cubitos.

Clima

El clima en Pachuca es templado semi-frío y con lluvias en verano, su precipitación pluvial es de 400 a 800 mm anual. Los vientos son dominantes durante 8 o 9 meses del año, de ahí el sobrenombre de la "Bella Airosa", y por lo general vienen del noroeste, teniendo una velocidad extrema de 60 a 65 Km/h. Su temperatura promedio anual es de 24°C.

El veloz crecimiento urbano que ha sufrido la ciudad de Pachuca en los últimos 20 años, ha llegado a cubrir los pastizales y el poco bosque existente en la región.

Para la evaluación del agua procedente de la mina "Dos Carlos", se realizaron cinco muestreos, dos en la época de lluvias (noviembre 2014) y tres en el estiaje (marzo 2015), se tomaron muestras puntuales. La toma y preservación de las muestras se realizaron conforme a las normas: NMX-AA-003-2006 y NMX-AA-014-1980. Los parámetros de campo se determinaron de acuerdo a las normas mexicanas correspondientes: pH (NMX-AA-008-SCFI-2000), conductividad eléctrica (NMX-AA-093-SCFI-2000) y turbiedad (NMX-AA-038-SCFI-2000). Los parámetros restantes se realizaron conforme a la norma NOM-127-SSA1-1994. Para la determinación de los sólidos totales y sólidos volátiles totales (NMX-AA-034-SCFI-2001), se colocó la muestra en una cápsula que previamente fue puesta a peso constante; posteriormente se llevó a la estufa a 105°C, hasta sequedad. Para los sólidos volátiles totales, la muestra fue puesta en la cápsula y colocada en la mufla a 550°C, durante 15 min, a continuación se llevó a la estufa a 105°C, durante 20 min, por último se dejó en el desecador hasta temperatura ambiente y se pesó.

Los metales pesados: Fierro (Fe), Cadmio (Cd), Níquel (Ni), Plomo (Pb) y Zinc (Zn); se analizaron por medio de espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un equipo Thermo Scientific, Mod 3300, las determinaciones se realizaron por flama de acuerdo a la NMX-051-SEMARNAT-2001. Se realizó la digestión de 100 ml de muestra en medio ácido (5 ml de HNO_3), se colocaron en una parrilla evitando que hiervan las muestras, dejando evaporar casi a sequedad, posteriormente se añadió 10 ml de ácido clorhídrico (HCl, 1:1) y 15 ml de agua, se dejó calentar por otros 15 min hasta digestión completa, se aforó a 50 ml y se realizó el análisis. Antes de la medición de las concentraciones de los metales pesados, se realizaron las curvas de calibración para cada elemento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los contaminantes suelen incorporarse a los medios acuáticos como consecuencia de actividades como la minería, como se observa en los resultados promedio obtenidos (Tabla 1).

De acuerdo a los resultados anteriores, se muestra que parámetros como: turbiedad, sulfatos, manganeso y plomo entre otros, se encuentran fuera de los límites máximos permisibles de acuerdo a la NOM-127-SSA1-1994; en función de esta caracterización, la propuesta es la siguiente: la neutralización de aguas ácidas también produce la precipitación de metales, una vez que estos son usualmente solubles a pH bajo. En este caso, los metales se precipitan en forma de hidróxidos, que forman un material coloidal que tiende a permanecer en suspensión; posteriormente se va a separar los hidróxidos de la fase líquida, lo que se logra con la adición de floculantes. Además de la cal hidratada se puede neutralizar con la cal viva (CaO), sosa cáustica (NaOH) o el carbonato de calcio ($CaCO_3$); estos dos últimos tienen costo importante, mientras que la cal viva requiere más cuidados en la manipulación. Un método que puede reducir los costos de la neutralización es conducir los efluentes a través de un canal revestido de piedra calcárea. El manganeso es un metal abundante en la corteza terrestre y para removerlo se puede emplear la oxidación seguida de la coagulación-floculación, se colocará un sistema con coagulación para sólidos suspendidos y su posterior eliminación del influente. La coagulación se ocupará principalmente para la remoción de turbiedad, el coagulante (cloruro de fierro, $FeCl_3$) se dosificará en el agua cruda. En esta etapa se sugiere tener mezcladores para mejorar la mezcla del coagulante con el agua y remover la arena que pudiera estar presente en el agua cruda. El principio operativo de estos equipos radica en el hecho de que la alimentación entra al equipo en forma tangencial, la cual favorece el aumento de la turbulencia incrementando la sedimentación de las partículas contenidas en el seno del líquido, lo que hace que la separación se realice por medio de la fuerza centrífuga. (ODIS, 2005).

***Tabla 1**. Resultados de la mina "Dos Carlos"*

Parámetro	Unidades	Promedio de Resultados Mina "Dos Carlos"	Límite Máximo Permisible NOM-127-SSA1-1994
pH	U de pH	7.20	6.5 – 8.5
Conductividad Eléctrica	siem	745.00	
Nitrógeno Amoniacal	mg/l	N.D.	0.5
Oxígeno Disuelto	mg/l	0.1989	
Sólidos Totales	mg/l	574.00	1000.00
Sólidos Volátiles Totales	mg/l	848.00	
Turbiedad	UTN	7.50	5
Color	U. Pt-Co	10.00	20
Dureza Total	mg de $CaCO_3$/l	415.50	500.00
Dureza de Calcio	mg/l	353.30	
Dureza de Magnesio	mg/l	62.10	
Cloruros Totales	mg/l	53.60	250.00
Sulfatos	mg/l	952.10	400.00
Fluoruros Totales	mg/l	0.5275	1.50
Nitratos	mg/l	0.1298	10.0
Alcalinidad Total	mg de $CaCO_3$/l	67.60	
Coliformes Totales	UFC/100 ml	N.D.	Ausencia o No detectables
Fierro	mg/l	0.0450	0.30
Manganeso	mg/l	0.3795	0.15
Cadmio	mg/l	N.D.	0.005
Calcio	mg/l	333.25	
Magnesio	mg/l	3.10	
Plomo	mg/l	0.17	0.01
Zinc	mg/l	N.D.	5.00

Posteriormente pasará a una etapa de filtración que servirá para remover materia coloidal, suspendida y partículas inorgánicas del agua, como los sulfatos y restos de manganeso que no fueron eliminados en la primera etapa. Se utilizaran filtros compuestos con medio filtrante de diferentes granulometrías de medios múltiples.

Se recomienda un pretratamiento para prevenir incrustaciones sobre las membranas de osmosis inversa (OI), en donde se deberá dosificar una solución antincrustante, la adición de ésta es crucial para la operación exitosa de la osmosis inversa. La falta de dosificación de antincrustante puede casar daños irreversibles en las membranas provocando el reemplazo total de éstas. En la etapa de ósmosis inversa se eliminaran todas las sales por medio de membranas semipermeables. El agua libre de sales se le denomina permeado, la cual es apta para uso doméstico.

Finalmente, las concentraciones de plomo están sujetas a la dinámica de los metales, ya que una vez presente en el suelo son poco móviles y tiende a acumularse en la parte superficial. El plomo se considera un veneno fuerte y bioacumulativo. El tratamiento propuesto es la precipitación del metal, que se realiza a pH entre 9.2 y 9.5, la eficiencia para la formación de precipitados decrece rápidamente a valores extremos de pH. Los reactivos empleados son la cal o los hidróxidos, las cenizas de sosa y

los fosfatos. El tratamiento con cal produce un lodo de buena sedimentación mientras que con sosa cáustica se requiere filtración. El tren de tratamiento propuesto para potabilizar el agua se observa en la figura 3.

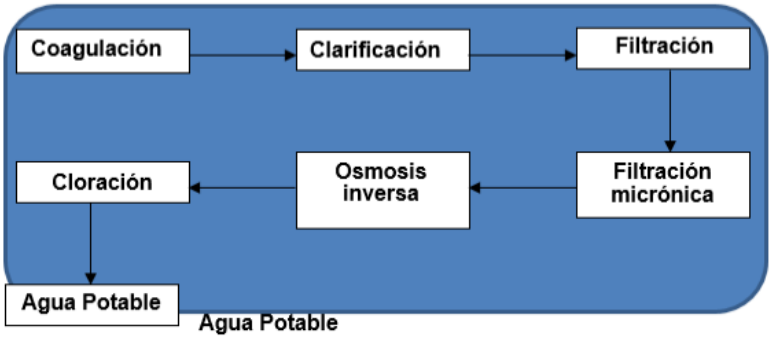


Figura 3. *Tren de tratamiento propuesto para potabilización*

CONCLUSIÓN

Los resultados de laboratorio permitieron caracterizar el agua subterránea procedente de la mina “Dos Carlos”, conocer su calidad y con base en éstos, proponer el tren de tratamiento de potabilización, el cual va a eliminar en su mayoría los sólidos disueltos, así como las sales presentes e incluso, metales pesados como el plomo. Se realizarán los cálculos para el diseño de equipos, como: sedimentador, filtro y coagulación-floculación. Posteriormente, como parte de esta investigación se llevarán a cabo pruebas piloto de algunos equipos, para conocer la eficiencia de remoción de las sustancias contaminantes. El objetivo principal del presente trabajo se ha cumplido satisfactoriamente que es aportar la propuesta de un tren de tratamiento para potabilizar el agua proveniente de la mina “Dos Carlos” para dar solución a la población que se localiza cerca de la mina y que sufre de desabasto de agua potable.

RECOMENDACIONES

Dentro de las recomendaciones se tiene lo siguiente:

Implementar la planta para potabilizar el caudal y cubrir las necesidades de los habitantes que sufren de escasez, cumpliendo con ello un derecho humano.

Analizar la calidad del efluente periódicamente para monitorear los parámetros que están fuera de los LMP; con el propósito de mantener un inventario actualizado que permita tomar decisiones y acciones en caso necesario.

Mantener informada a la población del origen del agua y la necesidad de adicionar hipoclorito de sodio en caso de que sea necesario para proteger su salud.

REFERENCIAS

Figueruelo J.E. (2004). QuímicaFísica del ambiente y de los procesos medioambientales. España: Reverté, 2004, 591 pp.

Jairo A. Romero. (1999). *Potabilización del Agua*. (3a Ed.). México: Alfaomega

Stanley E.M. (2007). “Introducción a la Química Ambiental". México:Reverté-UNAM, 725 pp.

Consejo de Recursos Minerales (COREMI). (1992). Monografía geológico-minera del Estado de Hidalgo. Consejo de Recursos Minerales. Pachuca, Hgo. México.

ODIS ASVERSA (2005) “Manual de operación para planta potabilizadora de agua”, 60 pp.

Comarca minera-Gobierno del estado de Hidalgo. Disponible en: http://www.Hidalgo.gob.mx/?p=1420 [Rev. 15 de mayo, 2015].

Panorama minero del estado de Hidalgo (PDF). [Rev. 8 de mayo, 2015]. Disponible en: http://www.sgm.gob.mx/pdfs/HIDALGO.pdf

CONAGUA (2007) “Manual de agua potable, alcantarillado y saneamiento, diseño de plantas potabilizadoras tipo de tecnología simplificada (PDF). [Rev. 17 de junio, 2015]. Disponible en: www.cna.gob.mx

Remoción de DBO_5 de aguas residuales municipales en un humedal artificial

Rodríguez Flores Verónica, Valladares Rodríguez María Rita, Flores Valverde Erasmo

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

vrmr@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 21 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se estudió la eficiencia de especies vegetales en humedales artificiales, para tratar agua residual municipal en zonas rurales. Las plantas que se usaron en combinaciones de tres fueron: alcatraz (*Zantedeschia aethiopica*), carrizo (*P. australis*), sangre de drago (*Jatropha dioica*) y tule (*Typha latifolia, juncus). La* mayor eficiencia de remoción de DBO_5 se obtuvo en la combinación alcatraz-tule-carrizo. En base a la normatividad, la calidad del agua alcanzada permite su uso para riego agrícola.

Palabras clave: humedal, agua residual, DBO_5.

ABSTRACT

This study shows the efficiency of plant species in constructed wetland to treat municipal wastewater in rural areas: alcatraz (*Zantedeschia aethiopica*), tule (*P. australis*), blood dragon (*Jatropha dioica*) and carrizo (*Typha latifolia, Juncus*): the plants that were used were combined in three different kinds of plants. Most BOD_5 removal efficiency was obtained in the combination alcatraz-tule-carrizo. Based on the regulations, water quality achieved allows its use for irrigation.

Key words: wetland, wastewater, BOD_5.

INTRODUCCIÓN

La fitorremediación es el tratamiento que permite la remoción de contaminantes en cuerpos de agua y/o suelos, mediante procesos biológicos, químicos y físicos asociados a plantas vegetales. Los humedales artificiales son un ejemplo del uso de la fitorremediación en el tratamiento de aguas residuales y presenta las ventajas de ser una alternativa de bajo costo, no invasiva y armoniosa con el medio ambiente, con respecto a los tratamientos tradicionales en plantas de tratamiento. Las técnicas de fitorremediación son combinadas con tratamientos aerobios y anaerobios; la tecnología combinada resultante proporciona alta eficiencia en la remoción de contaminantes (Zhang et al., 2007; Gottschall et al., 2009; Chavan et al., 2008).

Los nutrientes que son esenciales para las plantas como son el fósforo, potasio, magnesio y calcio, se encuentran en los sedimentos de los humedales, la disponibilidad que exista de estos nutrientes puede cambiar, dependiendo de la poca disponibilidad de otros elementos presentes, toda vez que se deben cumplir ciertas relaciones entre algunos elementos para un buen desarrollo de las plantas No solo existen nutrientes, también hay fitotoxinas (compuestos orgánicos solubles como ácido acético y butírico) que son productos del metabolismo microbiano que producen un ambiente hostil para el crecimiento de las plantas. (Pezeshki, 1994). Los procesos de depuración del agua que se llevan a cabo en los humedales artificiales en el tratamiento de las aguas residuales son físicos, químicos y biológicos, estos procesos se realizan dependiendo de la interacción de sus constituyentes principales que son el medio de soporte, las plantas y los microorganismos. (Carrillo et al., 2009). No se sabe que es más eficaz en la eliminación de contaminantes de las aguas residuales, si los humedales con una sola especie vegetal o con diversas especies vegetales, así como las diferencias entre las funciones que realizan cada una (Liang et al., 2001). En los humedales mixtos cada especie es diferente en sus requerimientos metabólicos; cada una de ellas toma los nutrientes que requiere en cantidad y forma química, por ejemplo, si el requerimiento es nitrógeno, este puede ser incorporado por la planta en forma de nitrógeno amoniacal ó en forma de nitrógeno de nitratos. La remoción de la DBO se puede realizar de forma biológica y física, se tiene que los microorganismos convierten parte de la DBO y esta remoción está relacionada con el tiempo de retención y la temperatura. (Crites y Tchobanoglous, 2000).

Un factor importante a considerar en los humedales mixtos, es la competencia entre las especies, esta competencia puede afectar la eliminación de sustrato de las aguas en tratamiento, y por consiguiente en la estabilidad de la vegetación que constituye los humedales. En los humedales artificiales la competencia puede ser más grave que en otras comunidades de plantas; debido a las formas iguales o similares de crecimiento, tamaño, y a la demanda de luz de las plantas. Una gran competencia en los humedales artificiales pueden dar lugar a una comunidad de plantas inestables (Liang et al., 2011). Los monocultivos se consideran más susceptibles a la muerte de la planta debido a la depredación o la enfermedad, varios sistemas mixtos de plantas pueden ser más resistentes en comparación con los monocultivos. La competencia que existe, así como otros tipos de interacciones en los humedales mixtos puede causar la dominación de ciertas especies y la supresión o extinción de otras especies, volviéndose monocultivos.

La presente investigación se enfoca en el estudio de sistema de humedales mediante la evaluación de diferentes especies vegetales y sus combinaciones con el objetivo de obtener agua residual tratada que cumpla con la normatividad para que pueda ser usada en riego agrícola y por otra parte pueda ser descargada en aguas de río.

METODOLOGÍA

Se realizó un estudio inicial de la caracterización del agua residual de la descarga municipal de Hueypoxtla, el muestreo se realizó en base a la norma mexicana NMX-003-1980 Estado de México, en

donde se observó que la concentración de los metales pesados (As, Al, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn) es en promedio inferior a 0.020 mg/L y 0.0005 mg/L para Hg y As; por lo que se puede considerar que no hay contaminación por metales, lo que favorece el tratamiento del agua por humedales.

Se seleccionaron cuatro especies vegetales para la depuración del agua residual municipal en el humedal mixto. Las especies vegetales se utilizaron de la forma siguiente: a) Individual, esto es, en el humedal se utiliza un solo tipo de planta, se analiza la demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) de entrada del agua residual y se le hace pasar por el humedal y después de un tiempo (tiempo de retención) se determina la DBO_5 de salida y se calcula el porciento de remoción de contaminantes, y b) por combinaciones, plantando en el humedal más de un tipo de plantas (dos, tres ó cuatro), determinando la DBO_5 inicial del agua residual y después de un tiempo (tiempo de retención) se determinan la DBO_5 para determinar el porciento de remoción de materia orgánica. Las determinaciones analíticas de DBO_5 se realizaron conforme a la norma mexicana NMX-AA-028-SCFI-2001, el pH se determinó en base a la norma

Las plantas que se usaron en combinaciones de tres fueron: alcatraz (*Zantedeschia aethiopica*), carrizo (*P. australis*), sangre de drago (*Jatropha dioica*) y tule (*Typha latifolia)*, las combinaciones se conformaron de la siguiente manera: alcatraz-tule-sangre de drago (A-T-S), alcatraz-tule-carrizo (A-T-C), alcatraz-carrizo-sangre de drago (A-C-S), tule-carrizo-sangre de drago (T-C-S), ver figura 1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se tomaron muestras del agua residual inicial para determinarles la DBO_5, antes del tratamiento y en distintas etapas del experimento, este procedimiento se realizó en las cuatro combinaciones de plantas que se estudiaron, los resultados obtenidos se pueden observar en las tablas 1 y 2.

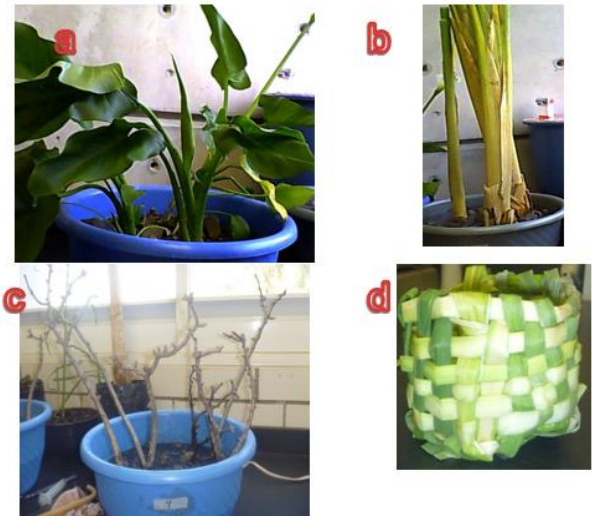


Figura 1. *Plantas del humedal a) Alcatraz. b)tule . c)Sangre de drago . d) Perfil de la cesta tejida con hojas de tule crecido en el humedal (Rodríguez, 2015).*

Tabla 1. *Registro de la concentración de DBO_5 a la entrada del humedal y a la salida, en diferentes tiempos en la combinación A-T.C.*

Tiempo de retención (días)	DBO_5 (mg/l) Agua de entrada al Humedal	DBO_5 (mg/l) Agua de salida del humedal tratada con A-T-C
15	207.53	164.07
19	238.13	123.00
20	173.87	113.80
26	187.60	83.60
27	257.40	102.40
33	265.67	63.47
34	237.13	75.47
40	108.67	53.33
41	234.07	87.73
promedio	212.23	96.32

A= alcatraz, C= carrizo, T= tule

Tabla 2. *Registro de la concentración de DBO_5 a la entrada del humedal y a la salida en diferentes tiempos, especies y combinaciones.*

Tiempo de retención (días)	DBO_5 (mg/l) Agua de entrada al Humedal	DBO_5 (mg/l) Agua de salida del humedal tratada con A-C-S	DBO_5 (mg/l) Agua de salida del humedal tratada, con A-T-S	DBO_5 (mg/l)Agua de salida del humedal tratada con C-T-S
15	596.82	384.69	357.62	399.57
19	505.47	371.15	256.46	284.54
20	425.29	233.79	287.92	130.26
26	206.38	65.64	70.40	103.67
27	286.40	142.27	172.47	84.73
33	253.13	133.53	117.73	121.13
34	385.73	156.33	140.53	180.53
40	266.40	104.40	101.13	183.53
41	376.33	173.87	180.53	195.00
promedio	366.88	196.18	187.20	187.00

A= alcatraz, C= carrizo, T= tule

Con los datos obtenidos se determinó la eficiencia depuradora del humedal en sus cuatro combinaciones, tabla 3. Al observar los resultados promedio de eficiencia, el mayor valor corresponde

a la combinación A-T-C, con 53.02 %, seguido de la combinación C-T-S con eficiencia de 52.28%, con 50.94% para la combinación A-T-S y por último la combinación A-C-S 49.67% de eficiencia.

Tabla 3. *Registro de la eficiencia de remoción de DBO_5 en el humedal.*

Tiempo (días)	% de eficiencia obtenida con A-T-C	% de eficiencia obtenida con A-C-S	% de eficiencia obtenida con A-T-S	% de eficiencia obtenida con C-T-S
15	20.94	35.54	40.08	33.05
19	48.35	26.57	49.26	43.71
20	34.55	45.03	32.29	69.37
26	55.44	68.2	65.89	69.37
27	60.22	50.33	39.78	70.41
33	76.11	47.25	53.49	52.15
34	68.18	59.47	63.57	53.20
40	50.92	60.81	62.04	31.11
41	62.52	53.8	52.03	48.18
promedio	53.02	49.67	50.94	52.28

El pH del agua residual se registró antes y después del tratamiento, observándose en todos los casos, para el agua residual, valores de 6.8 unidades de pH y para el agua residual tratada los valores obtenidos corresponden al intervalo de 7.28 a 7.48, que representa un aumento de aproximadamente 0.4 unidades de pH. Registrando en todos los casos un valor próximo a la neutralidad.

Tabla 4*. Registro del pH del agua residual antes de entrar y al salir del humedal.*

	Medición promedio	
	Entrada al humedal	Salida del humedal
Especie vegetal	pH	pH
Alcatraz- Tule –Carrizo	6.86	7.28
Alcatraz, Tule, Sangre de drago	6.85	7.40
Alcatraz, Sangre de drago, Carrizo	6.85	7.48
Carrizo, Tule, Sangre de drago	6.85	7.24

CONCLUSIONES

En el reino vegetal cada especie tiene su propia forma de crecimiento y este crecimiento no necesariamente es igual en todas las plantas, debido a que no todas se alimentan de los mismos compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en el sustrato (agua residual), presentándose una gran diversidad de reacciones entre los metabolitos de las plantas, el agua residual y las poblaciones microbianas presentes, de ahí las ventajas que proporcionan los humedales mixtos.

Al observar la eficiencia de remoción de DBO_5 de la combinación A-T-C, en la tabla 1, pareciera alcanzar el mayor nivel de eficiencia, con 53.02 %, aunque es necesario considerar que el agua residual que se trató en ese humedal tenía en promedio 220 mg/L de DBO_5. De las combinaciones A-T-S, A-C-S y C-T-S, la que alcanzó mayor eficiencia fue la combinación conformada como C-T-S, con 52.28%, habiendo tratado agua residual con concentración promedio de DBO_5 de aproximadamente 400 mg/L, que corresponde casi al doble de la carga orgánica del agua tratada en el humedal de A-T-C. Bajo estas condiciones se puede considerar al humedal de combinación C-T-S como el de mayor rendimiento, aunque los humedales correspondientes a las otras dos combinaciones que incluyen a la sangre de drago (A-T-S y A-C-S) alcanzan eficiencias muy cercanas al humedal C-T-S, con 50.94% y 49.67% respectivamente.

En base a la norma NOM-001-SEMARNAT-1996, el agua tratada por el sistema de humedales mixto, con las combinaciones de las plantas de alcatraz (*Zantedeschia aethiopica*), carrizo (*P. australis*), sangre de drago (*Jatropha dioica*) y tule (*Typha latifolia, juncus)* ha disminuido sus niveles de concentración de DBO_5, hasta valores iguales o cercanos a 150 mg/L, en la mayoría de los casos, por lo que se considera que puede ser aprovechada para riego agrícola, ya que la región a donde se realizó el estudio es agrícola.

Se recomienda continuar esta investigación aplicando el tratamiento en condiciones similares en todos los humedales, además de considerar en el estudio los demás parámetros que incluye la normatividad: temperatura, grasas y aceites, materia flotante, sólidos sedimentables, sólidos suspendidos totales, nitrógeno total, fósforo total.

REFERENCIAS

Carrillo, R., Pabello, L., & Figueroa, A. (2009*). Evaluación de un humedal artificial de flujo vertical intermitente para obtener agua de buena calidad para la acuicultura*. *Revista Mexicana de de Ingeniería Química , 8*, 93-99.

Chavan, V., Dennett, E., Marchand, E. A., & Spurkland, L. (2008). *Potential of constructed wetland in reducing total nitrogen loading into the Truckee River. Wetlands Ecol Manage , 16*, 189–197.

Crites, R., & Tchobanoglous, G. (2000). *sistemas de manejo de aguas residuales para nucleos pequeños y descentralizados* (vol. 2). colombia: Mc Graw Hill.

Gottschall, N., Boutin, C., Crolla, A., Kinsley, C., & Champagne, P. (2009). *The role of plants in the removal of nutrients at a constructed wetland treating agricultural (dairy) wastewater*. *Ecological Engineering , 29*, 154-163.

Liang, M.-Q., Zhang, C.-F., Peng, C. L., Lai, Z.-L., Chen, D. F., & Chen, Z.-H. (2011). *Plant growth, community structure, and nutrient removal in monoculture and mixed constructed wetlands*. *Ecological engineering , 37*, 309-316.

NMX-AA-003-1980, Aguas residuales muestreo. Publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980. (s.f.). México, D.F.

NMX-AA-030-SCFI-2001, Análisis de agua - determinación de la demanda química de oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001.. (s.f.). México, D.F.

NMX-AA-012-SCFI-2001, Análisis de agua - determinación de oxígeno disuelto en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - método de prueba, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 17 de abril de 2001. . (s.f.). México, D.F.

NOM-001-SEMARNAT-1996, que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Diario Oficial de la Federación, 6 de enero de 1997. . (s.f.). México, D.F.

Pezeshki, S. (1994). *Plant respons to flooding. In plant environment interactions.* New York: Editorial Wilkinson.

Rodríguez, F.V. (2015). Tesis: Fitorremediación de las aguas descargadas por el municipio de Hueypoxtla en el río Salado. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México.

Zhang, X., Liu, P., Yang, Y., Chen, W., (2007) *Phytoremediation of urban wastewater by model wetlans with ornamental hydropithes*, Environmental Science, 19, 902-909

Tratamiento fisicoquímico del agua de una unidad habitacional en la ciudad de México

Flores Valverde Erasmo, Valladares Rodríguez María Rita, Cruz Jiménez Luis

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, Dpto. De Ciencias Básicas, Área de Química. Av. Sn. Pablo No. 180, Col Reynosa, México, D.F., CP 02200.

efv@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 21 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En la presente investigación se determina la calidad del agua que se consume en una Unidad Habitacional de la ciudad de México, se encuentra que los parámetros: turbiedad, cloruros, cloro residual, fierro y manganeso están fuera de norma. Para que los parámetros mencionados cumplan con la norma, se desarrolla un prototipo a nivel de laboratorio que consta de tres etapas: filtración, adsorción e intercambio iónico. Al tratar dichas aguas aplicando esta metodología se logra obtener un agua potable segura, para uso y consumo humano.

Palabras clave: calidad, norma, parámetro.

ABSTRACT

This research determines the quality of the water consumed in a housing in México City where the parameters, turbidity, chlorides, residual chlorine, iron and manganese are out of spec. To comply with the standard, laboratory develops a prototype which consists of three stages: filtration, adsorption and ion exchange. Treating these waters by this way is achieved to obtain a safe drinking water for human consumption and use.

Key words: quality, norm, parameter.

INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes retos para la Zona Metropolitana de la Ciudad de México ha sido y será proveer a sus habitantes de agua de buena calidad potable segura y en cantidad suficiente, así como desalojar de la cuenca de México las aguas negras o residuales generadas por la población y las diversas actividades económicas. La Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM) es un ejemplo, de cómo un ecosistema construido ha transferido, en el transcurso de su historia, los costos económico-sociales y ambientales de su desarrollo a ecosistemas de proveedores y receptores lejanos.

El agua es un recurso vital para la vida e insustituible para las actividades humanas Aproximadamente el setenta por ciento de la superficie del planeta está cubierta por agua y el cuerpo humano está constituido por una proporción similar.

La disponibilidad del líquido en una región depende de su localización geográfica, clima, vegetación y características geológicas. Para un uso racional del preciado líquido es necesario tener siempre presente que el agua se distribuye de la manera siguiente: una cantidad de agua se precipita e infiltra en el subsuelo, otra se evapora de ríos, lagos, mar y lagunas, otra más constituye la transpiración de las plantas y después de ser utilizada en diferentes actividades regresa a esa sucesión interminable del agua. Las actividades humanas han modificado sus características originales convirtiéndola en un recurso no renovable en términos de su calidad o pureza. El Pacto Internacional de Derechos Económicos, Sociales y Culturales promovido por la ONU, considera al agua como un recurso natural limitado y un bien público fundamental para la vida y la salud; la disponibilidad del líquido en cantidad y calidad suficiente permite vivir dignamente. (INEGI 2002).

El no poder contar con un modelo estándar para la potabilización del agua, debido a que su composición varía fundamentalmente por las características geoquímicas del suelo por donde ésta transita para llegar al consumidor, sumado a la falta de mantenimiento de la redes de distribución, provoca que los parámetros que determinan la calidad del agua para consumo humano, varíen de manera notable de una localidad a otra. Lo anterior crea la necesidad de diseñar sistemas de tratamiento específicos para cada lugar, omitiendo, si es necesario, alguna de las etapas que intervienen en el proceso de tratamiento del agua potable. Por ello, es indispensable obtener la caracterización del agua de la región a la que se abastecerá, para tal fin, se requiere la realización del muestreo del agua, manejo de la muestra, y análisis; mediante técnicas estandarizadas que establece la normatividad nacional lo cual permite obtener resultados confiables, ya que de estos resultados depende el éxito en el diseño, mantenimiento y buen funcionamiento del sistema de tratamiento para la potabilización del agua.

La falta de planeación para mejorar y dar mantenimiento a la red de distribución de agua potable para consumo humano, el mal o deficiente funcionamiento de los sistemas de tratamiento de agua potable, así como, la falta de mantenimiento de los mismos, ha evidenciado la mala calidad del agua potable suministrada para algunos sectores de la Ciudad de México. Es recurrente que los sectores de la población que sufren de estos problemas sean, en su mayoría, de escasos recursos, con lo cual se pone en grave riesgo la salud de este sector marginado de la población.

La problemática de la calidad del agua potable en nuestro país, promueve la creación de plantas de tratamiento de agua potable que cumplan los requisitos establecidos en la normatividad, que sean viables en términos económicos, de fácil operación y mantenimiento. Lo cual justifica la necesidad de realizar investigaciones que permitan ofrecer modelos de sistemas de mejoramiento de la calidad del agua potable, que puedan ser reproducibles fácilmente y tengan la capacidad de proveer de un servicio de agua de buena calidad y prácticamente continuo a la población. (SEMARNAT 2013)

Debido a la necesidad imprescindible de consumo de agua potable que tiene el ser humano, es necesario realizar el análisis químico y microbiológico bajo el esquema metodológico que establece la

normatividad nacional, con el empleo complementario de normas técnicas internacionales, en especial las normas ISO en materia de calidad del agua potable, para prever daños a la salud a corto, mediano y largo plazo, que contribuyan a disminuir los índices de enfermedades debidas al consumo de agua de mala calidad.

Desarrollo experimental

Esta parte de la investigación inicia con el muestreo el cual consiste en obtener muestras de agua para uso y consumo humano que llega de la red a una unidad habitacional del oriente de la ciudad de México, la obtención de muestras se hizo conforme a la norma NOM-AA-003-SCFI-2000 y NOM-014-SSA1-1993, al mismo tiempo se hicieron encuestas a los usuarios de dichas aguas en donde, al aplicarse éstas manifestaron los problemas más recurrentes que les causaba el agua debido la mala calidad, los problemas más comunes que refirieron son: que el agua llega con un color amarillo, que cuando la ropa blanca se lava con dichas aguas, se pone amarilla, que cuando hierven el agua esta deja muchas sales en el fondo del recipiente. El agua en cuestión es suministrada por el Sistema de Aguas de la Ciudad de México (SACMEX) en una unidad habitacional de la Delegación Gustavo A. Madero. Los análisis realizados cada vez a cada una de las muestras obtenidas y sometidas a tratamiento, se hicieron en base a los requerimientos establecidos en la norma NOM-127-SSA1-1996 (modificada en el 2000).

Para la caracterización algunos parámetros como los siguientes se obtienen y agrupan a: análisis colorimétricos (SAAM, $N\text{-}NO_3$, F^-) Volumétricos (Dureza, Cloruros) y mediante el uso del equipo de Absorción Atómica (Al, Fe, Hg) (APHA 2005). La calidad del agua cruda se determina comparando los resultados experimentales obtenidos en el análisis con respecto a los límites máximos permisibles (LMP) establecidos en la norma.

De acuerdo al valor de los parámetros registrados de las muestras de agua que se presentan en la tabla 1. Se puede observar que existen cinco parámetros fuera de norma (señalados en negritas) que corresponden a: Cloruros, Fierro, Manganeso, Turbiedad y Cloro residual.

Los resultados obtenidos de la caracterización del agua cruda, sirvieron de base para la elección de las etapas de tratamiento a las que debe de ser sometida el agua para alcanzar los valores establecidos por la norma y con ello, generar agua de calidad potable segura. Tomando en cuenta que los parámetros que no cumplen con la normatividad son: cloro residual. Cloruros, fierro, manganeso y turbiedad, se procedió a formular un tren de tratamiento, el cual, previo a pruebas preliminares en el laboratorio que ayudan a delinear el proyecto, éste se materializa con la construcción de un prototipo a nivel laboratorio que consta de las etapas siguientes. Filtración, Adsorción e Intercambio Iónico (fig.1) (Migliaccio 2011)

En la construcción del prototipo se utiliza tubería de PVC de 4 pulgadas de diámetro, cédula 40, toda vez que este material presenta ventajas como: alta resistencia química, paredes lisas, soporta altas temperaturas y es de baja densidad que permite una fácil movilidad. En la etapa de filtración, se utiliza un tramo de 50 cm de la tubería descrita, se llena con grava de 0.5 cm de diámetro, esta etapa juega un papel importante en la remoción de impurezas y caídas de presión entre otros factores de operación del sistema de filtración.

La etapa siguiente corresponde a la adsorción de contaminantes mediante carbón activado en forma granular, en este caso se utiliza un tramo de 50 cm de la tubería descrita que se llena con carbón activado en forma granular de 0.1 cm de diámetro. La tercera etapa corresponde al intercambio iónico, en este caso se utilizan dos tramos de la tubería descrita, de 20 cm de largo, una de ellas contiene resina catiónica y la otra resina aniónica. Cada tramo de tubería que constituye el prototipo tiene en la parte inferior una salida de 1.5 cm de diámetro y habilitada una válvula con la finalidad de poder tomar muestras en cada etapa y facilitar el retrolavado. Una vez construido el prototipo y habilitado con los

materiales correspondientes, se procede a lavarlo con agua destilada, teniendo cuidado en esta etapa que el prototipo contenga siempre agua destilada a toda su capacidad con la finalidad de evitar que las columnas sufran cuarteaduras. (Danka, 2009).

El siguiente paso consiste en hacer pasar agua cruda proveniente de la red a una velocidad promedio de 0.02 L/s, una vez que el agua cruda pasa por todo el prototipo, se recibe al final de este y se analizan periódicamente los parámetros que están fuera de norma, los resultados del agua tratada que cumplen con la normatividad se registran en la tabla 2., después de 3 horas o sea cuando se han procesado 216 L de agua cruda el agua de salida ya no cumple con la normatividad. Se procede al retrolavado del prototipo y regeneración de las resinas utilizando en este último caso solución de HCl 0.05 N para la resina catiónica y solución de NaOH 0.05N para la resina aniónica, las aguas que resultan se mezclan para neutralizarlas y se desechan, las columnas con carbón activado y arena se retrolavan con agua destilada, después de éstas operaciones el prototipo está en condiciones de iniciar una nueva corrida.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. *Resultados de la calidad del agua de la red correspondientes a dos muestreos*

Parámetro	***LMP NOM-127-SSA1-1996***	***Julio 2012***	***Marzo 2013***
Color. (Unidades Pt-Co)	*20*	*18**	*17**
Olor	*Agradable*	*Ligero a cloro*	*Ligero a cloro*
Turbiedad (NTU)	*5*	***16***	***15***
Aluminio (mg/L)	*0.20*	*<0.05*	*<0.05*
Arsénico (mg/L)	*0.05*	*<0.02*	*<0.02*
Bario (mg/L)	*0.70*	*<0.04*	*<0.04*
Cadmio (mg/L)	*0.005*	*<0.003*	*<0.003*
Cianuro (mg/L)	*0.07*	*<0.03*	*<0.03*
Cloro Residual Libre(mg/L)	0.2-1.5	***4***	***3***
Cloruros (como Cl^-) (mg/L)	*250*	***303***	***340***
Cobre (mg/L)	*2*	*<0.24*	*<0.24*
Cromo Total (mg/L)	*0.05*	*<0.004*	*<0.004*
Dureza Total (como $CaCO_3$ (mg/L))	*500*	*371.8*	*322.66*
Fenoles(mg/L)	*0.3*	*<0.05*	*<0.05*
Fierro (mg/L)	*0.30*	***3.8***	***1.6***
Floruros (como Fl^-)(mg/L)	*1.50*	*0.07*	*0.065*
Manganeso (mg/L)	*0.15*	***0.350***	***0.16***
Mercurio (mg/L)	0.0001	*<0.0007*	*<0.0007*
N-Nitratos (mg/L)	*10*	*1.5*	*2*
N-Nitritos (mg/L)	*1*	*<0.001*	*<0.001*
N-NH_3 (mg/L)	*0.5*	*0.08*	*0.075*
pH (Unidades de pH)	6.5-8.5	*7.2*	*7.13*
Plomo (mg/L)	*0.01*	*<0.006*	*<0.006*
Sodio (mg/L)	*200*	*78*	*74.5*
Sólidos Disueltos Totales (mg/L)	*1000*	*850**	*727**
Sulfatos(mg/L)	*400*	*0.9*	*1.5*
SAAM (mg/L)	*0.5*	*0.018*	0.0366
Zinc (mg/L)	*5*	*0.06*	*0.068*
Coliformes Totales (NMP/100ml)	*N.D.*	*N.D.*	*N.D.*
Coliformes Fecales (NMP/100ml)	*N.D.*	*N.D.*	*N.D.*

- **Valores de parámetros cercanos al LMP**

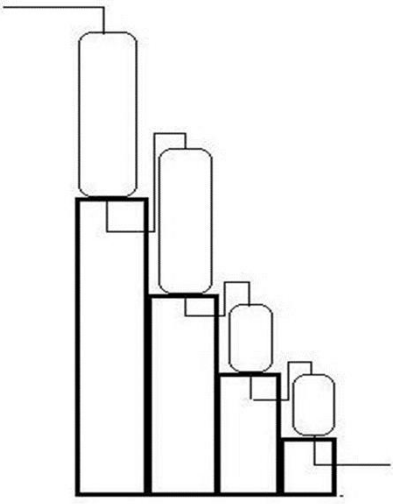


Figura 1. *PROTOTIPO PROPUESTO. Tanque superior. Filtro de arenas, tanque intermedio carbón activado, tanques inferiores, resina catiónica y resina aniónica.*

TABLA 2*. Resultados de la calidad del agua tratada con el prototipo*

PARÁMETRO	AGUA de la RED	AGUA TRATADA	LMP NOM-127-SSA1-1996
Olor	**Ligero a cloro**	Agradable	Agradable
Color (Unidades Pt-Co)	***16***	< 1	20
Turbiedad (NTU)	*15**	No detectable	5
Cloro residual (mg/L)	***3***	No detectable	0.1-0.5
Cloruros(mg/L)	***320***	**93**	250
Fierro (mg/L)	***1.3***	0.03	0.35
Manganeso (mg/L)	***0.35***	<0.020	*0.16*
Sólidos disueltos totales (mg/L)	*970**	121	*1000*

***Valores de parámetros cercanos al LMP**

CONCLUSIONES

La inquietud de habitantes de una unidad habitacional de la ciudad de México, quienes manifestaron que el agua que llega de la red les causa problemas como los siguientes: presenta color, que cuando la ropa de color claro se lava con dichas aguas se forman manchas amarillas, que cuando hierven el agua esta deja muchas sales en el fondo del recipiente. Para resolver este problema, se hicieron dos muestreos del agua cruda en un intervalo de ocho meses, observándose que los parámetros fuera de norma se repitieron (Tabla 1). Después de efectuar pruebas preliminares en el laboratorio que dieron la pauta para una propuesta de prototipo capaz de proporcionar agua de calidad potable segura, se determinó, construir el prototipo que consta de tres etapas: filtración con grava para retención de sólidos, adsorción con carbón activado granular para eliminar principalmente el cloro residual y finalmente intercambio iónico para la eliminación de sólidos disueltos. Los resultados de calidad del

agua tratada mediante la metodología propuesta demuestran que los parámetros fuera de norma en el agua cruda, cuando esta ha sido tratada, cumplen de manera satisfactoria con la normatividad. (Tabla 2)
En un siguiente proyecto se está estudiando la posibilidad de escalar a una planta que aunque sea pequeña pueda ser instalada en la unidad habitacional y que proporcione agua potable de calidad segura recomienda estudiar la v.

REFERENCIAS

APHA, AWWA, WPCF (2005). Standard Methods for the examination of water and waste water, second edition.

Danka Barloková, J. I. (2009). Removal of Iron and Manganese from Water Using Filtration by Natural Materials. Journal of Environmental Studies, 7.

INEGI. (2002) Estadísticas del Medio Ambiente del Distrito Federal y Zona Metropolitana.

Migliaccio, Y. L. (2011). Water Quality Concepts, Sampling and Analyses. London: CRC Press.

Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1996 (Modificada en 2000) "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización"

Norma Oficial Mexicana NOM-014-SSA1-1993 “Procedimientos sanitarios para el muestreo de agua para uso y consumo humano, en sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados.

SEMARNAT (2011).Estadísticas del agua en México. Comisión Nacional del Agua.

SEMARNAT (2013) Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave y de Desempeño Ambiental.

Weiss, A. B. (1966). Thermally Regenerated Ion Exchange Process: An Aid to Water Management. Journal (Water Pollution C.

Remoción de iones Ca^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2} y Pb^{+2} mediante la filtración de una membrana de polipropileno modificada con quitosano

Flores Reyes Jorge Alberto[1], Gómez Espinosa Rosa María [2]

[1]Facultad de Química de la Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Tollocan/Paseo Colón s/n, CP 50120.

[2]Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Facultad de Química, Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, CP 50200.

rosamarigo@gmail.com

Fecha de aceptación: 5 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente proyecto de investigación se llevará a cabo la evaluación de la eficiencia de remoción de iones Ca^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2} y Pb^{+2} utilizando como filtro una membrana de polipropileno modificada con quitosano, en donde se propone que los iones se coordinen con los grupos hidroxilo y amino del polisacárido para remover los iones de la solución acuosa. Se preparan soluciones de concentración conocida de $CaSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$ y $PbSO_4$ conforme a los límites máximos permitidos para agua de uso común establecidos en la NOM-127-SSA1-1994 “Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización” para evaluar la eficiencia de remoción de iones en las membranas modificadas, analizando los filtrados por Espectrometría de Absorción Atómica. La eficiencia de la membrana está determinada en función de la máxima remoción de los metales en las soluciones preparadas, las cuales deben presentar valores debajo del límite máximo permisible para cada metal en estudio como se indica en la norma.

Palabras clave: remoción, polipropileno, quitosano.

ABSTRACT

The present investigation project will evaluate the ions Ca^{+2}, Cu^{+2}, Cd^{+2} and Pb^{+2} for the removal efficiency using a polypropylene modified with chitosan membrane as a filter, is proposed that the ions coordinate with the hydroxyl and amino groups of the polysaccharide for the removal in aqueous solution. Solutions of $CaSO_4$, $CuSO_4$, $CdSO_4$ and $PbSO_4$ with known concentration are prepared according to the maximum levels permitted for water of common use established in NOM-127-SSA1-1994 “Environmental health, water for common and human use – quality permitted limits and water treatment for its potabilization” to evaluate the ion removal efficiency for the modified membranes, analyzing the filtered solutions with Atomic Absorption Spectrometry. The efficiency of the membranes is determined by the maximum metal removal of the prepared solution, which must show values under the maximum limit permitted for each metal in study as written in regulation.

Key words: removal, polypropylene, chitosan.

INTRODUCCIÓN

El agua constituye un compuesto químico trascendental para todo ser vivo, siendo además uno de los más importantes motores que impulsan el desarrollo industrial de las sociedades modernas. Sin embargo, la investigación, desarrollo y aplicación de nuevas tecnologías, productos o servicios así como las actividades antropogénicas cotidianas, han ocasionado una gran demanda del recurso hídrico que hoy en día, es difícil de satisfacer por la sobreexplotación que se hace del mismo. (Ruíz, S., 2012),

Actualmente, México como muchos otros países en vías de desarrollo, enfrenta grandes problemas derivados de la disminución acelerada del agua potable en las zonas con mayor densidad de población, lo que aunado a la creciente contaminación de los cuerpos receptores (que a su vez sirven como fuentes de abastecimiento) origina un importante desequilibrio ecológico, económico y social en el país.

La contaminación por metales pesados en el agua es un problema serio debido a la toxicidad, larga persistencia, bioacumulación y biomagnificación en la cadena alimentaria de los metales pesados. Los metales pesados se introducen en el medio ambiente generalmente a través de fenómenos naturales y actividades humanas. Para los investigadores es siempre un reto eliminar metales pesados del agua. La remoción efectiva es importante para la protección del ambiente y la salud del hombre. (Bessbousse, H. et al., 2007)

Existe un problema adicional ocasionado por la alta concentración de iones calcio o magnesio en agua, denominado dureza en el agua, contiene sales incrustantes, lo que dificulta la cocción de legumbres e impide la formación de espuma del jabón.

Esto se debe a que los cationes reaccionan con ciertos aniones para formar precipitados en condiciones supersaturadas, el efecto sobre los detergentes redunda en mayor consumo de éstos y conduce a la formación de precipitados que se acumulan en los conductos. (Liu, X., *et. al.*, 2009)

Entre las diferentes técnicas que existen para la eliminación de metales pesados del agua están: la precipitación, reducción electroquímica, intercambio de iones, ósmosis inversa, adsorción o extracción con solventes y filtración con membrana.

Algunas de éstas técnicas antes mencionadas han resultado ser no viables económicamente o de periodos largos de realización. Uno de los métodos de mayor relevancia y bajo costo es la filtración con membranas. Ya sea ultrafiltración, microfiltración y nanofiltración. (Maximous, N., *et.al*., 2010)

En este trabajo se plantea el uso de una membrana de polipropileno modificada con quitosano (un material barato), con el cual se eliminarán iones metálicos, los cuales son encontrados en aguas residuales. Se considera que esta membrana es potencialmente biodegradable y que económicamente es viable debido a los reactivos utilizados.

El quitosano utilizado en la modificación de la membrana de polipropileno mejora las propiedades de selectividad, haciendo más eficiente la eliminación de los contaminantes debido a la presencia de grupos polares tales como hidroxilo y amino.

METODOLOGÍA

Modificación de membrana

Se induce el injerto de quitosano sobre la superficie de una membrana de polipropileno isotáctico en un fotorreactor químico irradiando energía en el rango Ultra Violeta.

Evaluación de remoción de las membranas

Se filtran soluciones sintéticas con concentración conocida simulando el límite máximo de descarga del sector industrial establecido en la Norma Oficial Mexicana NOM-001-ECOL-1996, Que establece los

límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, resultados que obtengan dictamen de aprobado para uso común deberán estar por debajo de los límites presentados en la Norma Oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización"

***Tabla 1**: Tabla de límites establecidos*.

Metal en estudio	Límite NOM-001-ECOL-1996 (mg/L)	Límite NOM-127-SSA1-1994 (mg/L)
Ca^{+2}	750	500
Cu^{+2}	4.0	2.0
Cd^{+2}	0.1	0.001
Pb^{+2}	0.2	0.02

Reactivos
Sulfato de Calcio: marca Fermont, pureza 99.4 %, Caducidad Abril 2019.
Sulfato de Plomo marca Aldrich, pureza 98.0 %, Caducidad Junio 2019.
Sulfato de Cobre marca Fermont, pureza 99.9 %, Caducidad Mayo 2019.
Sulfato de Cadmio marca Fermont, pureza 99.9%, Caducidad Junio 2019.

Los filtrados se analizan mediante espectrometría de absorción atómica en equipo marca Phillips, modelo 9100X, calibración vigente.

***Tabla 2 :** Condiciones de lectura*

Metal en estudio	**Calcio**	**Cobre**	**Cadmio**	**Plomo**
Longitud de onda de lectura	422.7 nm	324.8 nm	228.8	217.0
Bandpass	0.5 nm	0.5 nm	0.5 nm	0.5 nm
Gases	Ac/aire	Ac/aire	Ac/aire	Ac/aire

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de las lecturas de los filtrados para cada solución sintética se pueden observar en la siguiente tabla.

***Tabla 3.** Remoción de iones en solución sintética*

Metal	**Ca**	**Cu**	**Cd**	**Pb**
Concentración inicial	750 mg / L	4.0 mg / L	0.1 mg / L	0.2 mg / L
Concentración final	350 mg / L	1.2 mg / L	ND	ND

ND = No Detectable

Los resultados de los filtrados para cada uno de los metales se encuentran por debajo de los límites máximos permitidos en las normas mexicanas NOM-127-SSA1-1994 "Salud Ambiental, agua para uso

y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización, simulando de esta manera la remoción efectiva de estos metales en soluciones sintéticas.

CONCLUSIONES

Las membranas modificadas remueven de manera efectiva los metales en solución sintética partiendo de los niveles máximos permitidos para descarga del sector industrial para obtener concentraciones dentro de las normas mexicanas para uso humano.

REFERENCIAS

Liu, X. *et al.,* (2009) Removal of copper by modified chitosan adsorptive membrane, Front. Chem. Eng,. Dalian University of Technology, China, 3(1): 102–106.

Ruíz, S., (2012), Tratamiento de Muestra en la Determinación de Plomo en Agua del Río Natividad Oaxaca, Tesis de Licenciatura, México, Departamento de Ciencias Ambientales, Universidad de la Sierra Juárez, Oaxaca.

Maximous, N.; Nakhla, G. ; Wan, W. (2010), Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption and Membrane Processes: a Comparative Study, World Academy of Science, Engineering and Technology, International Science Index 40, 4(4), 532 - 537. 105–110.

Bessbousse, H. et al., (2007), Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly (ethyleneimine) in a poly (vinyl alcohol) matrix, en Revista Science Direct [En Línea], Septiembre 2007, Universidad de Hassan, Marruecos.

NOM-127-SSA1-1994 “Salud Ambiental, agua para uso y consumo humano – límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.

NOM-001-ECOL-1996, Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.

Milosavljevic N., *et al.*, (2011), Removal of Cu2+ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study, Revista Colloids and Surfaces, Agosto 2011, Universidad de Serbia, pp 59 - 69.

Bakarat M., (2011), New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabia Journal of Chemistry, Julio 2010, Universidad King Saud, Arabia Saudita, pp 361 - 377.

Chauhan S., (2015), Modification of chitosan for sorption of metal ions, Jorunal of Chemical and Pharmaceutical Research, College Sanjauli, India, pp 49 – 55.

Moreno-Bonett, C., *et al.,* (2012*)*, Determinación de metales pesados en el agua de un canal de Xochimilco (México, D.F.) como proyecto de Servicio Social, Revista INTERFASE, UNAM, Junio 2012, México, pp 375 – 382.

Sección 3. QUÍMICA DE MATERIALES

Contenido

CATÁLISIS 479

Intercalación de ácido sulfónico de tolueno en MgO-Al_2O_3 la interface de la hidrotalcita .. 480

Estudio de electrocatalizadores core-shell Au-Pd heteroestructurados para celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico 492

Esterificación de glicerol por medio de catalizadores básicos CaO-MgO 501

Materiales tipo hidrotalcita con diferente catión como Zn, Fe, Cu y Ni para la condensación aldólica 511

Reducción catalítica selectiva de NOx sobre catalizadores Rh/TiO_2 521

Síntesis, caracterización y evaluación de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de combustión 531

Evaluación de óxido de calcio promovido con cobre para la adsorción de dióxido de carbono 542

Obtención de carbonato de glicerol con zeolita beta básica 552

Eliminación de formaldehído mediante CWO 560

Síntesis de catalizadores bimetálicos de Pd-Sn soportados 568

Efecto de la incorporación de europio (Eu) a la red cristalina del catalizador de titania (TiO_2) dopado con tungsteno (W) 576

Síntesis y evaluación fotocatalítica de boro-titania (B-TiO_2) dopado con europio (Eu) y plata (Ag) en reacciones de degradación 583

Óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-X}O_2$ como catalizadores en la eliminación simultánea de negro de carbón y óxidos de nitrógeno 589

Remoción del colorante azo orange II de soluciones acuosas usando el MOF Fe-BTC 598

Síntesis y caracterización de óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-X}O_2$ y su evaluación en la eliminación catalítica simultánea del negro de carbón y óxidos de nitrógeno 607

Síntesis y caracterización de Cu-TiO_2: fotodegradación del orange II 616

Hidrotratamiento de un destilado intermedio en presencia de catalizadores NiMo/Al_2O_3. Efecto de la concentración de ni 623

Efecto del Cu en la actividad fotocatalítica del TiO_2: degradación del colorante RB5 628

Comportamiento fotocatalítico de películas delgadas de dióxido de titanio 634

Degradación sono-fotocatalítica de orange II usando Fe_2O_3-TiO_2 641

Hidrotalcita Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch 648

Hidrotalcitas Cu/Al como catalizadores en la reacción de Huisgen 659

Complejos de cobre con líquidos iónicos insertados en MCM-41 como catalizadores en una reacción click 668

Funcionalización del MCM-41 caracterización y evaluación catalítica 676

CERÁMICOS **685**

Adsorción de hidrógeno a alta presión en zeolitas naturales y sintéticas 686

Flexión del vidrio recocido en cuatro puntos 693

Síntesis de los fosfolivinos $LiNi_xCo_{1-X}PO_4$ ($0 \leq X \leq 1$) por el método de combustión sólida ... 699

Estudio preliminar de escoria de cobre como precursor potencial para la síntesis de geopolímeros 707

Contraste de la metodología de adsorción de colorantes en MOF's versus ozonación 714

Síntesis por coprecipitación de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ determinación de su temperatura de Curie 723

Síntesis y estudio de soluciones sólidas de KBr y KCl por mecanosíntesis 734

CRISTALOQUÍMICA **744**

Análisis estructural de dos polimorfos del ácido 4-metilhipúrico 745

ELECTROQUÍMICA **752**

Inhibidor de corrosión a base de amida-imidazolina-zinc 753

Cuantificación electroquímica de la superficie electroactiva de nanopartículas de Au soportadas sobre ITO a diferentes monocapas mediante electrodepósito de Cu a subpotencial 763

Cálculo del coeficiente de difusión del Zn en un disolvente eutéctico profundo mediante técnicas electroquímicas 773

FISICOQUÍMICA **781**

Técnica de ajuste de las curvas concentración en cinética química 782

Modelado cinético del proceso de obtención de acroleína a partir de glicerol 789

INGENIERÍA QUÍMICA **795**

Equipo dinámico-analítico para la determinación de solubilidad de sólidos en fluidos súper críticos 796

Análisis mediante dinámica de fluidos computacional del flujo de aire que pasa por una tobera convergente-divergente 803

Construcción de un inductor electromagnético 811

Estimación del tiempo de mezclado en un modelo de acrílico de un convertidor Peirce-Smith 818

Diseño de un dispositivo de transferencia de calor a un sistema hidráulico doméstico 828

Estudio de MEB de materiales TiO_2, sintetizados bajo distintas condiciones de hidrólisis 835

Efecto del método de síntesis sobre la morfología y estructura cristalina de la TiO_2 impurificada con Ce y Nd 843

NANOQUÍMICA **850**

Interesantes imágenes de fosfato de cobre obtenidas en un microscopio electrónico de barrido 851

Síntesis, aplicación y caracterización de adhesivos híbridos epóxico-sílica 858

Caracterización de materiales nanoestructurados de Cu-TiO_2 utilizados en biomedicina .. 867

Estudio *in vitro* de la degradación de DNA de nanobiocatalizadores de Cu/TiO_2 Utilizados en Biomedicina 876

Evidencia de puntos calientes a nivel microscópico durante la calcinación de la meso fase Si-MCM-41 mediante SAXS 884

Intercalación de cloxacilina sódica en hidrotalcita y su evaluación como bactericida de *Escherichia coli* 893

Influencia del método de síntesis sobre las propiedades estructurales y ópticas del TiO_2 903

Evaluación de la capacidad de captura de CO_2 mediante materiales mesoporosos de sílice modificados 912

Decoupling hydrolysis and mechanical stress effects on Si-MCM-41 relative to hydrothermal stability 920

POLÍMEROS 929

Síntesis y caracterización de resinas a base de aceite de linaza epoxidado y xilitol 930

Desarrollo de mármol sintético 941

Efecto de microesferas en las propiedades de laminados de PRFV 949

QUÍMICA INORGÁNICA 955

Estudio del dodecatungstofosfato de niacina $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}].2H_2O$ 956

Estudio por difracción de rayos X del octamolibdato de amonio 966

Complejos de paladio (II) con carbenos mesoiónicos (MICs) diversidad estructural y catálisis homogénea 972

Estudio estructural de polímeros de coordinación 1D de Ni^{2+} con ligantes O,S donadores y puentes 4,4'-bipiridina 980

Síntesis y caracterización de grafeno, por del método de Hummers y posterior reducción térmica con ácido ascórbico 989

QUÍMICA ORGÁNICA 993

Bis- y tris-smetilisotioureas derivadas del benzotiazol 994

Síntesis y actividad antibacteriana de benzazolilisotiourea carboxilatos de sodio derivados de aminoácidos 1002

Estudio sintético y antibacteriano de 1,2-aminoalcoholes derivados de eugenol 1009

Reacción selectiva de bromación de 6(2,6-diclorofenil) dihidrobenzo-[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina, síntesis y asignación estructural de 2 compuestos obtenidos 1015

Alteración estructural del colorante azul de metileno con compuestos orgánicos 1021

Estudio de un indicador natural. Extracción y caracterización de curcumina a partir de los rizomas de cúrcuma cultivada en lagunillas estado Mérida, Venezuela 1029

Síntesis racémica de 1-(10-nitro-9-antril)etanol 1039

QUÍMICA DEL PETRÓLEO 1045

Efecto del número ácido en las fracciones típicas de un aceite crudo mexicano 1046

Análisis de la miscibilidad y desplazamiento del petróleo utilizando CO_2 1051

QUÍMICA TEÓRICA..... 1058

La densidad electrónica como campo escalar en la generación de gráficas moleculares 1059

CATÁLISIS

Intercalación de ácido sulfónico de tolueno en $MgO\text{-}Al_2O_3$ la interface de la hidrotalcita

Arenas Quevedo Miguel Gonzalo[1], Valdez Salazar Virginia Guadalupe[1], Manríquez Ramírez María Elena[1], Hernández-Cortez Jesús Gerardo[2], Reza San Germán Carmen[2]

[1]ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, UPALM, .Col. Zacatenco, México, D. F., CP 07738.

[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Ingeniería Molecular, Eje Lázaro Cárdenas 152, México, D.F., CP 07730.

mg_a_q@hotmail.com

Fecha de aceptación: 27 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los materiales tipo hidrotalcita (HDT) representan una nueva clase de materiales como adsorbentes y como catalizadores. Este trabajo presenta la incorporación del anión ácido sulfo p-tolueno (TSA) dentro de las intercapas laminares de la hidrotalcita compuesta de $MgO\text{-}Al_2O_3$ obtenidos por precipitación. Los materiales fueron caracterizados por diferentes técnicas como lo fue métodos de difracción de rayos-X (DRX) observando la formación de la fase hidrotalcita, la cual se transforma a óxidos mixtos con el incremento de la temperatura, espectroscopia infrarroja con trasformada de Fourier (FT-IR), espectroscopia Raman, ^{13}C MAS-NMR y UV-Visible con reflectancia difusiva (UV-VIS/DR) a 400°C. En la estructura de LDH-TSA sin calcinación se pudo observar las señales correspondientes al paratoluensulfonico y cuando las hidrotalcitas son tratadas térmicamente se puede observar cómo se destruye la estructura de las hidrotalcitas y el paratoluensufolonico correspondiente, reduciéndose a especies como carbón y aniones de sulfuro.

Palabras clave: hydrotalcitas, coprecipitación, *p*-toluenesulfonico, intercalación.

ABSTRACT

The hydrotalcite-type materials (HDT) represent a new class of materials as adsorbents and as catalysts. This paper presents the incorporation sulfo anion p-toluenesulfonic acid (TSA) in the laminar composite interlayer of the hydrotalcite $MgO\text{-}Al_2O_3$ produced by precipitation. The materials were characterized by different techniques as was diffraction methods of X-ray (XRD) observing the formation of the hydrotalcite phase which transforms mixed oxides with increasing temperature, infrared spectroscopy with Fourier transform (FT -IR), Raman spectroscopy, ^{13}C MAS-NMR and UV-Visible diffusive reflectance (UV-VIS / DR) to 400 ° C. In the structure of LDH-TSA without calcination was observed signals for the paratoluene and when hydrotalcites are heat treated can be seen how the structure of the hydrotalcites and the corresponding paratoluensufolonico, reducing species such as coal and anions sulfide is destroyed.

Key words: hydrotalcites, coprecipitation, *p*-toluene sulfonic acid, intercalation.

INTRODUCCIÓN

Los compuestos tipo hidrotalcita (HDT), también conocidos como hidróxidos de doble capa y arcillas aniónicas son materiales cristalinos naturales o sintéticos que consisten en hojas cargadas positivamente de dos dimensiones donde la compensación de carga se lleva a cabo con agua y aniones intercambiables en la región de la capa intermedia. Estos pueden ser representados por la fórmula general $[M^{2+}_{1-X} M^{3+}_{x} (OH)_2] + x [A^{n-}]_{x/n} \cdot y H_2O$. Donde M^{2+} son aniones divalentes (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{2+}), M^{3+} son iones metálicos trivalentes (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ga^{3+}) y A^{n-} es el anión de la capa intermedia con carga (Voccari, 1998). La estructura propia HDT, $Mg_6 Al_2 (OH)_{16} CO_3 4H_2O$, es similar a la de brucita, $Mg(OH)_2$, en el que Mg^{2+} es octaédricamente coordinado por grupos hidroxi. Estos octaedros comparten bordes adyacentes para formar láminas o capas. En HDT, parte de los iones Mg^{2+} se sustituye por iones Al^3 resultando capas cargadas positivamente. El espacio entre las capas de cationes brucita apilados está lleno de aniones con carga de compensación (CO_3^{2-}, Cl^{1-}, NO^{3-}, SO_4^{2-}, OH^- y muchos otros) y moléculas de agua. Convencionalmente, estos compuestos se sintetizan por coprecipitación, donde se añaden nitratos metálicos y agentes precipitantes lentamente y de forma simultánea a un pH fijo. Esto se sigue por un envejecimiento de aproximadamente 1 día tiempo y / o tratamiento hidrotérmico a fin de mejorar la cristalinidad. Las condiciones de síntesis, la temperatura, el pH y la composición del metal, han sido ampliamente estudiados (Mokrish et al., 2008). Por descomposición térmica controlada, las HDTs se convierten en óxidos mixtos, que poseen inter dispersión homogénea de los elementos, y propiedades más importantes son las fuertes propiedades básicas. La composición química de la HDT (la naturaleza y cantidad de cationes y aniones estructurales de compensación) es el principal parámetro que permite el ajuste fino de la fuerza básica. Sin embargo, para una composición química particular, el método de la síntesis, la temperatura, el pH de la solución, y el tiempo de envejecimiento de los geles, tienen una fuerte influencia en la basicidad final de los óxidos mixtos.

Las HDTs que contienen aniones carboxilato capa intermedia han atraído considerable atención en los últimos años debido a que estos materiales tienen número de propiedades interesantes y aplicaciones potenciales (Chen et al., 2004). Por ejemplo, los aniones tales como tereftalato adopta diferentes orientaciones con respecto a la capa de HDT como una función de densidad de carga en las capas y el grado de hidratación de la región capa intermedia (Tongamp et al., 2007). En este estudio, prepararon hidrotalcitas de $Mg_2Al(OH).nH_2O$ (HDT) por el método de coprecipitación, variando la concentraciones de TSA en la capa intermedia. Las muestras de HDT-TSA se caracterizaron por absorción FTIR, UV-Vis, dispersión Raman, difracción de rayos X y espectroscopia MAS-RMN ^{13}C en estado sólido. Realizando un modelo de simulación sobre como quedarían las moléculas de TSA en la capa intermedia (Vieille et al., 2004).

METODOLOGÍA

La sales de cationes, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Mg(NO_3)_2 6H_2O$ fueron de grado analítico y comprado de Fermont, TSA fue adquirido de Merck (99%). La síntesis de las HDT bajo pH constante fue hecho por la adición de soluciones de cationes de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Mg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ en $100cm^3$ de agua destilada y descarbonatada. Una solución de NaOH (2 M) fue añadida en orden para mantener un valor de pH constante a 8.5. La síntesis realizada bajo pH variable fue hecha mediante la adición de las soluciones de cationes a través de una solución del anión a ser intercalado, en este caso la cantidad apropiada de NaOH (2 mol / mol de los cationes) fue añadido a la solución del anión se añadió, antes de la adición de la solución de cationes, para precipitar la HDL de Mg y Al añadido, corresponden a una fracción molar, x, de 0,33. TSA fue añadido a diferentes concentraciones (0, 0.0073, 0.0121, 0.0121 y 0.0243% mol). Todos los materiales obtenidos se separaron y se lavaron con agua descarbonatada. Antes del

secado, la mitad de la cantidad de los materiales obtenidos fue sometida a un tratamiento hidrotérmico a 100ºC durante 6 horas y se calcinó a 400 ° C.

Difracción de rayos X

Un difractómetro de rayos X Siemens D5005 se utilizó para obtener los patrones de rayos X en polvo. La radiación Cu-$K\alpha_1$ (1,5406 Å) fue seleccionado utilizando un cristal de grafito. Los difractogramas se realizaron a un paso de 0,02 ° s^{-1}.Los espectros de FT-IR se registraron en un Perkin-Elmer GX con el equipo de ATR; 16 espectros (grabado con una resolución nominal de 2 cm^{-1}) se acumularon y promediaron para mejorar la relación señal-ruido.

Medidas de espectroscopia Raman se realizaron a temperatura ambiente en un computarizado Spex 1403 doble monocromador con 1 cm^{-1} resolución en combinación con la línea de 514.5 nm de un láser de argón (Lexel Lasers) a un nivel de potencia de 40mW a la cabeza láser. Espectros Raman fueron tomadas directamente de las muestras en polvo en la geometría retrodispersión.

^{13}C experimentos de RMN de estado sólido se realizaron con un espectrómetro Bruker MSL 300 a 300.13 y 75.47 MHz, respectivamente. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando el giro de ángulo (MAS) en técnica de 10 kHz y un diámetro de 4 mm zirconia rotor. Los espectros de absorción UV-Vis se obtuvieron en un espectrofotómetro (Cary 1000) equipado con una esfera de integración.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de Rayos X (DRX)

El patrón de DRX de la muestra de HDT (Figura 1) es típica de material tipo HDT con aniones de carbonato intercaladas, se muestran picos agudos e intensos cerca de 2θ=10,3, 20,7 y 35°, respectivamente y se atribuyen a la difracción de planos (003), (006) y (009) respectivamente de la HDL. El primer pico cerca de2θ=60°es debido a la difracción del plano (110). Con la posición de este pico es posible determinar el valor del parámetro cristalográfico"a" y se puede calcular mediante el uso de la siguiente ecuación 2=d (110), mientras que el parámetro"c" se calcula por la ecuación siguiente ecuación c=3D (003).

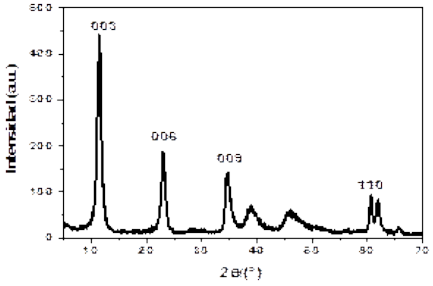


Figura 1. *Patrones de difracción de rayos X de energía de LDHa temperatura ambiente*

Los valores obtenidos se incluyen en la tabla 1 *y* están de acuerdo con la formación de materiales similares tipo HDT; el espesor de las láminas dobles tipo brucita es de aproximadamente 4.8Å, y por lo tanto el espacio de entre las capas está cerca de 2,8Å, lo que sugiere ubicaciones de aniones de carbonato con sus planos moleculares están paralelas a la HDT. El parámetro cristalográfico "a" es igual a la distancia media entre catión - catión de las HDTs, que se pueden estimar a partir del radio iónico de los cationes, y sus fracciones molares en las muestras, mientras que el parámetro "c" depende del espesor de las capas de la LDH, controlado principalmente por el tamaño y la orientación del anión de la capa intermedia. Este parámetro está generalmente relacionado con las fuerzas coulombicas entre capas intermedias de aniones; en relación con la cantidad de Mg/Al. En todas muestras se puede

ver que este parámetro es el mismo, no se espera una variación en el parámetro "c"; en realidad. En la tabla 1 se muestran el espaciado basal de HDT con diferentes concentraciones de TSA determinados a partir de la posición del pico más intenso a bajos valores de 2θ en el plano d (003). Se puede observar que en todas las muestras, el TSA se ha intercalado debido a que el espacio interláminar se incrementa hasta 8.543Å con la mayor concentración de TSA, con respecto al especio donde no se presenta la intercalación del TSA que es de 7.756. Como consecuencia el parámetro aumenta.

Tabla 1. *Parámetros* de *cristalografía HDTS-TSA.*

Muestra	d(003) (Å)	c = 3 d(003) (Å)	Espaciamiento basal*(Å)	d(110) (Å)	a = 2 d(110) (Å)
LDH	7.756	23.268	3.69	1.527	3.054
LDH-TSA-30	8.087	24.261	3.29	1.533	3.066
LDH-TSA-50	8.490	25.470	3.69	1.526	3.052
LDH-TSA-70	8.490	25.470	3.69	1.527	3.054
LDH-TSA-100	8.543	25.629	3.74	1.529	3.058

* Espacio basal = d (003) – 4.8

Un análisis detallado de la figura 2 muestra los patrones de difracción de diferente material de tipo HDT variando el contenido de la TSA, mostrando tres reflexiones características de los planos cristalográficos a (003) (006) y(009), respectivamente, de la formación de la HDT. Con respecto al material que no contiene TSA, los picos mostrados son menos cristalinos. Picos adicionales débiles observados a los 28 y 49°pueden ser asignados a fase bohemita. El tratamiento térmico de DHTs a 400ºC (Fig. 2 e, f.) resulta en el colapso de la estructura de LDH en óxidos mixtos correspondientes, constituidos por Al_2O_3 amorfa o aluminato de magnesio no estequiométrico. Las bandas de difracción a 36, 43 y 62 A°, indican la presencia de aluminio existe dentro magnesia-alúmina.

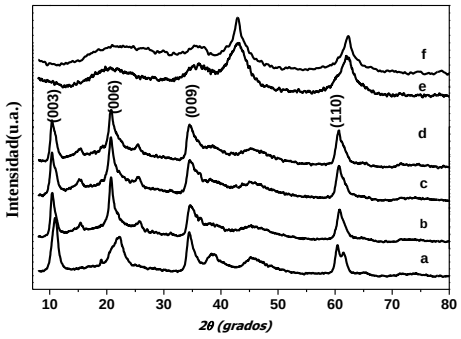


Figura 2. *Patrones de XRD a) HDT-TSA30, b) HDT-TSA50, c) HDT-TSA70, d) HDT-TSA100, e) HDT-TSA30 a 400 °C y f) HDT-TSA100 a 400 °C*

El cálculo de las distancias presentada en la Figura 3 se llevó a cabo utilizando el programa 5.08ACD / Chem Sketch (Advanced Chemistry Development Inc.). Teniendo en cuenta el espesor de la laminas tipo brucita como (4,8 Å) y el plano (003) y los valores de la tabla1, es obvio que el anión TSA no puede orientar su cadena de hidrocarburo perpendicular a las capas debido a que el espacio basal (*d* (003) – 2.53) obtenida en este trabajo es 3.29- 3.69Å. Solo se registra un pequeño incremento y puede ser debido a la presencia de agua, que modifica lógicamente el espaciado basal de los sólidos, pero impide,

en cualquier caso, una orientación normal. Podemos concluir que la orientación de la TSA debe ser paralela a las capas.

La importancia de esta técnica de síntesis es que la modificación química de estos materiales puede ser quizás la introducción de grupos funcionales con aplicación en gran campo de la química, debido a que la intercalación les confiere cierta estabilidad, para ser utilizados ya sea como adsorbentes o con otras aplicaciones. En caso de TSA le confiere propiedades acidas que pueden ser aplicadas de forma selectiva en las reacciones de interés catalítico, debido a que TSA genera mayor acidez.

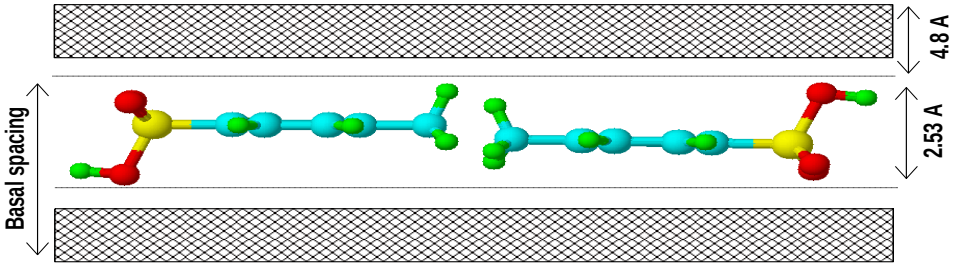


Figura 3. *Orientación probable de los aniones TSA entre las capas de hidróxido de Mg-Al*

Absorción FT-*IR. En* la figura 4 se presenta el espectro de absorción IR de la TSA se caracteriza por una región de absorciones fuertes entre 400 y 1200 cm^{-1} y, una región de absorción es más pequeños entre1200 y 1800 cm^{-1} y un último de muy pequeñas absorciones entre 2600 y 3200cm^{-1},las principales bandas son a 491 cm^{-1} (δCH), 548c m^{-1}debido a (δSO_3-), 562 cm^{-1}debido a (δC_Cring), 672cm^{-1}debido a (δ_{SO3^-}), 813cm^{-1}(γCH),1000 cm^{-1}debido (νSO_3-), 1031 y 1096 cm^{-1} (νCCring) y 1123 cm^{-1} debido a grupos (SO_3-).

La segunda región se compone principalmente de las de formaciones de grupos de CH y CH_3 con una bandas a 1380 cm^{-1}debido a la δCH del anillo, 1405, 1454 y1497cm^{-1}, son debidas a los modos de deformación de grupos CH_3, y a 1596 cm^{-1}debido a una vibración de estiramiento del anillo del enlace C-C.A mayores números de onda están localizadas las bandas debido a la tensión de grupo C-H en 2932, 2962 y 2989cm^{-1} aproximadamente. Una banda grande entre 2500 y 3200 cm^{-1}es probablemente debida a los enlaces OH de ácido hidratado. Esta banda se correlaciona con la banda de deformación que aparece cerca de1647cm^{-1}.

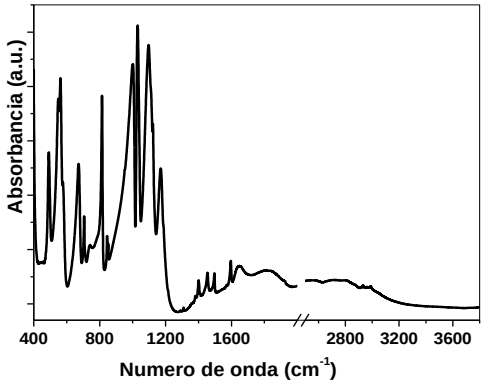


Figura 4. *Espectro de absorción FTIR de TSA a temperatura ambiente.*

En la figura 5 y 6 se pueden ver los espectros de IR de las muestras de LDH a temperatura ambiente y calcinada a 400º C, respectivamente. A temperatura ambiente (Fig.5) los cuatro espectros son

similares con absorciones debidas principalmente al TSA abajo número de onda entre 500 a 1400 cm^{-1}.

En esta región podemos observar bandas simétricas y asimétricasdelgrupo-SO_3se desplazan a 1011 y 1172 cm^{-1}, respectivamente. Este cambio debe ser el resultado de la interacción entre la molécula de TSA y la superficie de LDH.

A mayor número de onda se observan las absorciones debidas al estiramiento del grupo C-H (2990 cm^{-1}) y estiramiento del grupo OH (3445 cm^{-1}). En1375 cm^{-1}se puede observar un pico fuerte debido al modo de flexión simétrica del grupo CH_3 del tolueno.

Se puede observar que la intensidad aumenta cuando aumenta la concentración de TSA. La presencia de una unión electrostática entre el grupo sulfonato y la superficie interior de la LDH puede estar implicado por la posición de la banda S = O (estiramiento de vibración asimétrica y simétrica respectivamente).

Cualquier cambio en esta frecuencia sería la interacción de TSA con la superficie de la DHT. Las bandas que surgen de S-ciclo del benceno y vibraciones S-C vibraciones se encuentran a 1168 y 826 cm^{-1}, respectivamente.

El espectro infrarrojo del sistema Mg-Al tipo hidrotalcita con TSA como aniones en la intercapa muestra la presencia de una fuerte banda a 1142 cm^{-1} correspondiente a vibraciones del grupo S = O, lo cual es característico de aniones sulfato con una simetría Td (libre de iones).

Otras bandas a 1164, 1122, y 1062cm^{-1} son características de iones sulfato con una simetría C_{2v} (ligando bidentado). A 400°C, los espectros de la DHT con diferentes concentraciones de TSA (Figura 6) están fuertemente modificados, las muestras presentan una banda intensa centrada a 3400 cm^{-1} debido al hidroxilo y agua, debida a la vibración de estiramiento del grupo O-H.

Típicas vibraciones estiramiento y modos de flexión de grupos C-H y bandas del grupo-SO_3 se observaron en 2963, 2932 y 2842 cm^{-1}(para vibraciones de estiramiento del grupo C-H), a 1468cm^{-1}(C-H flexión), y a 1215cm^{-1}(C-H-torsión y -SO_3), también a 1062 y 826cm^{-1}se observa (-SO_3). A los 803 cm^{-1} se asigna a la flexión del grupo aromático, en2990cm^{-1} un pico de vibración de estiramiento debida a grupo C-H estiramiento correspondiente al anillo de benceno.

En la DHT con diferente proporción del TSA calcinado a 400°C, se indica en la figura 6. En 2890 cm^{-1} muestra un pico corresponde al estiramiento del grupo C=CH. Se observa también que a 2990cm^{-1} un pico correspondiente a SO_2-C-CH_3 en 1557 y1415 cm^{-1}, respectivamente también se observa el grupo SO_2-C-CH_3.La ruptura de la molécula de TSA con la calcinación presenta una banda intensa a 1142 cm^{-1} y representa el enlace S=O coordinado con la DHT se pueden ver también picos a 1606 a 1557 cm^{-1} correspondientes a vibración de estiramiento del grupo C-C del benceno.

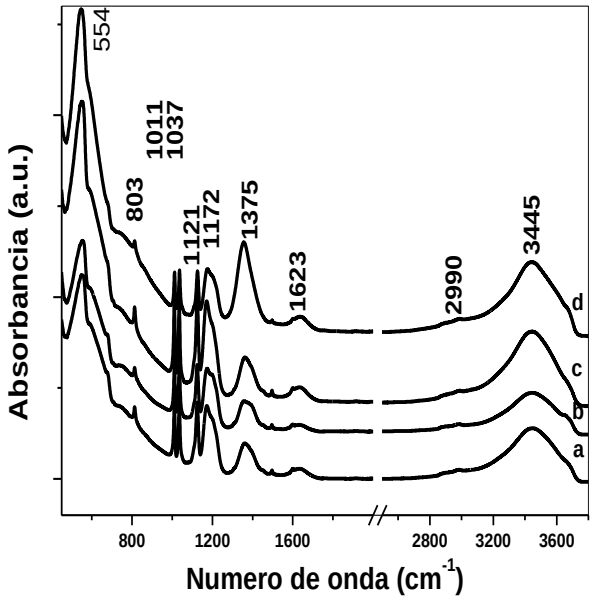


Figura 5. *Espectro FTIR de hidrotalcitas a temperatura ambiente de: a) HDTs-TSA30, b) HDTs-T SA50, c) HDTs-TSA70 y, d) HDTs-TSA100*

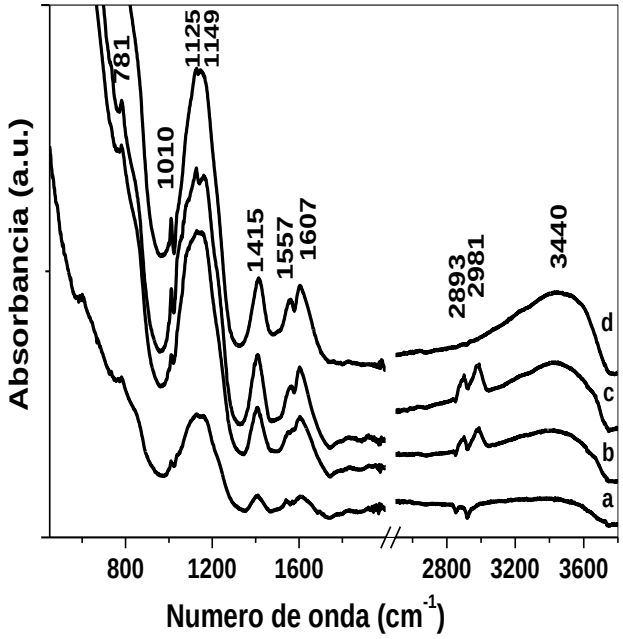


Figura 6. *Espectro FTIR de hidrotalcitasa 400 °C, a) HDTs-TSA30, b) HDTs-TSA50, c) HDTs-TSA70 y, d) HDTs-TSA100SA50, c) HDTs-TSA70 y, d) HDTs-TSA100*

Espectroscopia Raman

En la figura 7 se muestra el espectro Raman de TSA a temperatura ambiente y se caracteriza principalmente por dos regiones: la primera entre 600 y 1700 cm^{-1} y la segunda entre 2800 y 3200cm^{-1}. Las principales bandas de la primera región se encuentran en 637cm^{-1} (δSO_2), 802 y 818 cm^{-1}que se

deben a la vibración de estiramiento del enlace C-S del ácido (SO_3H) y en el ion (SO_3-), respectivamente. una ν_{cc} a 1014 cm^{-1}, y un estiramiento simétrico del grupo -SO_3- en 1045cm^{-1} y también dos vibraciones del ácido-SO_3 H en 1127 y 1190cm^{-1} respectivamente. Otra señales se observan en 1380, 1456 y 1601 cm^{-1}debido a δCH (anillo), como δ(CH_3) y estiramiento del anillo C-C, respectivamente. En la segunda región se observan las vibraciones de estiramiento clásicos de los grupos CH_3 en 2936, 2968 y 2991 cm^{-1}, y el estiramiento de grupo C-H del anillo en 3070 cm^{-1}. Podemos observar que ácido y el ácido ionizado coexisten en la muestra de la TSA e intercalada en dentro de la hidrotalcita.

En la figura 8 se presentan los espectros Raman de las muestras de la HDT variando el contenido de TSA a temperatura ambiente. Se observan las principales bandas antes mencionadas del TSA, pero hay que destacar que las bandas a 1045 y 1131 cm^{-1} se atribuyen también a las vibraciones del ion -SO_3 y del grupo acido -SO_3 H. Eso significa que las dos formas se observan también en los compuestos de TSA dentro de la DHT, pero con una concentración cada vez mayor, en función de la mayor concentración de TSA que se indica por el aumento de la intensidad de la banda a 1131 cm^{-1} con respecto a la1045 cm^{-1}. Finalmente cuando se comparan los espectros de DHT-TS A50 a temperatura ambiente y 400 ºC (Figura 9) que se observa que a 200-1600 y 2000-4000cm^{-1}, respectivamente, las bandas correspondientes a TSA, indican que, TSA es estable en el material DHTs a temperatura ambiente y 400º C.

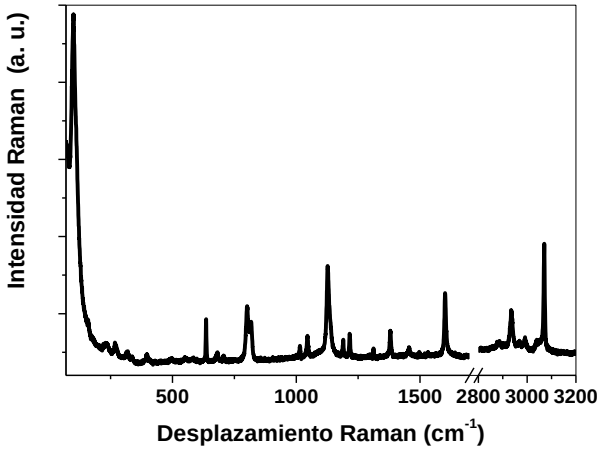


Figura 7. *Espectro Raman de TSA a temperatura ambiente*

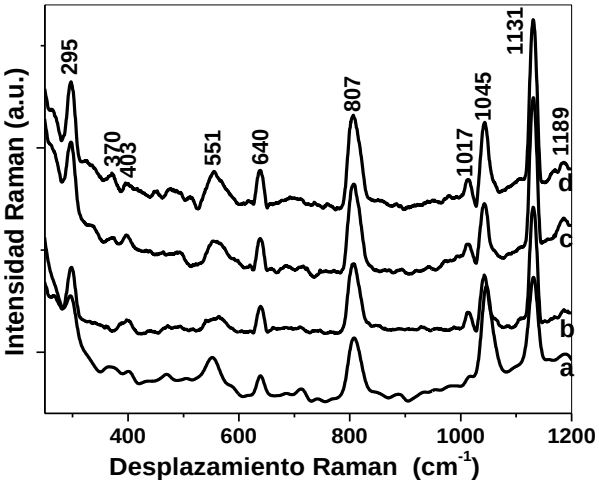


Figura 8. *Espectros Raman de a) LDH-TSA30, b) LDH-TSA50, c) LDH-TSA70, d) LDH-TSA100*

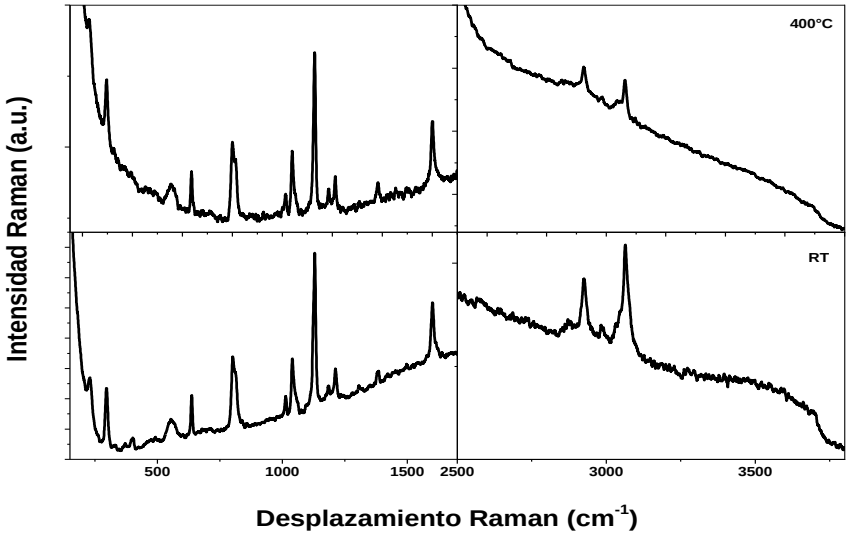


Figura 9. *Espectros de Raman a baja y la temperatura 400 °C para HDT-TSA50*

^{13}C-RMN en estado sólido. ***Del*** mismo modo, por ^{13}C-RMN en estado sólido, los efectos de dicha interacción se observan en los espectros RMN^{13}C (figura 10a).Los picos de resonancia observadas a 113.9 y 143.75 ppm son atribuidos a los átomos de carbono C_1 (CH_2) y C_5 (C-SO_3), respectivamente. Los carbonos aromáticos en la posición orto-o meta-posición del grupo SO_3, C_3 y C_4, se agrupan en un pico ancho centrado a 125.79 y el carbono en posición para con C_4 a 129.162 ppm, respectivamente. Por último, el C_2 se asocia con el pico situado en 1143.21 ppm. La adsorción induce un cambio en los átomos de carbonoC_1, C_2 y C_5, lo que corresponde a un efecto de blindaje.

Esto es consistente con una interacción electrostática de la función de $SO_{3\ con}$ la superficie de la DHT. La adsorción de la TSA induce un campo de desplazamiento para el átomo de carbono C_5 y C_2, las últimas contribuciones como un hombro. Como, esto es antes y después de la intercalación de para-toluensulfónico en la HDT y subrayado por las mediciones de adsorción, es posible decir que existe una interacción con la superficie de la HDT. Esta interacción se puede ver sobre todo por el desplazamiento del carbono C1.

En la figura 10b cuando la HDT s-TSA se calcinó a 400°C, muestra la estructura colapsada y presenta únicamente la señal a 127 ppm correspondientes a la posición de C_3, como en el caso de la Figura 10a *del* componente orgánico, que en este caso es el TSA. En la Figura 10b se muestra un rango de150-100 ppm correspondiente a carbonos de los alquenos y de los aromáticos. Estas mismas observaciones fueros observadas por espectroscopia FTIR y Raman debido a que en ellas se observó que los grupos radicales están cerca del grupo sulfato.

Así que, por lo tanto, proponemos que las estructuras colapsadas muestran al grupo sulfato en la estructura del TSA, debido quizás a que la descomposición de la porción orgánica de tales materiales se produjo por una combustión parcial, que a su vez resulta en especies reducidas, tales como aniones de carbono y de sulfuro. Hay dos patrones observados de descomposición, una para los tensioactivos sulfatados y otro para los tensioactivos sulfonados.

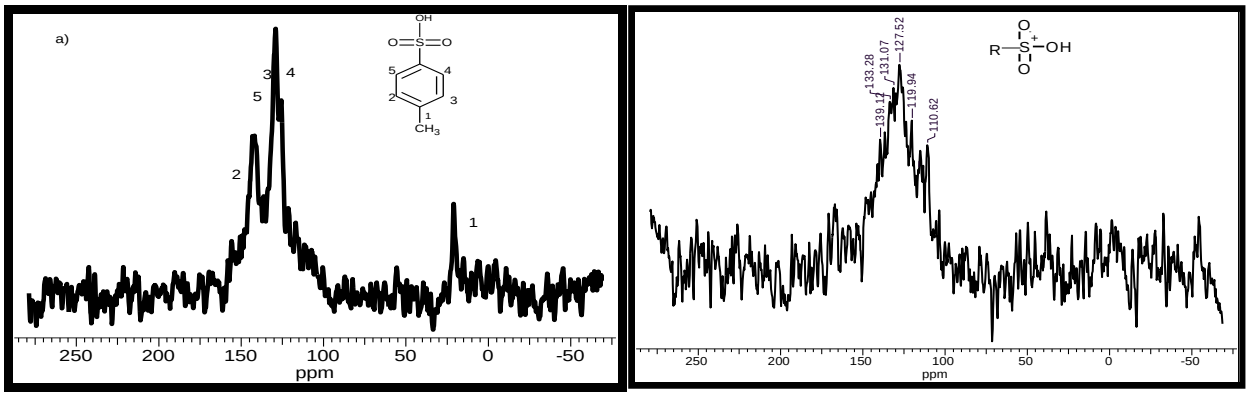


Figura 10 .^{13}*Cespectro de RMN de HDT s-TSA100 a) temperatura ambiente b)* ***a*** *400 °C*

Adsorción UV-vis

La espectroscopia UV-Vis (figura 11a, a temperatura ambiente), muestra una señal de la interacción del TSA con la HDT_S estas señales de transiciones electrónica están observadas a 306, 212, 262 nm y, se corresponden a varios estados excitados de baja energía en los cuales no observa cambio notables pero si una disminución de la intensidad cuando disminuye la concentración de TSA.

El benceno se adsorbe a una intensidad de 202 nm y otras adsorciones débiles son observadas en el intervalo de 230-270 nm también para el benceno. En muchos reportes el benceno se observa a 260 nm, sin embargo la señal en este trabajo es alterada por la interacción de los grupos sulfonicos y el grupos metil sustituyentes de los grupos del anillo aromático con la interacción de la DHTs. Las transiciones a 212 nm son debidas a grupos S = O ya la banda un 306 nm corresponde de a la interacción de los grupos sufonicos con HDT.

La Figura 11b del espectro de UV- Vis muestra la interacción TSA con HDT a diferentes concentraciones y calcinados a 400°C. Nuevamente se muestra el colapso del ácido para Toluen-sulfónico, la cual también observada por RMN ^{13}C y espectroscopia FITR. Por UV-Vis están presentes señales a 273,279 y 339 nm, respectivamente, y corresponde a las transiciones n→ π*de grupos conjugados C=C del benceno. La señal a 339 nm corresponde de nuevo un transiciones electrónicas de S=O, se observa también que la interacción de la superficie de HDT con el TSA se colapsa pero solo parcialmente como se dijo anteriormente.

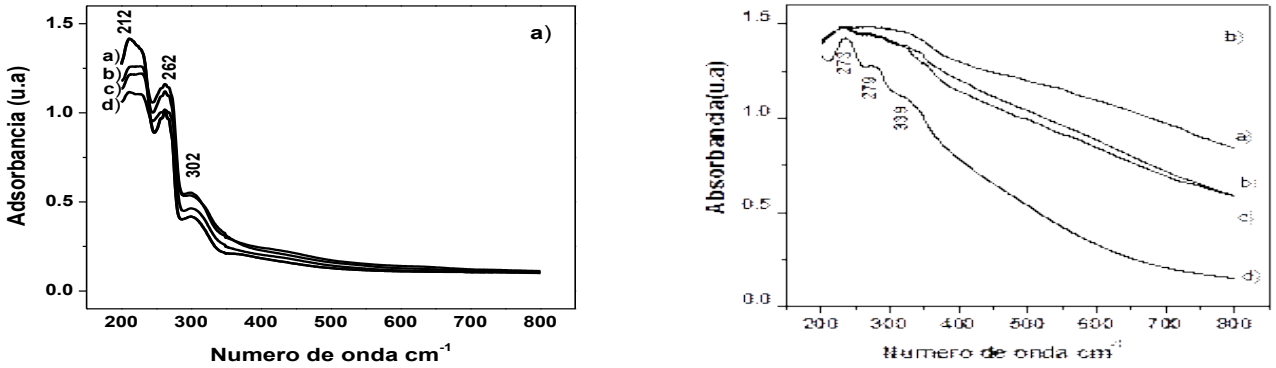


Figura 11. *Espectro de absorbancia a temperatura ambiente de a) HDT s-TSA30,b) HDT s-TSA50*.

CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados observados, se puede concluir que la interacción entre las cadenas hidrofóbicas de TSA es una característica muy importante para su intercalación en LDHs, no sólo debido a su agregación en micelas, sino también debido a su tendencia de auto-organización en el dominio intercalar maximizar sus interacciones. En particular, la fase orgánica se desea se puede derivar de las especies intercaladas en el espacio interlaminar. La TSA intercalado, presentan una distancia basal que oscila entre 8 y 8,5 A, el aumento de la distancia entre capas por las intercalaciones puede explicarse en términos de la disposición de las moléculas de TSA en la capa intermedia. Por UV, Raman y espectroscopía FTIR mostraron excelentes absorciones capacidad en el espacio entre capas e interacción con la capa intermedia. El modelo explica la forma paralela en la que se coordina el TSA dentro de la capa intermedia de la hidrotalcita. DRX obtuvo la fase hidrotalcita en todas las composiciones y con el aumento de la temperatura la descomposición de la fase en los diferentes oxido.

REFERENCIAS

B.F. Sels, D.E. De Vos, P.A. Jacobs. (2001), Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions.Catal. Rev. Sci. Eng. 43 443.

Climent M.J., A. Corma, S. Iborra, K. Epping, and A. Velty, 2004. Increasing the basicity and catalytic activity of hydrotalcites by different synthesis procedures. J. Catal. 225,316- 326.

J.M. Alía, H.G.M. Edwards, B.M. Kiernan (2004). Raman spectroscopy of benzenesulfonic and 4-toluenesulfonic acids dissolved in dimethylsulfoxide.Spectrochim. Acta a 60 1533.

J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D.G. Evans, X. Duan.(2004). Contribution of sodium dodecyl sulfate and sodium lauric acid in the one-pot synthesis of intercalated ZnAl-layered double hydroxides. Mat. Chem. Phys. 85 207.

K. Zou, H. Zhang, X. Duan, (2007). Studies on the formation of 5-aminosalicylate ratios and synthesis routes. Chem. Engin. Sci. 62 2022.

L. Vieille, M. Moujahid, C. Taviot-Guého, J. Cellier, J.P. Besse, F. Leroux. (2004). The attention is paid to the impact of the LDH nature (MxAl/CO32−, M=Mg .... Fabrice J. Phys. Chem. Solids 65 385

Moujahid M., J. Inacio, J.P. Besse, F. Leroux, 2003. Adsorption of styrene sulfonate vs. polystyrene sulfonate on layered double hydroxides. Micropor and Mesopor Mat. 57, 37

Ren L., J. He, S. Zhang, D.G. Evans, X. Duan, 2002. Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions. J. Mol. Catal. B: Enzym. 18, 3-11.-46

Ristova M., L. Pejov, M. Žugic, B. Soptrajanov, 1999. Experimental IR, Raman and Ab initio molecular orbital study of the 4-methylbenzenesulfonate anion. J. Mol. Struct. 482- 483, 647- 651

R. Trujillano, M.J. Holgado, F. Pigazo, V. Rives.(2006) surfactants with different alkyl chains in the interlayerPhysica B 373 267-273.

San Román M.S., M.J. Holgado, C. Jaubertie, V. Rives, 2008, Synthesis, characterization and delamination behaviour of lactate-intercalated Mg,Al-hydrotalcite-like compounds. Solid State Sci. 10, 1333- 1341

Vaccari A. (1998). Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. Catal. Today41, 53-71.

V. Rives, (2002).Characterization of layered double hydroxides and their decomposition products Mat. Chem. Phys. ***75*** *19.*

Xu Z.P., R.Xu, H.C. Zeng, 2001. Sulfate-Functionalized Carbon/Metal-Oxide Nanocomposites from Hydrotalcite-like Compounds. Nano letters. ***12,*** *703-706.*

X. Hou, D.L. Bish, S.L. Wang C.T. Johnston, R,J. Kikpatrick, Thermal ... XANES analysis of phosphate distribution between ferrihydrite and boehmite in mixed mineral systems. (2003) Am. Mineral. ***88*** *167.*

Zalewki D.J., S. Alerasool, P.K. Doolin, 1999. Characterization of catalytically active sulfated zirconia. Catal. Today 53, 419- 432.

Estudio de electrocatalizadores core-shell Au-Pd heteroestructurados para celdas de combustible tipo membrana de intercambio protónico

Romero Hernández Adrián [1], Manríquez Ramírez María Elena[2], Arce Estrada Elsa Miriam[1]
Ezeta Mejía Araceli[3], Camacho García Francisco[1*]

[1]Depto. De Ingeniería en Metalurgia y Materiales, ESIQIE-IPN, México, D.F.

[2]Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica y Materiales, ESIQIE-IPN, México, D.F.

[3]Depto. De Materiales, UAM-Azcapotzalco, México, D.F.

*mmanriquez@ipn.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC) se llevaron a cabo dos reacciones electroquímicas, una es la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que presenta una cinética lenta, y por lo tanto tiene un impacto negativo en la eficiencia, el rendimiento y la estabilidad en la PEMFC. Sin embargo, la cinética de la ORR, fue mejorada al utilizar los materiales adecuados para reducir el sobre potencial y aumentar la actividad electroquímica. Los estudios recientes se han centrado en el uso de nanopartículas Core-Shell con diferentes morfologías para formar electrocatalizadores, sin embargo para su uso en la ORR en medio ácido no se ha establecido el impacto en la eficiencia, rendimiento y estabilidad de una PEMFC. En este trabajo se propone sintetizar heteroestructuras Core-Shell Au-Pd (octaédrica, cuboctaédrica y cubica cóncava) así como realizar sus caracterización y evaluación como electrocatalizadores soportados sobre Carbón Vulcan para su uso en una PEMFC.

Palabras Clave: PEMFC, ORR, Core-Shell, electrocatálisis.

ABSTRACT

In a fuel cell proton exchange membrane (PEMFC) are carried out two electrochemical reactions, one is the oxygen reduction reaction (ORR) having slow kinetics, and therefore has a negative impact on efficiency, performance and stability in the PEMFC. However, the kinetics of the ORR, can be improved by using suitable materials to reduce the over potential and increasing electrochemical activity. Recent studies have focused on the use of core-shell nanoparticles with different morphologies to form electrocatalysts, however for ORR use in acid medium has not been established the impact on efficiency, performance and stability of a PEMFC. This paper aims to synthesize heterostructures Core-Shell Au-Pd (octahedral, cubic-octahedral and concave cubes) as well as perform their characterization and evaluation as electrocatalysts supported on carbon Vulcan in a PEMFC.

Key words: PEMFC, ORR, Core-Shell, electrocatalyst.

INTRODUCCIÓN

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que continuamente y directamente convierte la energía química de un combustible y un oxidante a energía eléctrica. Las celdas de combustible se clasifican de acuerdo al electrolito empleado, por ejemplo la Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (PEMFC) ha superado rápidamente a las demás debido al gran avance científico que se ha realizado en los últimos años para mejorar esta tecnología. Las características de las PEMFC permiten su uso en sistemas a gran escala, en el transporte y en aplicaciones portátiles y estacionarias. El electrolito es semisólido a base de polímero con cadenas laterales que poseen grupos ácidos, como la membrana de Nafion que ha demostrado un alto rendimiento y durabilidad. Hasta el momento varias innovaciones clave se han desarrollado, tales como la baja carga de catalizador de platino, nuevas membranas o nuevos materiales hacen que la implementación de sistemas PEMFC sea más o menos realista.

Los materiales electrocatalíticos para la ORR utilizan platino pero debido a su costo y problemas por disminución de sitios activos en la reacción, se ha limitado el pleno desarrollo de las PEMFC. Por lo tanto se han desarrollado aleaciones o materiales bimetálicos de metales nobles para acelerar la cinética de la ORR (Raghuveer et al. 2005). En un estudio se sintetizaron hidrotérmicamente nanopartículas Pd-Pt con estructuras heterogéneas demostrando que las nanopartículas con forma de tetrápodo mejoran la actividad catalítica y la estabilidad de Pd-Pt hacia la ORR, debido a que proporciona superficies escalonadas (por ejemplo, el plano 411) para el crecimiento de Pt evitando así la coalescencia del material (Nguyen et al., 2014). Además se han hecho estudios de nanopartículas tipo core-shell de metales nobles para su uso en la ORR obteniéndose resultados favorables (Wang et al., 2008; Hsu et al., 2012).

Shim y col. desarrollaron un material tipo Core-Shell con forma esférica para comprobar su impacto en la ORR, y encontraron que fue más eficiente la estructura Core-Shell donde el Au es el núcleo y el paladio la coraza (Shim, 2011). En este trabajo se sintetizaron heteroestructuras Core-Shell, Au-Pd, octaédrica, cuboctaédrica y cúbica-cóncava. La morfología y el tamaño de partícula fueron caracterizados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución. La actividad electrocatalítica para la ORR fue evaluada por mediciones electroquímicas soportando los electrocatalizadores en carbón Vulcan.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis de nanopartículas Core-Shell Au-Pd heteroestructuradas

La síntesis se llevó a cabo en solución conteniendo nanopartículas de oro octaédricas que se utilizan como núcleos para la formación del Core-Shell con un control de la forma. Las nanopartículas de oro se sintetizaron siguiendo su crecimiento de una solución patrón de nanopartículas de oro en presencia de yoduro y usando como precursor el H_2AuCl_4 (Yang *et al*., 2011). Para el crecimiento de la coraza de Pd sobre las nanopartículas de oro octaédricas se añadió una mezcla acuosa del tensoactivo CTAB. Para el control de la forma del Core-Shell se varió la concentración de nanopartículas de Au octaédricas. La solución se agitó durante 15 min para la formación completa de especies complejas $[CTA]_2[PdBr_4]$ antes de la adición de ácido ascórbico para reducir el paladio. La reacción se llevó a cabo durante 12 h a una temperatura de 35 °C con agitación. Después de sintetizar las NPs Core-Shell, se centrifugaron a 3000 RPM por 30 minutos y posteriormente se decantó el solvente orgánico. Después se realizaron lavados con agua des ionizada para eliminar totalmente los residuos.

Caracterización Morfológica

Las nanopartículas se caracterizaron como microscopia electrónica de barrido MEB, EDS, MEB, Raman y DRX.

Difracción de rayos - X

Se utilizó un difractómetro de rayos X Siemens D5005 para obtener los patrones de rayos X en polvo. La radiación Cu-$K\alpha_1$ (1,5406 Å) fue seleccionado utilizando un cristal de grafito. Los difractogramas se realizaron a un paso de 0,02 ° s^{-1}.

Se realizaron Medidas de espectroscopia Raman a temperatura ambiente en un computarizado Spex 1403 doble monocromador con 1 cm^{-1} resolución en combinación con la línea de 514.5 nm de un láser de argón (Lexel Lasers) a un nivel de potencia de 40mW a la cabeza láser. Espectros Raman fueron tomadas directamente de las muestras en polvo en la geometría retrodispersión.

El análisis de Microscopía Electrónica y de Barrido (SEM) y EDS se llevó a cabo en un Microscopio Quanta 3D FEG, Marca FEI. Para llevar a cabo esta técnica de caracterización las aleaciones fueron depositadas sobre botones que fueron sopleteados con aire comprimido a fin de eliminar partículas de polvo sueltas, y debido a que los elementos constituyentes de las aleaciones son metálicos no se necesitó de algún tratamiento previo.

Caracterización Electroquímica

Sistema Electroquímico

Todas las mediciones electroquímicas se realizaron a una velocidad de barrido de 50 mV/s a temperatura ambiente en una celda de tres electrodos estándar, en el que se utiliza un alambre de Pt como contraelectrodo, Ag/AgCl como electrodo de referencia y un electrodo de carbón vítreo donde se depositó el electrocatalizador en forma de tinta se utilizó como electrodo de trabajo. Las mediciones electroquímicas para la ORR se realizaron en 0.5 M de una solución de H_2SO_4.

Preparación de Electrodos

Para realizar el soporte de las NPs sobre Carbón Vulcan se preparan tintas con una relación 1:0.4 de electrocatalizador-soporte. Se utilizó Nafión como aglomerante y etanol como solvente. Por último la tinta se sometió a un baño ultrasónico durante 15 minutos para posteriormente depositarlas sobre un electrodo de carbón vítreo con un diámetro de 5 mm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se realizó el estudio de Espectroscopia Raman para las nanopartículas Core−Shell de Au-Pd soportadas sobre nanotubos de carbono en la Figura 1. Las nanopartículas Au-Pd no se observan debido a que se encuentran en estado metálico, por lo que solo se observan señales correspondientes a los nanotubos de carbono, se puede ver a 1300 cm^{-1} la banda D y la banda G a 1600 cm^{-1}, respectivamente, una vibración más se observa a 2650 cm^{-1} característica de algunos alótropos de carbono, y se muestra de menor intensidad debido a que se conoce como sobre tono de segundo orden de los nanotubos de carbono. La única diferencia en los espectros de Raman es la intensidad de las vibraciones. Una información importante obtenida con esta técnica es que no se muestran señales de vibración M-O que aparecen alrededor de 500 cm^{-1}, lo cual sugiere entonces la existencia de especies en estado metálico, mostrando así la estabilidad de las partículas.

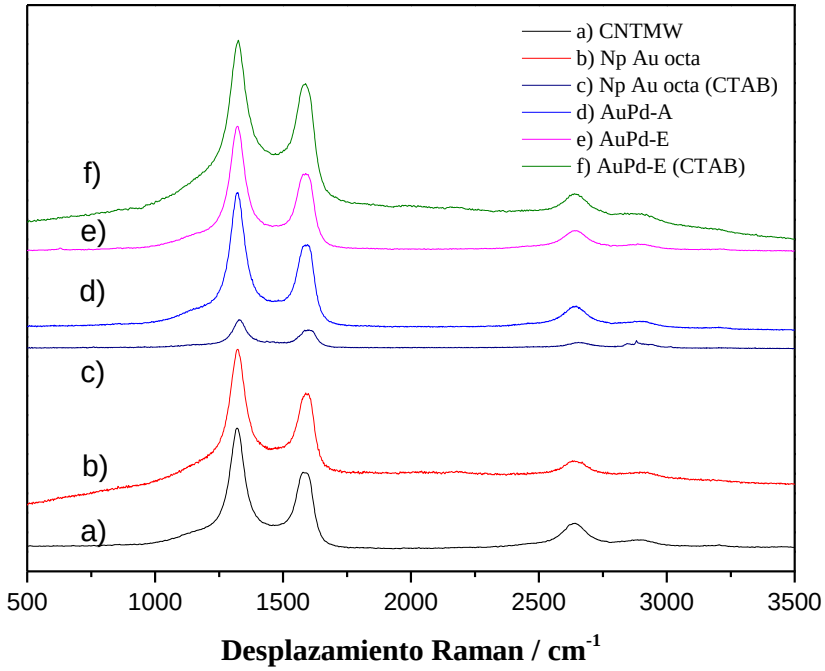


Figura 1. *Espectro Raman de nanopartículas soportadas sobre nanotubos de carbono multipared a) Nanotubos de carbono multipared, b) Nanopartículas de Au octaédricas, c) Nanopartículas de Au octaédricas preparadas a partir del surfactante CTAB, d) Nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas, e) Nanopartículas de Au-Pd cúbicas, f) Nanopartículas de Au-Pd cúbicas preparadas a partir del Surfactante CTAB*

La figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos-X de las nanopartículas core-shell de Au-Pd. Se puede observar que en las muestras de Au (5 nm), NP Au y Au-Pd-A (Figura 2a, 2b y 2c) presentan mayoritariamente nanopartículas de Au con un tamaño aproximado de 5 nm. Evidentemente la figura 2a y 2b contiene solamente nanopartículas de Au. Mientras que la muestra Au-Pd-A (Figura 2c) presenta planos mayoritariamente de Au, solo un pequeño pico de Pd se observa a 39.8º del plano (111). Los planos observados son: a 38° el plano (111), a 44° el plano (200) a 77° (311) y a 82° el plano (222), respectivamente del Au en su fase FCC. No se observan otras fases, la diferencia solo es la intensidad de los picos. En la figura 2d y 2e se presenta planos de las nanopartículas de Pd a 39.8° el plano (111) a 46.4° el plano (200) a 68.3° el plano (220) a 82° el plano (222), respectivamente. Las partículas de Au no son observadas en estas muestras debido a que en la superficie están las partículas de Pd.

En la muestra AuPd-Ez (Figura 2e) presenta un pequeño pico a 38 asociado al Pd (111) y del oro, sin embargo no ser observan otros picos. Según reportes bibliográficos los picos mostrado de Au y Pd corresponden a nano partículas de forma octaédrica (Yang et al., 2011).

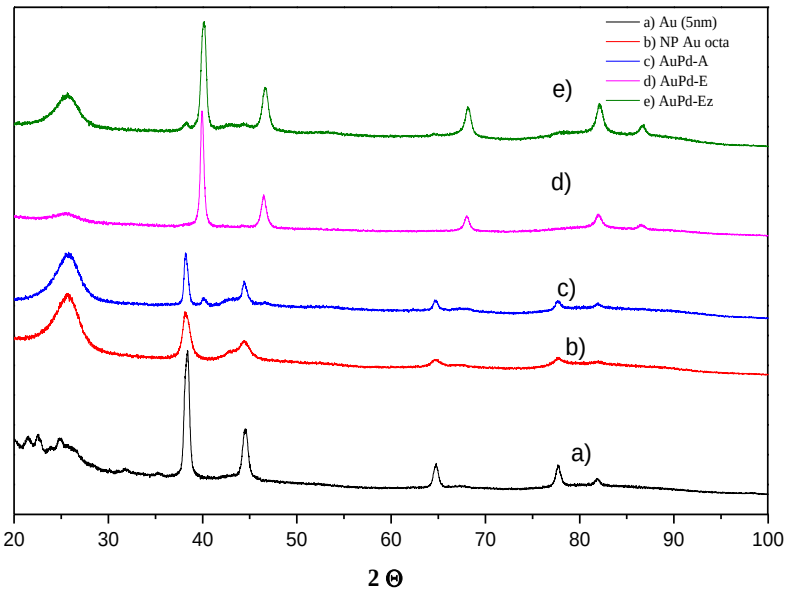
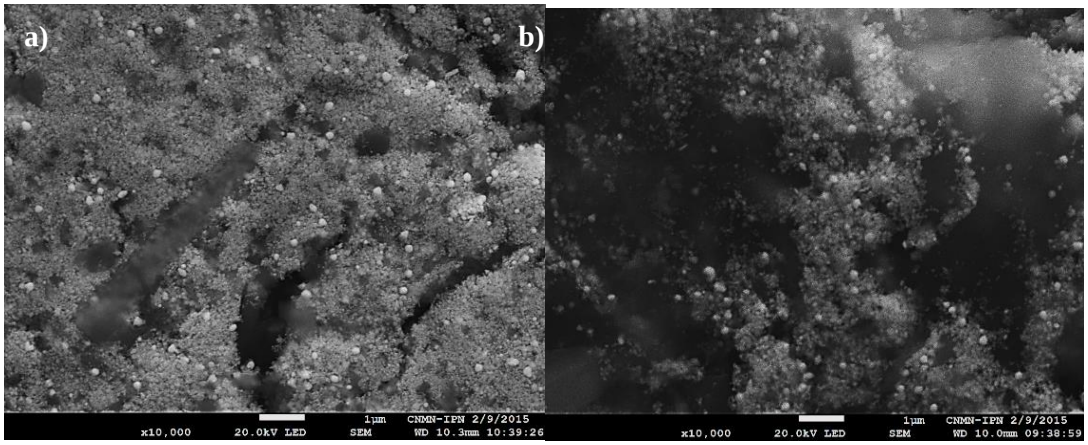


***Figura 2**. Patrón de difracción de rayos-X de nanopartículas soportadas sobre nanotubos de carbono multipared, a) Nanopartículas de Au de 5 nm, b) Nanopartículas de Au octaédricas, c) Nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas, d) Nanopartículas de Au-Pd cuboctaédricas, e) Nanopartículas de Au-Pd cúbicas*

A través de un análisis por Microscopia Electrónica de Barrido se puede observar en la figura 3 que existe una uniformidad en el tamaño de partícula de aproximadamente 50 nm de las nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas figura 3a, cuboctaédricas figura 3b y cúbicas figura 3c. Además, en la figura 3d aparece el análisis EDS que cualifica los elementos que conforman las nanopartículas presentando un aumento en la señal de paladio debido a que conforma la coraza de las nanopartículas, mientras que la señal de oro se ve reducida al formar parte del núcleo. En la figura 4 se muestran las micrografías a mayores amplificaciones que permiten confirmar la presencia de nanopartículas de Au-Pd con la forma octaédrica y además se puede apreciar claramente que el núcleo es el Au y a su alrededor se encuentra el Pd formando así las nanopartículas Core-Shell.



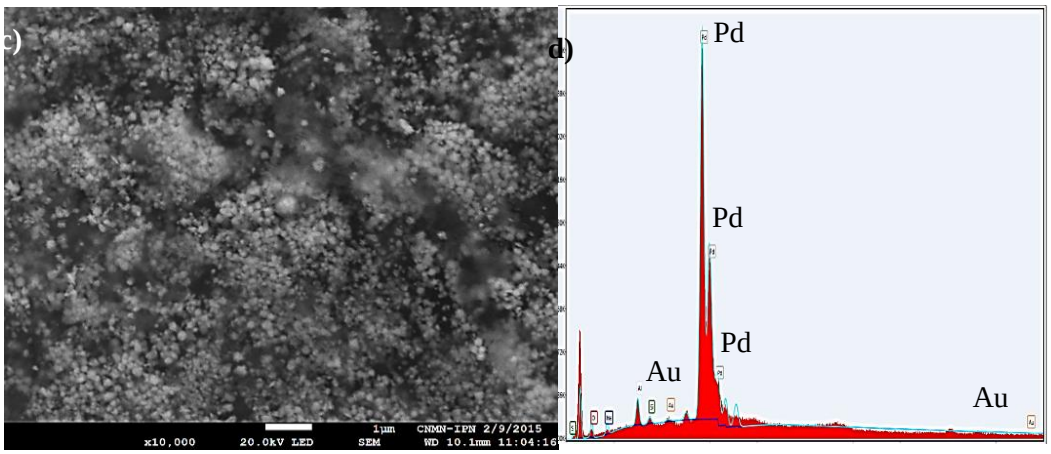


***Figura 3**. Micrografías y análisis EDS de Nanopartículas Core-Shell Au-Pd a) octaédricas, b) cuboctaédricas, c) cubicas, d) Análisis EDS de nanopartículas Au-Pd cubicas*

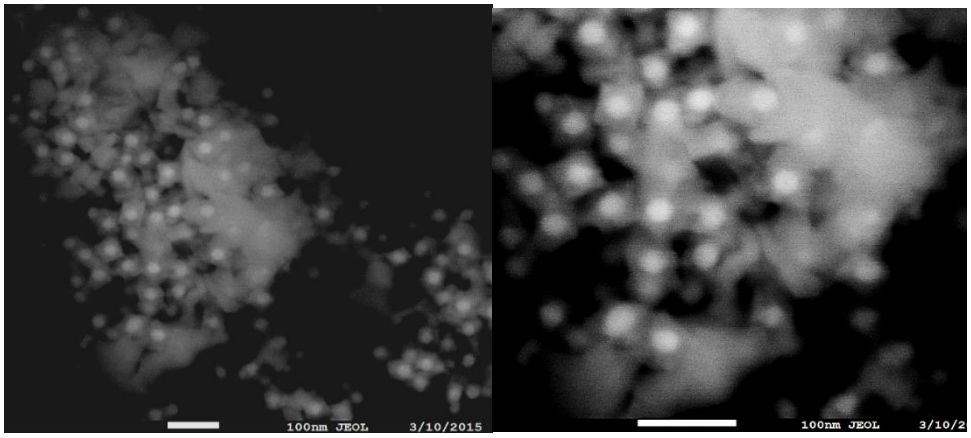


***Figura 4**. Micrografías Nanopartículas Core-Shell Au-Pd octaédricas con tamaño de coraza del Pd de 40-50 nm y de núcleo del Au de 20 nm*

En la figura 5 se muestran los voltamperogramas correspondientes a las nanopartículas Au-Pd octaédricas, cuboctaédricas y cúbicas soportadas en carbón Vulcan. Para esta prueba se burbujeó nitrógeno en una solución de H_2SO_4 0.5 M durante 10 min. Los voltamperogramas fueron obtenidos a una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs^{-1} durante 10 ciclos. En la figura 5 se presenta el último ciclo para cada sistema probado. Se puede apreciar que al aumentar la zona de reducción de las especies se pueden comparar cada sistema entre sí, encontrándose una buena respuesta en corriente para el sistema Au-Pd octaédrico y cuboctaédrico pero para Au-Pd cúbico presenta una menor actividad.

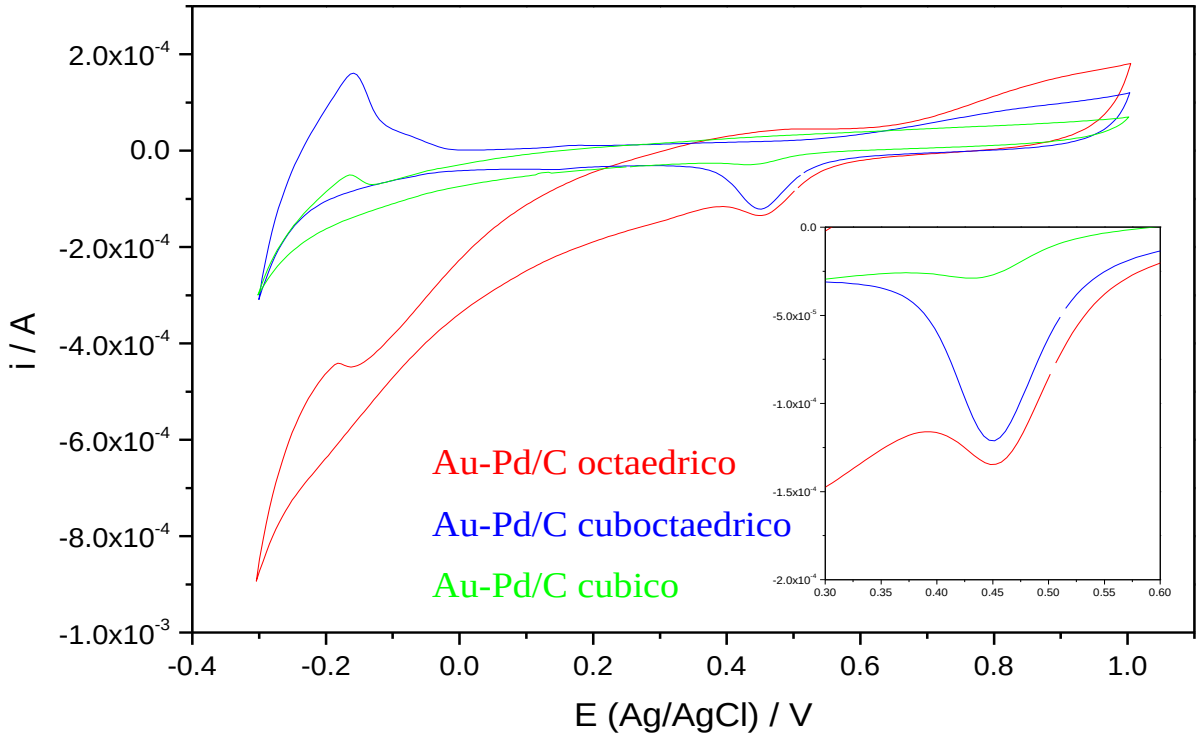


***Figura 5**. Voltamperogramas de Au-Pd/C para nanopartículas octaédrica, cuboctaédricas y cúbicas en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 a una velocidad de 50 mV/s*

Una vez activada la superficie del electrodo se realizó la evaluación de su actividad electrocatalítica en la ORR. Esta actividad fue evaluada en una solución de H_2SO_4 0.5M a la cual se le burbujeo oxígeno durante 30 minutos. El electrodo de trabajo fue acoplado a la flecha de un Electrodo de Disco Rotatorio, RDE. con un potencial a circuito abierto OCP estable, se comenzó con el barrido de potencial a una velocidad de 5 mVs^{-1} a temperatura ambiente y diferentes velocidades de rotación, 100, 200, 400, 600, 900 y 1600 rpm. En la Figura 6 se muestran las curvas de corriente *vs* potencial para la ORR obtenidas para el electrodo de Au-Pd/C octaédrico (Figura 6a), Au-Pd/C cuboctaédrico (Figura 6b), Au-Pd/C cúbico (Figura 6c). En la Figura 6a se aprecia solo las zonas de control por transferencia de masa entre 0.82 y 0.65 V seguido por un control mixto entre 0.65 a 0.097 V. Para el sistema Au-Pd/C cuboctaédrico (Figura 6b) se aprecia la zona de transferencia de masa igual que el sistema anterior entre 0.82 y 0.65 V, la zona de control mixto de 0.65 a 0.43 V y finalmente la zona de control por difusión desde 0.43 V a 0.097 V. Por ultimo para el sistema Au-Pd/C cubico (Figura 6c), se define claramente la zona de transferencia de masa desde 0.82 hasta 0.56 V y luego se define un control mixto entre 0.56 y 0.35 V para luego presentar la zona por control por difusión de 0.35 a 0.097 V aunque en este sistema se define mejor que para el sistema de nanopartículas octaédricas, sin embargo no es tan definido como el que presenta el sistema de Au-Pd/C cuboctaédrico.

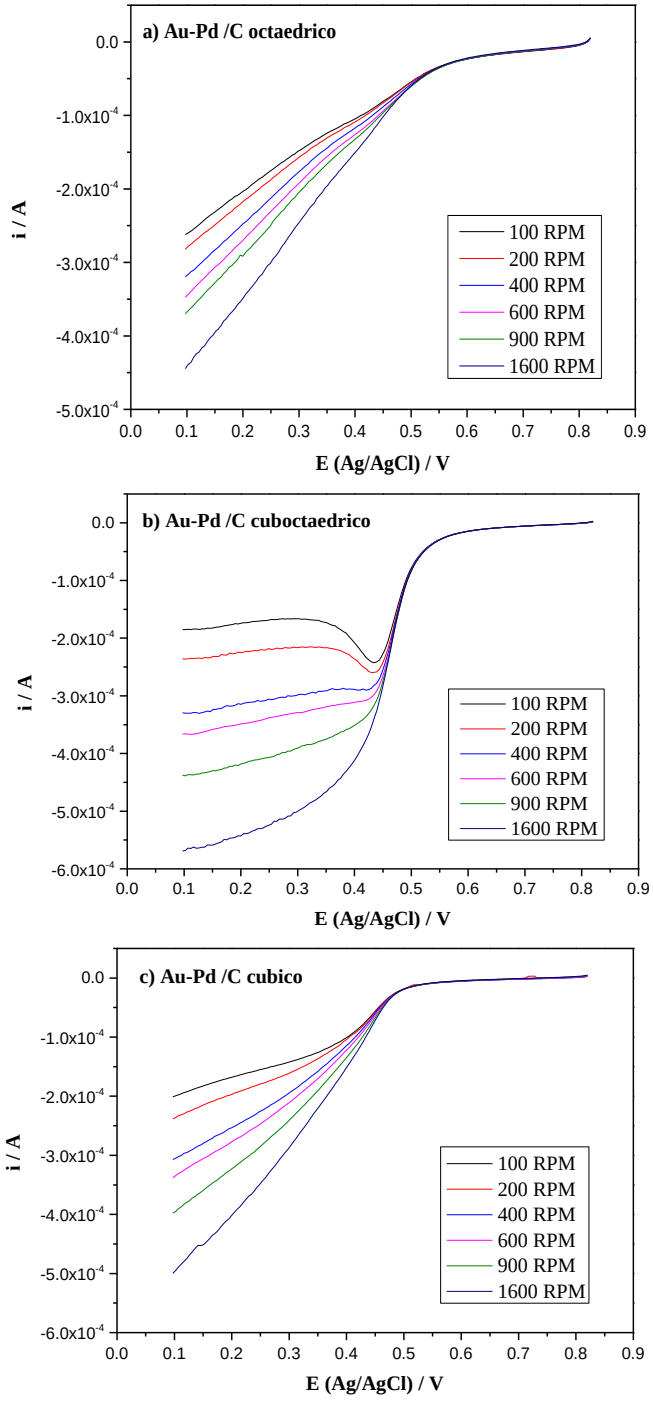


Figura 6. *Voltamperogramas de sistemas Au-Pd/C a diferentes RPM a) Au-Pd/C octaédrico, b) Au-Pd/C cuboctaédrico y c) Au-Pd/C cúbico en una solución de 0.5 M de H_2SO_4 a v = 5 mV/s*

CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron nanopartículas Core-Shell Au-Pd cuyo núcleo está constituido por Au y la coraza por Pd, con un tamaño de partícula que varía entre 40 y 50 nm, mientras que el núcleo de Au de Au-Pd octaédricas es de aproximadamente 20 nm. Se logró identificar los planos característicos para cada forma del Core-Shell. Mediante la caracterización electroquímica se obtuvieron voltamperogramas que muestran que las nanopartículas cuboctaédricas presentan una mejor actividad que las octaédricas siendo la menor la forma cubica. Sin embargo, al realizar la ORR se confirma que nuevamente las nanopartículas cuboctaédricas tienen un control difusional bien definido en un intervalo de potencial entre 0.43 V a 0.097 V. Mientras que las nanopartículas octaédricas si presentan una zona por difusión pero no es muy clara. Y por último las nanopartículas cubicas muestran solo un control mixto. De acuerdo a estos resultados se concluye que si existe un impacto al modificar la forma de las nanopartículas sobre la actividad electrocatalítica de la ORR, por lo que es necesario continuar realizando pruebas para estudiar más afondo la cinética que ocurre en la reacción y definir así los mejores electrocatalizadores para su uso en una PEMFC probándola en una estación de prueba de celdas de combustible.

REFERENCIAS

Fu G., Liu Z., Chen Y., Lin J., Tang Y., Lu T (2014). Synthesis and electrocatalytic activity of Au@Pd core–shell nanothorns for the oxygen reduction reaction. Nano Research 8: 1205–1214.

Hsu I.J., Kimmel Y.C., Jiang X.J., Willis B.G., Chen J.G. (2012). Atomic layer deposition synthesis of platinum–tungsten carbide core–shell catalysts for the hydrogen evolution reaction. Chem Commun, 48: 1063–1065.

Lu C., Prasad K. S., Wu H., Ho J. A., Huang M. H. (2010). Au Nanocube-Directed Fabrication of Au-Pd Core-Shell Nanocrystals with Tetrahexahedral, Concave Octahedral, and Octahedral Structures and Their Electrocatalytic Activity. J. Am. Chem. Soc. 132: 14546–14553.

Nguyen T., Pan C., Liu J., Chou H., Rick J., su W., Hwang B. (2014). Functional palladium tetrapod core of heterogeneous palladium-platinum nanodendrites for enhanced oxygen reduction reaction. J. of Power Sources, 251: 393-401.

Raghuveer V., Manthiram A., Bard A. J. (2005). Pd-Co-Mo Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Proton Exchange Membrane Fuel Cells. J. Phys. Chem., 109: 22909- 22912.

Shim J.H., Kim J., Lee C., Lee Y. (2011). Porous Pd Layer-Coated Au Nanoparticles Supported on Carbon: Synthesis and Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction in Acid Media. Chem. Mater, 23: 4694-4700.

Wang H., Xu C., Cheng F., Zhang M., Wang S., Jiang S.P. (2008). Pd/Pt core-shell nanowire arrays as highly effective electrocatalysts for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cells. Electrochem Commun, 10: 1575–1578.

Yang C., Chanda K., Lin P., Wang Y., Liao C., Huang M. H.(2011). Fabrication of Au_Pd Core-Shell Heterostructures with Systematic Shape Evolution Using Octahedral Nanocrystal Cores and Their Catalytic Activity. J. Am. Chem. Soc., 133: 19993-20000.

Esterificación de glicerol por medio de catalizadores básicos CaO-MgO

Fragoso Reséndiz Alfonso[1], Manríquez Ramírez María Elena[1]
Wang Jin An [2], Chen Lifang [2], Romero Hernández Adrián [1]

[1]Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional
ESIQIE, UPALM, Edif. Z, Secc. 5, 2o Piso, México, D.F. CP 07738.

[2]Sección de estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional
ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 3er piso, México, D.F. CP 07737.

adrianrh.fo@gmail.com

Fecha de aceptación: 18 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La catálisis heterogénea básica en procesos industriales aumentó significativamente con el uso de sólidos básicos fuertes; que se estudian porque ha aumentado el uso de reacciones de esterificación en la producción de biodiesel y ésteres como aditivos de combustible. Se utilizaron sustancias básicas de MgO y CaO. Este trabajo presenta la preparación de catalizadores dopados con CaO-MgO en una proporción de 10, 20 30, 50% de CaO. Los materiales fueron caracterizados por las técnicas FTIR y espectroscopía Raman, ambas técnicas confirmaron la presencia de grupos OH y la presencia de CO_2 de la atmósfera, adsorbidos en los centros básicos. Los catalizadores también se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) para determinar las fases presentes de MgO y CaO. Fue estudiado por XPS para determinar la composición química de las especies, también de fuerza atómica, por el estudio de la topología y el tamaño de partícula. Los catalizadores fueron evaluados por la reacción de la glicerina en la obtención de ésteres di- y tri. La conversión aumentar cuando aumenta el contenido de CaO.

Palabras clave: glicerol, esterificación, MgO-CaO.

ABSTRACT

Basic heterogeneous catalysis in industrial processes significantly increased with the use of strong basic solid; they are studied because it has increased the use of esterification reactions in the production of biodiesel and esters as fuel additives, and more applications. The basic materials of MgO and CaO were used. This paper presents the preparation of catalysts doped with CaO-MgO in a proportion of 10, 20 30, 50 % CaO. The materials were characterized by FTIR and Raman spectroscopy both techniques could confirm the presence of OH groups and the presence of CO_2 of the atmospheric, adsorbed in centers basic. The catalysts were also characterized by X-ray diffraction (XRD) to determine the phases present, found characteristic peaks of MgO and CaO respectively. It was studied by XPS to determine the chemical composition of species, also atomic force, by the study the topology and the particle size, finally, catalysts were evaluated at reaction of glycerol, obtaining di- and tri esters. The conversion increasing when increases CaO content.

Key words: glycerol, esterification, MgO-CaO.

INTRODUCCIÓN

El estudio de los sistemas de óxidos de magnesio y calcio es de mucho interés en la actualidad debido a sus propiedades básicas, las cuales son usadas para la formulación de nuevos catalizadores. Por ejemplo, en la reacción de acoplamiento oxidativo de metano, los óxidos de metales alcalinotérreos se presentan como los mejores en rendimiento, presumiblemente asociados a las características básicas de su superficie y al papel que jugaría la formación de carbonatos relativamente estables incluso a las temperaturas del proceso (973 -1173 K).

Además, se han reportado en algunos casos de efectos de sinergia en la mezcla de estos tipos de óxidos, así como también en óxidos promovidos con metales alcalinos. Los sólidos básicos han sido estudiados debido a su creciente aplicación en reacciones de esterificación en la producción de biodiesel y esteres como aditivos para combustibles, sobre todo catalizadores a base MgO y CaO por las propiedades básicas que presenta este tipo de materiales, es por ello que actualmente se ha incrementado el uso de ellos, además de ser catalizadores cuyo costo de preparación es muy barato.

El propósito de este trabajo es también debido a que en la producción de biodiesel se ha incrementado de manera exponencial como una alternativa de combustible más limpio, debido a ello como subproducto también es obtenido el glicerol por esa razón se ha motivado el interés en su valoración a través de la transformación del glicerol en otros productos. Uno de ellos es el GTBE (Glycerol tertiarybutylether). GTBE es un aditivo producido por la esterificación de glicerol con terc- butanol o isobutileno. La esterificación de glicerol debe ser direccionada para máxima la obtención de di- e tri-éteres, ya que el monoeter (MTBG) presenta baja solubilidad en los combustibles.

El propósito es la esterificación de glicerol con ácido acético para producir acetatos de glicerina como aditivos en los combustibles y demás campos en los que se aplican. Muchos investigadores describen esta reacción en condiciones de reflujo; esto a 70°C.

METODOLOGÍA

Para la realizar de la experimentación se llevó a cabo la Síntesis de catalizadores de óxido de magnesio- oxido de calcio variando el contenido de CaO (0, 20, 30,50, 100% mol).La síntesis se realizó por el método coprecipitacion.

Para poder llevar a cabo la reacción química se utilizó lo siguiente: Se miden 40 mL de glicerol, se coloca en el matraz bola de 3 vías. Se enciende la parrilla ajustando la temperatura del sistema a 70°C constantes. Se pesan 2 gramos de catalizador MgO-CaO según corresponda el porcentaje de este a utilizar en la esterificación (0, 20, 30, 50 y 100%), y se agregan a él matraz bola .Se miden y agregan 15mL de ácido acético glacial (C_3COOH) para iniciar con la reacción. Se toman muestras cada 30 minutos de cada una de las reacciones durante 3 horas, colocándolas en diales para su posterior estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

Los espectros mostrados en la Figura 1 de los materiales de MgO, presentan diferencias significativas debido a la incorporación de CaO, en la figura se observa que con la adición de CaO se presentan señales de vibración una a 1460 cm^{-1}, esta señal es debida a una vibración de alargamiento y otra 860 cm^{-1} correspondiente a una vibración de flexión, ambas correspondientes al enlace de carbonato iónico CO_3^{--}.

Un significante pico de absorción a 3792 cm^{-1}, este pico de absorción es debido a estiramiento de los grupos OH que se encuentran absorbidos sobre el MgO, dichos grupos OH pueden estar enlazados químicamente, este ambiente puede modificar la fuerza básica del material. Para el MgO la señal a 3792cm^{-1}, no es observada, mostrando una superficie deshidroxilada. Este pico está relacionado con el carácter básico del material, el carácter básico se ve incrementado cuando aumenta la cantidad de CaO en la muestra.

Una nueva señal es mostrada en las preparaciones que contienen CaO a 1114 cm^{-1} y corresponde a la interacción de estiramiento Ca-O. La región que se encuentra encerrada representa en un rango de 2365 y 2104 cm^{-1} respectivamente corresponde a especies carbonato adsorbidas en la superficie del material y es debida a la fuerza básica de los materiales.

En los 5 espectros IR de los catalizadores se tiene una banda muy intensa, así como muy bien definida y ancha ubicada con máximos entre los 1400 y 1477 cm^{-1}, correspondiente al modo de vibración $\nu_3$de estrechez simétrica y asimétrica, de CH y OH flexión, esta banda se encuentra desdoblada en un rango de 100 cm^{-1}que nos indica la presencia de carbonatos mono dentados coordinados a iones calcio.

La banda correspondiente al modo de vibración ν_4 , a 668 cm^{-1} aproximadamente, se observa claramente para los catalizadores con mayor contenido de Mg , para los catalizadores con menor contenido de calcio esta se encuentra no muy bien definida apareciendo ligeramente desplazada hacia 650 cm^{-1}.Esto correspondería a los carbonatos sobre los iones Mg y Ca.

A 877 cm^{-1} se identifica una banda bien definida e intensa en los catalizadores con mayor contenido de calcio, correspondiente al modo de vibración v_2. Esta misma banda se encuentra desplazada hacia los 882 cm^{-1} en las muestras con mayor contenido de Magnesio. El modo de vibración ν_1, ubicada a 1095 cm^{-1} corresponde a una vibración simétrica del ion CO^{-2}_3 libre normalmente invisible en el Infrarrojo proactivo en Raman, sin embargo la formación del ion CO^{-2}_3 superficial ligado al metal hace que esta vibración sea asimétrica y por lo tanto visible y desplazada ligeramente de su valor habitual1063 cm^{-1}(3).En este caso se presenta ubicado entre los 1075 cm^{-1} para las muestras con mayor contenido de Magnesio y a 1090cm^{-1} en los de mayor contenido de Calcio. Las bandas que se aprecian alrededor de los1775-1789 cm^{-1}, corresponden a multifoton es productos de las vibraciones $\nu_1 + \nu_4$ del carbonato y que corresponderían la de 1783 cm^{-1} al carbonato sobre Calcio y la de 1776 cm^{-1}, a la del carbonato sobre Magnesio. En este caso se puede deducir dos centros de adsorción de dióxido de carbono, muy claramente definidos para el Mg y el Ca. La banda a 1633 cm^{-1} proveniente de la interacción entre el CO_2 y los grupos hidroxilos de la superficie del MgO y del CaO, pero no se han reportado evidencia en el infrarrojo de la presencia de grupos hidroxilos sobre (Ceren Aydin et al 2012)

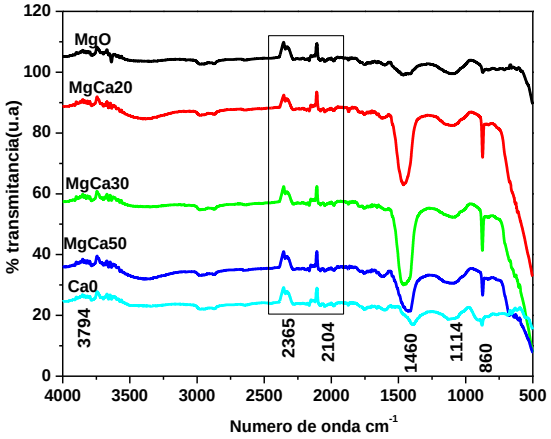


***Figura 1**. FTIR de loa catalizadores de MgO-CaO*

Espectroscopia Raman

Los materiales fueron estudiados por espectroscopia Raman ver Figura 2 en ella se muestra al MgO solo y la mezcla de MgO-CaO 50. El MgO tiene una geometría D_2h, según la teoría de grupos, para este grupo espacial se tiene que por espectroscopia Raman para el MgO dos grupos de modos activos para el Raman A_1, A_2, B_1 y B_2. A_2 donde A_2, B_2 son modos no activos para Infrarrojo, mientras que A_1, B_1 son modos activos para el Raman y el infrarrojo. Los espectros Raman de los diferentes óxidos sintetizados son mostrados en las figuras anteriores en un rango de 500 a 3000cm^{-1}. Por espectroscopia Raman se observa un espectro semejante en todas las preparaciones, aunque el óxido de calcio adicionado en diferentes cantidades su señal no se observa. La figura con la mezcla de MgO-CaO 50, presenta un pequeño pico aproximadamente a 1000 cm^{-1} y se muestra traslapado con el pico de MgO. Este pequeño pico es observado cuando se empieza a incrementar la cantidad de CaO y a medida que se incrementa el CaO, se muestra más cristalino, finalmente es mostrada una pequeña banda a 1357 cm^{-1} correspondiente Ca-O (Lei Li et al., 2010).

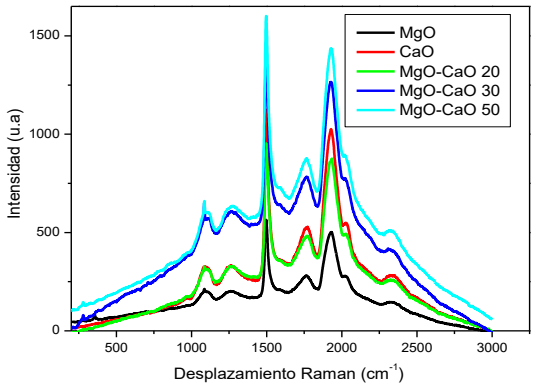


Figura 2. *Espectros Raman de los catalizadores de MgO-Ca*

La Figura 2 presenta también la zona de los grupos carbonatos, asignados a frecuencias de 1200-1800 cm^{-1}. Estos resultados sugieren que los iones O^{2-} coordinativamente insaturados que participan en la formación de carbonatos unidentados son sitios básicos más fuertes que los iones oxígeno con mayor índice de coordinación de los pares Mg^{2+}-O^{2-}, los cuales exhiben una fuerza básica intermedia. Entonces es posible concluir que el orden de fuerza básica para estas especies de oxígeno superficiales son: aniones O^{2-} de bajo índice de coordinación > aniones O^{2-} en pares Mg^{2+}-O^{2-}> oxígeno en grupos OH-(Jiaguang *et al*., 2008).

Allí se observa que las bandas de mayor intensidad corresponden las especies carbonato unidentado, lo que sugiere que la superficie de los catalizadores de MgO^{-x} contiene mayoritariamente aniones oxígeno de baja coordinación fuertemente básicos (O^{2-}).

Difracción de rayos X (DRX).

La Figura 3presenta los planos cristalográficos obtenidos de las fases de los sólidos preparados de MgO-CaO. Las fases presenten en el caso de MgO son dos y corresponden a planos de MgO cristalino y a de Mg $(OH)_2$–brucita. En el caso del óxido de calcio puro se pueden observar picos correspondientes a especies de $CaCO_3$, CaO y en su mayoría planos correspondientes a especies de Ca $(OH)_2$. En el caso de las mezclas de MgO-CaO se puede observar fases correspondientes principalmente a especies de Mg $(OH)_2$ y Ca $(OH)_2$, se observa también la presencia de MgO y especies de $CaCO_3$ respectivamente. En el caso de la mezcla de óxidos no se observa la formación de otras fases. La aparición de especies de Ca $(OH)_2$ y Mg $(OH)_2$ representan la presencia de grupos básicos

fuertes lo que le confiere buenas propiedades básicas a este tipo de materiales propias para llevar a cabo la esterificación en este caso del glicerol (Torres et al., 2005).

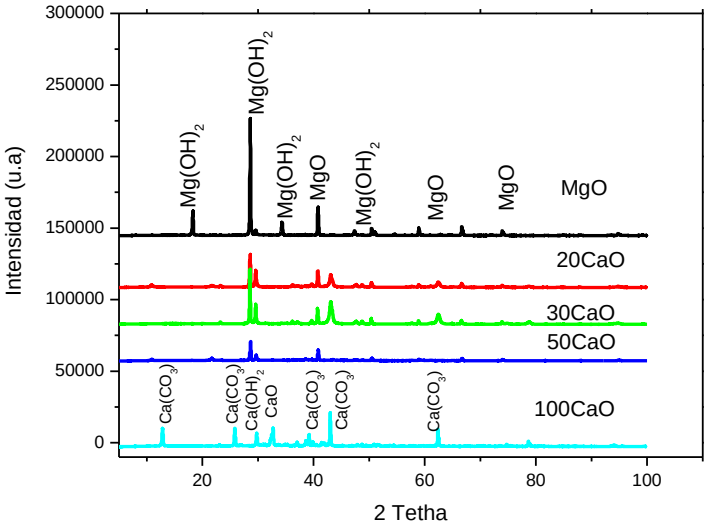


***Figura 3**. Espectros de difracción de rayos X de los catalizadores de MgO-CaO.*

Espectroscopia de foto electrones inducidos por rayos X (XPS).

La espectroscopia de XPS es una técnica que nos ayuda a ver composición química y posibles interacciones de enlace, en la figura 4.5se presenta el espectro general de los catalizadores de CaO-MgO. En todas las bandas se presentan un pico a 347 y 350.9 eV correspondiente Ca 2p y Ca2S del CaO (F.J. Torres et al 2004).

El espectro de XPS para la especie de CaO en mostrada en la Figura 4 se puede ver el pico de Ca 2p para las diferentes muestras de CaO-MgO, el Ca2P se presenta en una región de energías de enlace a 347 y 350.9 eV y corresponden a CaO y CaCO3 respectivamente. El $CaCO_3$ puede ser debido a que los materiales básicos atraen el CO_2 ácido y forman carbonatos. Mientras que los espectros de XPS del O1s se presentan en un rango de 531.6 eV a 531 eV, este pico es característico de O_2; se observa más pronunciado en la muestra que contiene 100% CaO (Shun Han et al 2010).

Se sabe que el cambio en la energía de enlace de los O1s es más alta en los átomos de oxigeno de la superficie del material que en los átomos internos de la estructura. Esto conduce a un aumento en la capacidad de donación de electrones del átomo de oxígeno en la superficie. Se supone que el aumento del par de electrones del átomo oxigeno se dio por la donación a partir de la formación de fuertes sitios básicos, lo que significa que los iones O^{2-}superficiales son más básicos. Los resultados a partir de las medicines de XPS confirman aún más la presencia de fuertes sitios básicos en la superficie. Sitios importantes para la reacción catalítica.

En el caso del óxido de MgO analizado por XPS es posible observar un pico a 1303 eV para el MgO y para Mg (OH) a 1302.7 eV. El pico se incrementa cuando incrementa la cantidad de MgO (Dong-Bok Lee el at, 2008).

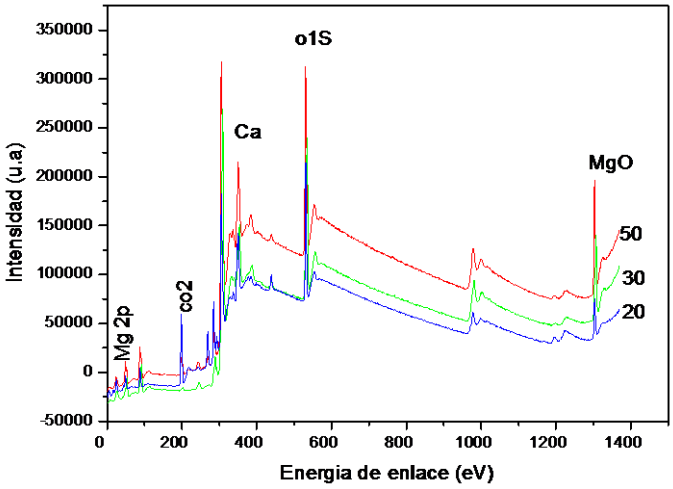


Figura 4. *XPS general delos catalizadores de MgO-CaO*

Actividad catalítica

La activad catalítica de los materiales de MgO-CaO fue llevada a cabo para la reacción de esterificación del glicerol con de ácido acético obteniendo tres productos de reacción como el diacetín, monoacetín y triacetin respectivamente. Con el fin de identificar al menos uno de los productos se comparó el espectro deldiacetín puro con el obtenido en la reacción en la Figura 5a se presenta el espectro de diatin puro mostrando señales características del grupo ester, a 2959 cm-1se presentan vibraciones de enlace de CH_3, a 1738cm^{-1} una señal del grupo C=O de un ester y de 1369 a 603 cm^{-1} la zona de huellas dactilares del diacetín. La Figura 5b muestra la comparación del diacetín puro, el obtenido por la reacción, y el glicerol puro.

Se pude observar señales del glicerol remanente, debido a la señal mostrada 3325 cm^{-1} representativa de grupo OH de alcohol, pero también es posible identificar señales del diactín, las señales se muestra con menor intensidad, se puede ver la señal a 1738 cm^{-1}, también es posible observar la señales de 1369 a 603cm^{-1} la zona de huellas dactilares del diacetín, es posible ver la formación de otros productos de reacción (F.J. Torres et al 2003).

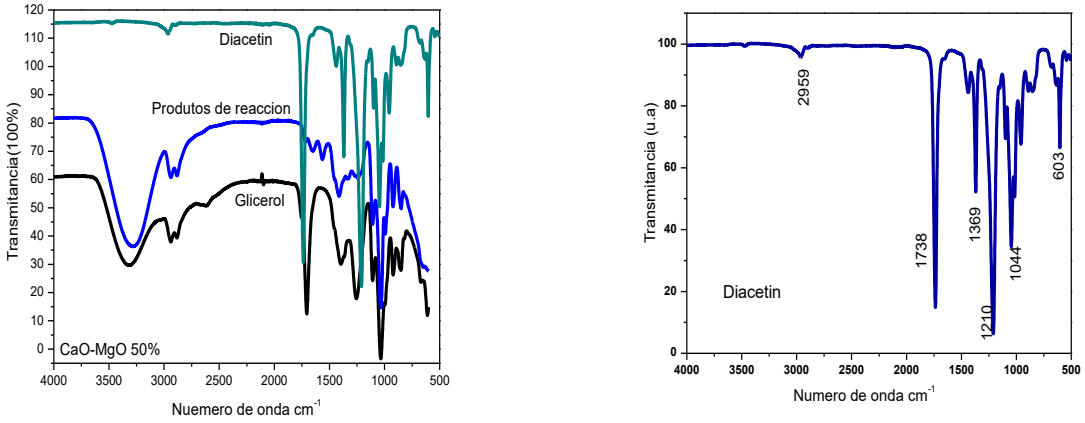


Figura 5. *FTIR a) del Diacetín Puro y b) Comparación del diactín puro, el glicerol puro y los productos de reacción obtenidos con el catalizador de CaOMgO50%*

IR de productos en el tiempo

La Figura 6 muestra la evolución en función del tiempo seguido por FTIR. La Figura 6 presenta la evolución de la reacción de MgO puro. Se puede ver una lenta trasformación de la glicerina. Y solo un pico nuevo es observado debido a la formación del ester.

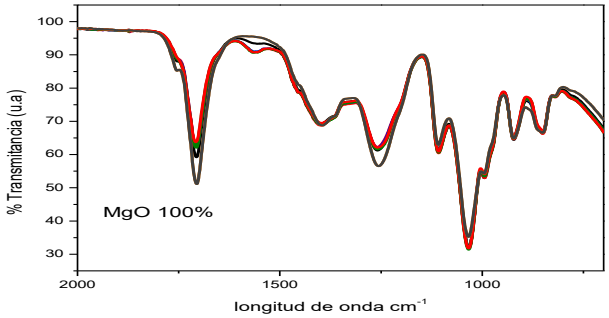


Figura 6. FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol
Con ácido acético utilizando catalizadores básicos de MgO

En la figura 7 se puede ver la evolución de la transformación cuando se utiliza el catalizador de MgO-CaO-20% y se puede observar una disminución del pico a 1709 cm^{-1} más rápida comprada con la evolución obtenida de MgO puro también se observan 2 señales de mediana intensidad que aparecen a 1480 y a 1670 cm^{-1} las cuales, se atribuyen a vibraciones de extensión de grupos esteres y carbonilos respectivamente pertenecientes a la formación de monoacetatos y diacetatos. En las figuras 4.9 aparece además una señal de baja intensidad a 1707 cm^{-1} que puede relacionarse a los grupos carbonilos correspondiente a la formación del éster. Se observa también la disminución de la banda a 1254 cm^{-1} del glicerol.

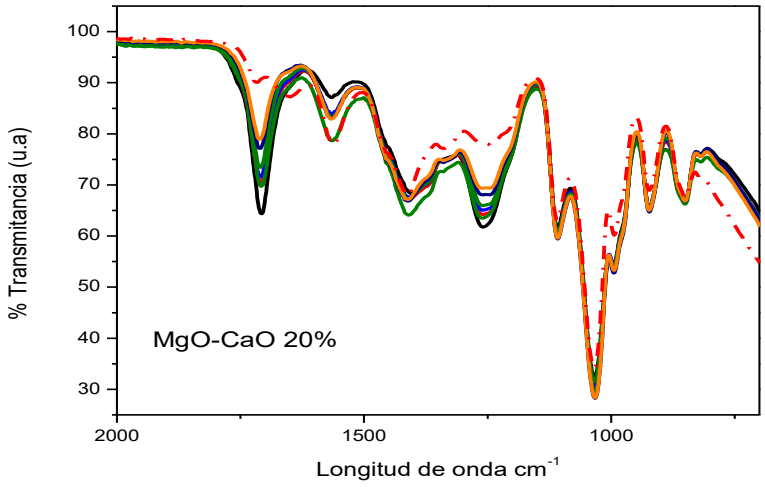


Figura 7. *FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol con ácido acético utilizando catalizadores básicos de MgO-CaO variando el contenido de CaO en 20*

En la figura 8 se presenta la evolución de la esterificación con catalizado MgO-CaO-30% se puede observar, que la desaparición de los picos característicos del glicerol con una disminución del pico más rápidamente, se observa la misma formación de producto.

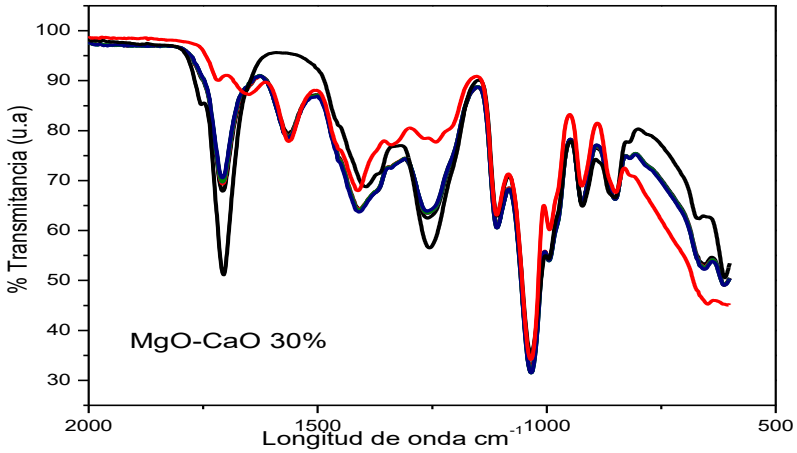


Figura 8. *FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol con ácido acético utilizando catalizadores básicos de MgO-CaO variando el contenido de CaO en 30*

En la figura 9 se presenta la evolución de la esterificación, utilizando catalizador MgO-CaO 50%en la que se puede observar la progresiva desaparición de los picos del glicerol y teniéndose un mayor aumento en el pico de 1740 cm^{-1} al contrario que en los picos de 1594 cm^{-1} que se tiene un menor aumento, al igual que el pico correspondiente a los 1600 cm^{-1} que se ve una muy poca aparición

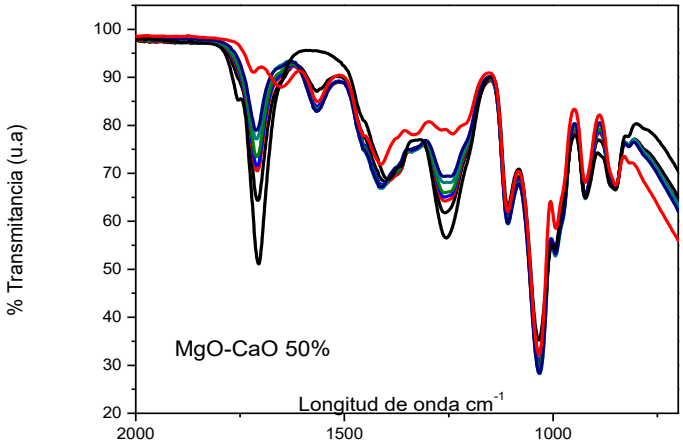


Figura 9. *FTIR de la evolución de la esterificación del glicerol con ácido acético utilizando catalizadores básicos de MgO-CaO variando el contenido de CaOen50*

La Figura 10 presenta la conversión en función del tiempo de los catalizadores en la conversión del glicerol. El MgO presenta una conversión del 64%, mientras que el CaO puro muestra un incremento de 70%, debido quizás a que tiene un mayor carácter básico. En los catalizadores de MgO-CaO 20%, MgO-CaO 30%, y MgO-CaO 50%, se obtuvo una conversión de 67, 71 y 79 % respectivamente lo cual muestra un incremento de la conversión cuando incrementa la concentración de CaO en los catalizadores, quizás debido al incremento de los sitios básicos ya observados los las técnicas como FTIR y Raman. Se observa buena actividad catalítica.

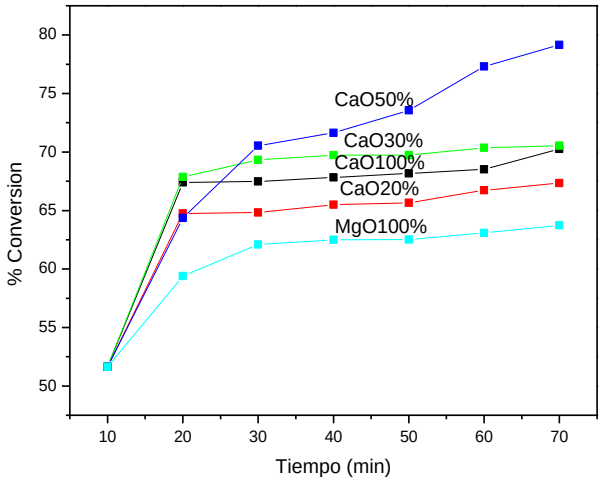


Figura 10.*Conversión en función del tiempo de los catalizadores en la conversión del glicerol*

CONCLUSIONES

La importancia del empleo de glicerol (glicerina), para la producción de aditivos de combustibles, nace de la creciente producción de biodiesel que tiene como sub producto a él glicerol.

Para explicar el comportamiento de los catalizadores es indispensable la caracterización de estos catalizadores.

De este estudio pueden extraerse las siguientes conclusiones: (1) las propiedades básicas de los catalizadores estudiados, a diferencia de las características, de forma significativa en la actividad catalítica, en la reacción de transesterificación de glicerina. Por Difracción de Rayos X no se observa la presencia de carbonatos superficiales del sistema MgO- CaO, únicamente se observa la presencia de fases óxidos correspondientes, Debido a la naturaleza del sistema MgO-CaO que es altamente básico, adsorbe $C0_2$ del ambiente formando carbonatos superficiales, lo cual se pudo comprobar por la Técnica de Espectroscopia Infrarroja y Raman. Por ambas técnicas se observa un incremento de la fuerza básica cuando aumenta la cantidad de CaO. En el sistema. XPS se confirma la formación de carbonatos y se determina la composición química. Finalmente con la espectroscopia de Fuerza atómica se estudia al material y se obtiene que el CaO presentar la formación de estructuras tipo lámina de gran tamaño y el MgO presenta estructuras semiesféricas de menor tamaño; en mezclas de MgO-CaO la topoligia es similar a la del CaO pero de menor tamaño, quizás debido a la influencia del MgO.

En los catalizadores de MgO-CaO 20%, MgO-CaO 30%, y MgO-CaO 50%, se obtuvo una conversión de 67, 71 y 79 % respectivamente lo cual muestra un incremento de la conversión cuando incrementa la concentración de CaO en los catalizadores, quizás debido al incremento de los sitios básico.

REFERENCIAS

Ceren Aydin, Apoorva Kulkarni, Miaofang Chi, Nigel D. Browning, and Bruce C. Gates. (2012). Atomically Resolved Site-Isolated Catalyst on MgO: Mononuclear Osmium Dicarbonyls formed from Os3 (CO). J. Phys. Chem. Lett 116 738-746.

Dong-Bok Lee, Lee-Seok Hong and Young-Jig Kim. (2008). Effect of Ca and CaO on the High Temperature Oxidation of AZ91D Mg Alloys. Materials Transactions, 49, 1084.

F.J. Torres, J. Alarcon, (2003). Effect of additives on the crystallization of cordierite-based glass-ceramics as glazes for floor tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 23 817.

F.J. Torres, J. Alarcon, (2004). Microstructural evolution in fast–heated cordierite-based glass-ceramic glazes for ceramic tiles, J. Am. Ceram. Soc .87 1227.

Francisco Jose Torres, Javier Alarcon. (2005). Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor Ceramics International 31 683

Jiaguang Han, Boon Kuan Woo, Wei Chen, Mei Sang, Xinchao Lu, and Weili Zhang Terahertz. (2008) Dielectric Properties of MgO Nanocrystals. J. Phys. Chem. 112 (45) 17512–17516.

Lei Li, Xia Wen, Xin Fu, Feng Wang, Ning Zhao, Fukui Xiao, Wei Wei, and Yuhan Sun. (2010) MgO/Al2O3 Sorbent for CO2 Capture. Energy Fuels. 24, 5773.

Shun Han, Jiying Zhang, Zhenz Hong Zhang, Yanmin Zhao, Li kun Wang, Jian Zheng, Bin Yao, Dongxu Zhao, and Dez hen Shen. (2010). Mg0.58Zn0.42O Thin Films on MgO Substrates with MgO Buffer Layer. Applied Mater. Interface. 7 1918–1921.

Materiales tipo hidrotalcita con diferente catión como Zn, Fe, Cu y Ni para la condensación aldólica

Hernández Cortez J.G[2]., Manríquez Ramírez María Elena[1]
Wang Jin An [1], Chen Lifang [1], Camacho García Francisco[1]

[1]Laboratorio de Investigación en Materiales y Fisicoquímica, Instituto Politécnico Nacional
ESIQIE, UPALM, Edif. Z, Secc. 5, 2o Piso, México, D. F., CP 07738.

[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Ingeniería Molecular
Eje Lázaro Cárdenas 152, México, D.F. CP 07730.

mmanriquez@ipn.mx

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015 Fecha de aceptación: Septiembre de 2015

RESUMEN

Metales de transición M (M = Fe^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} y Cu^{+2}) de materiales de hidróxidos dobles laminares (LDHs) tipo hidrotalcita se prepararon y se caracterizaron por isotermas de adsorción de N_2, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrio (SEM), y desorción a temperatura programada de CO_2 (CO_2-TPD). Los patrones de XRD de las muestras mostraron la estructura de tipo hidrotalcita, que al calcinar se transformó en hidróxidos dobles laminares (LDHs). Experimentos TPD-CO_2 revelaron que estos LDHs contienen ambos sitios básicos moderados y fuertes que varían con el dopantes como metal de transición. Se ha encontrado en fase gaseosa la reacción superficial es sensible de la condensación aldólica de acetona. La basicidad de los catalizadores sigue la secuencia MgZnAlO> MgFeAlO> MgAlO, lo que concuerda bien con la variación de la actividad catalítica en la fase gaseosa de condensación aldólica de acetona. La selectividad para isoforona y forona puede correlacionarse con las propiedades texturales de los catalizadores. Catalizador con gran superficie y mayor diámetro de poro favorecen la formación de isoforona.

Palabras clave: condensación aldólica, hidrotalcita, Fe^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} y Cu^{+2}.

ABSTRACT

Transition metals M (M = Fe^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} and Cu^{+2}) doped lamellar double hydroxides (LDHs) were prepared from hydrotalcite-type materials and characterized by N_2 adsorption isotherms, X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), and temperature-programmed desorption of CO_2 (CO_2-TPD). XRD patterns of the dried samples showed the crystallized hydrotalcite-type structure which was transformed into lamellar double hydroxides (LDHs) after calcination. CO_2-TPD experiments revealed that these LDHs contain both moderate and strong basic sites varying with transition metal dopants. . It is found that the gas-phase acetone aldol condensation is a surface basicity and texture-sensitive reaction. The basicity of the catalysts follows the sequence MgZnAlO > MgFeAlO > MgAlO, which agrees well with the variation of the catalytic activity in the gas-phase acetone aldol condensation. The selectivity to isophorone and phorone can be correlated to the textural properties of the catalysts. Catalyst with large surface area and bigger pore diameter favor the formation of isophorone.

Key words: aldol condensation, hydrotalcite, Fe^{+2}, Zn^{+2}, Ni^{+2} y Cu^{+2}.

INTRODUCCIÓN

Dentro de la catálisis heterogénea básica se encuentran las HDTs, que pertenecen al grupo de las arcillas aniónicas y que son empleados en diferentes líneas de investigación, que aún se encuentra en desarrollo. Estos materiales están compuestos por una estructura laminar a base de óxidos de magnesio y aluminio (Frost, R.L et al 203y M.R. Othman et al 2006).

Esta disposición molecular genera cierto exceso de carga positiva que es compensado mediante la intercalación de aniones que generalmente suelen ser carbonatos y agua en el dominio de sus capas, confiriendo así mayor estabilidad. Las HDTs tiene estructuras similares a la brucita Mg $(OH)_2$ y cristalizan de tipo laminar como consecuencia de la presencia de pequeños cationes divalentes en estrecha cercanía a los iones OH^- altamente polarizable. Cada ion de Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis hidroxilos y los diferentes octaedros comparten sus orillas para formar láminas infinitas. Estas láminas son apiladas una sobre otra y se mantiene juntas por interacciones débiles de puentes de hidrógeno. Si algunos iones M^{2+} son reemplazados isomórfologicamente por cationes de mayor carga, pero radio iónico similar, las láminas tipo brucita se cargan positivamente y la neutralidad eléctrica es mantenida por aniones en la región interlaminar junto con las moléculas de agua (Hong-yan Zeng 2008, Theo Kloprogge et al 2005 y L. Periol et al. 2005).

Los materiales tipo HDTs, representan una gran área de interés debido a las aplicaciones que se han encontrado para estos materiales, sin embargo su estudio aún se encuentra en desarrollo. Como catalizadores estos materiales ofrecen ventajas considerables en costos de producción, ya que su síntesis es relativamente barata y en cuanto a cuestiones medioambientales, remplaza el uso de bases tóxicas en reacciones catalíticas. Es por ello que se utilizan para catalizar una gran cantidad de reacciones orgánicas (Prinetto et al 2000 Schulze, K et al 2001, Williams, D.H et al 1995 y Yamamoto, T et al 1995). Estos catalizadores son usados como catalizadores básicos, también por su alta área superficial y estabilidad térmica. Varios cationes de metales de transición introducidos en la LDH pueden ser precursores redox y centros tipo Lewis mostrando actividad catalítica atractiva. Las hidrotalcitas que contienen Cobre y cobalto son usadas para remover NOx y SOx, las que contienen níquel son estudiadas como catalizadores in la oxidación parcial de parafinas. Es por estas razones, que aprovechando las propiedades básicas de los materiales tipo HDTS y en vista de que la condensación aldólica de acetona sin catalizador solo muestra conversiones menores al 2%, a temperaturas altas, el uso de este tipo de catalizadores resulta de suma importancia, por lo que requiere que estos demuestren su efectividad aumentando la conversión o modificando la selectividad.

- **Preparación del catalizador**

Para la solución alcalina 2 M se disolvieron 74.8 g de KOH y 92.14 g de K_2CO_3 y se aforó con agua destilada en un matraz para aforo Pyrex de 1L. Esta solución se ocupó tanto para las síntesis de las HDT binarias como para las terciarias sirviendo como reguladora del pH. Las soluciones metálicas que contienen los iones de Magnesio, Aluminio y el catión divalente en el caso de la terciario, se prepararon con las sales de estos elementos. Las cantidades fueron diferentes en cada caso, de acuerdo a los cálculos realizados para cada muestra. La adición de las dos soluciones fue simultánea con goteo lento y continuo y regulación manual de la velocidad de adición, el monitoreo de pH se efectuó con un pH metro marca Orión de 250 a y se mantuvo en un rango de 9 a 10. Una vez que la solución metálica terminó de precipitarse, se mantuvo el sistema en añejamiento con reflujo por 24 horas, agitación y temperatura constante de 90°C. Pasado ese tiempo, la suspensión obtenida fue filtrada al vacío y lavada con agua destilada tibia, monitoreando el pH de las aguas de lavado hasta obtener un valor de 7, aproximadamente después de 6 lavados. La torta obtenida fue secada en una estufa a 120 °C por 24 h. una vez seco el material obtenido, se trituró, se pesó y se etiquetó.

- **Métodos de Caracterización**

Área y tamaño de poro con adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C, equipo: automatic Micromeritics ASAP-2100 analyzer. Difracción de rayos X PANalytical con radiación Cu Kα r (0.15418.Microscopía de barrido con un Quanta 3D FEG Environmental Scanning Electron Microscope and Focused Ion Beam. Raman y FTIR con un equipo de MicroRaman, Jobin Yvon-Horiba Labram 80.

Actividad Catalitica

Después de que el catalizador fue activado, se inició la reacción de condensación aldólica como método de evaluación catalítica para las HDT´s. Se utilizó acetona grado analítico como único reactivo. El sistema de reacción consistió en un reactor tubular de vidrio de lecho fijo catalítico que contiene en su interior una placa porosa, donde se deposita el catalizador; un horno de calentamiento, un controlador de temperatura West 4400, un sistema de inyección de flujo programable EW-749000 Cole-Palmer para la alimentación de la acetona, un recirculador de refrigerante Fisher Scientific, juego de válvulas reguladoras de flujo y un condensador

Después de haber transcurrido el tiempo de activación del catalizador, se prepara el sistema para la reacción.

El procedimiento para efectuar la evaluación fue el siguiente:

Disminuir la temperatura en el reactor a 300 °C

Disminuir el flujo de gas de arrastre (Helio) a 5 mL/min.

Alimentar la acetona con un flujo de 0.7 mL/h

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1 muestra las propiedades texturales derivadas de la adsorción-desorción de las isotermas de nitrógeno de los materiales obtenidos de los precursores de tipo HDTs sintetizados. Se puede ver una diminución del área superficial con el incremento del radio iónico del catión. Sin embargo se presenta una excepción para el sólido de MFA, se obtuvo un área mayor de 11.5% con respecto a la de MA, la razón puede el método de síntesis, ya que este tiene gran influencia sobre las propiedades texturales finales así como el añejamiento y los tratamientos hidrotérmicos de los precipitados.

El sólido de MZA presenta mayor área con respecto al MCA, siendo el Cu^{+2} el elemento con un radio iónico menor al de Zn^{+2}. La razón es nuevamente la síntesis y el añejamiento. Se puede ver que las aéreas de todos los sólidos están arriba de 200 m^2/g. La misma tendencia es observada con el volumen de poro, se observa una disminución gradual con el aumento del radio iónico del catión divalente con excepción del solido MZA. El volumen de poro es indicativo de la porosidad de los sólidos, podemos ver que los sólidos más porosos son MA, MFA, MZA.

Tabla 1.- Propiedades texturales de HDTS

Catalizador	Area BET m^2/g	Diámetro de poro Promedio	Volumen de Poro (cc/g)
MA	253	180Å	1.14
MFA	286	127	0.909
MNA	248	82.6	0.514
MCA	204	73.1	0.373
MZA	234	134	0.786
MOHA			

El análisis por difracción de Rayos-X de las muestras sintetizadas se presentan en la Figura 1, se observa que todas las muestras corresponden a un material tipo hidrotalcita, sin ninguna otra fase presentes. Aparecen picos finos y simétricos en los planos (003), (006) y picos anchos y asimétricos en los planos (009), (015) y (018). Los patrones DRX dan una serie de picos (00l) agudos y simétricos a bajos ángulos 2θ, correspondientes al espacio basal de ~ 7.7 Å y un elevado orden de difracción. El resultado ilustra que las muestras consisten en una fase bien cristalizada. Sin embargo, se observa al comparar con la muestra de MgAl, que la intensidad del pico característico (003) se incrementa con el reemplazo del fierro, níquel Cobre y zinc respectivamente en el entorno de la coordinación octaédrica laminar tipo brucita, indicando mayor cristalinidad (D. Carriazo et al. 2007, R. Zavoianu et al 2005).

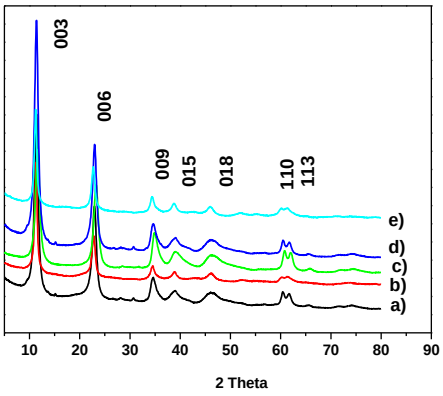


***Figura 1**. Difracción de rayos X de materiales tipo HDTs a) MgAl b)MgFe c) MgNi.d)MgCu y e) MgZn*

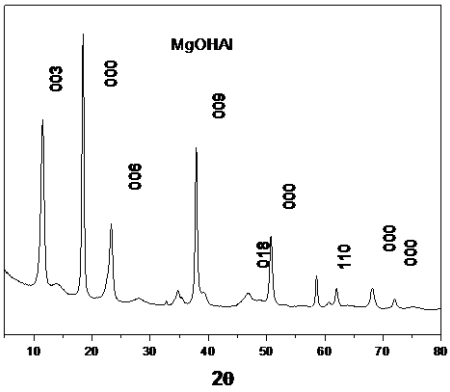


***Figura 2.** Difracción de rayos X de MOHA*

El espectro de difracción de MOHA mostrado en la Figura 2 presenta una mezcla de fases, se puede ver la formación de la fase HDTS a 2θ en los planos (003), (006), (009), (018) y (110) respectivamente, pero también se aprecia la formación de otras fases. El pico más intenso localizado en 2θ a 18.41º corresponde a la fase cristalina brucita del MgO.

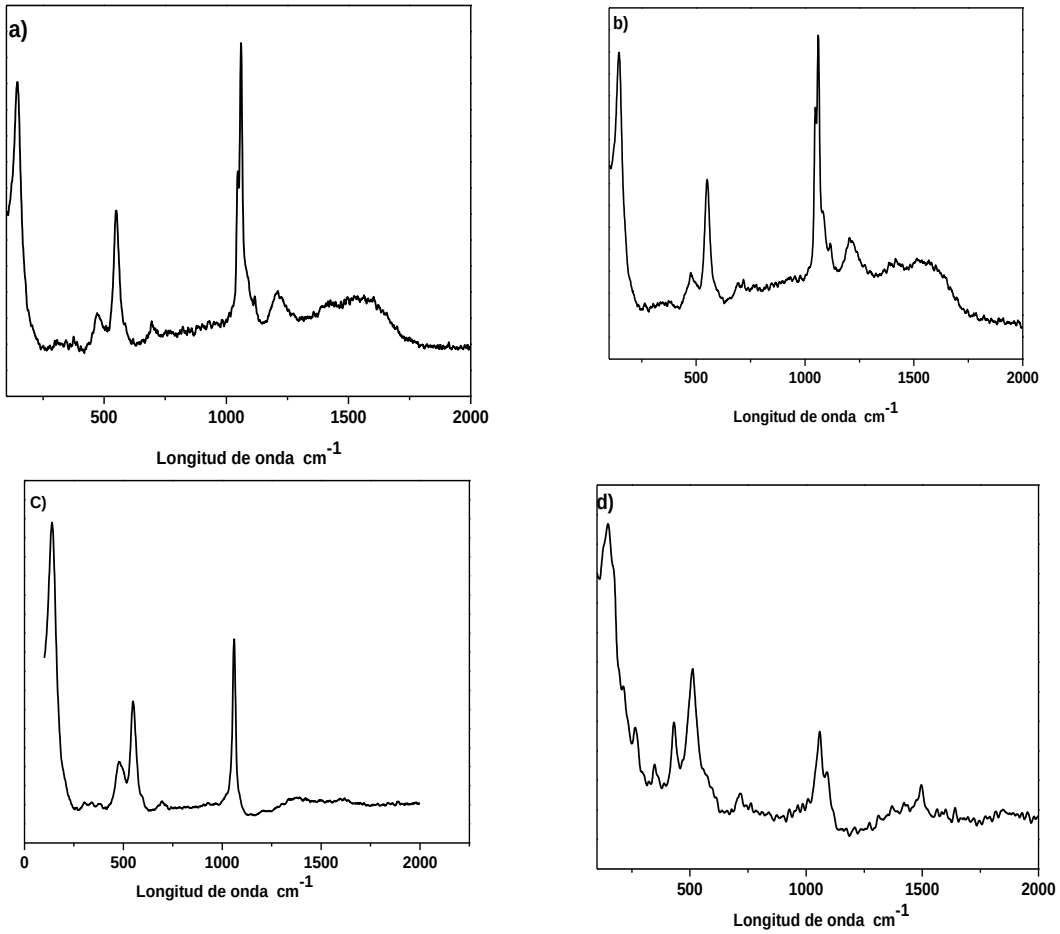


Figura 3. *Espectro Raman a) MgAl b)MZA c) MCuA d) MNiA*

La Figura 3 de Raman denota los espectros de las diferentes muestras tipo HDTs, y se presentan en una región de 0 a 2000 cm^{-1}. La región comprendía entre 1300 y 1500 cm^{-1} presenta las especies orgánicas adheridas dentro de la estructura de la HDTs, en particular las especies carbonato $(CO_3)^{-2}$ que se encuentran intercaladas dentro de la lámina de la HDTs. La intensidad de las señales en cada HDTs para las especies carbonato son similares en cada preparación (Xiang Yu et al 2009). En la región aproximadamente a los 500 cm^{-1} se observan dos bandas a 475 y 542 cm^{-1} respectivamente y la banda a 475 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de enlace del metal que está en menor proporción en este caso el Zn, Cu y Ni con el oxígeno y se puede ver que a 542 cm^{-1} representa la vibración asimétrica del enlace Mg-O. En la región de 1600 cm^{-1} se asigna a moléculas de agua adsorbida, solo se ve en a Figura 2a y 2b (A. Bankauskaite, et al 2011).

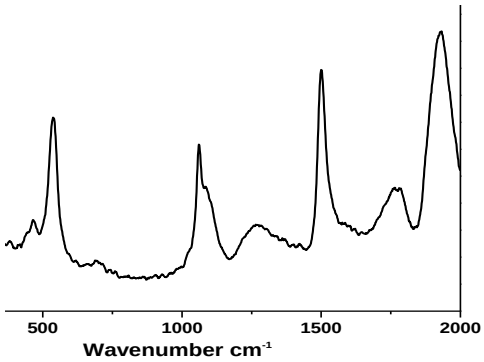


Figura 4. *Espectro Raman MFA*

En la Figura 4 se muestra el espectro Raman de la LDH que contiene en su estructura el catión Fe^{+2}, se observa una banda aproximadamente a 2000 cm^{-1} correspondiente a especies de Fe (III) representando también la interacción de Fe (II) y Fe (III), la existencia de especies Fe (III) y Fe (II) es debido a que el Fe (III) se reduce a Fe (II) durante la intercalación, estos mismos resultados han sido reportados por(J.Theo Klprogge et al 2004] y C. Misra et a 1992). En el espectro también se puede apreciar la presencia de especies de carbonatos, cuyas vibraciones se muestran alrededor de 1300 y 2000cm^{-1}, estas vibraciones de los carbonatos intensas y bien definidas.

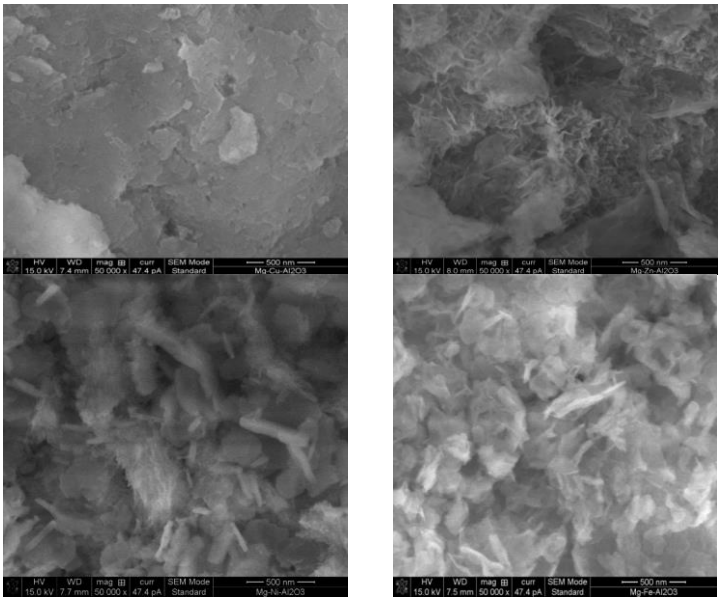


Figura 5. *SEM a) MgCu b) MgZn c) MgNi. d)MgFe*

La micrografías obtenidas por SEM de las HDTs sintetizadas son presentadas en la Figura 5, en la Figura 5a se puede apreciar morfologías tipo placa, se ve que las placas se apilan una sobre las otras sin la formación de huecos, las placas son aglomerados de pequeñas partículas difícilmente medibles, similares morfologías fueron encontradas por Hong-yan Zeng et al 2008, también se puede ver en la Figura 5b formaciones tipo aguja con un tamaño aproximado de 100 nm entrando en el rango de las nanopartículas. La Figura 5c muestra estructuras similares tipo aguja pero más anchas y con un diámetro de aproximadamente 200 nm. La figura 5d presenta estructuras tipo placas con un tamaño aproximado de 150 nm, similares estructuras fueron obtenidas para materiales tipo HDTs por Katsuomi Takehira et al 2005.

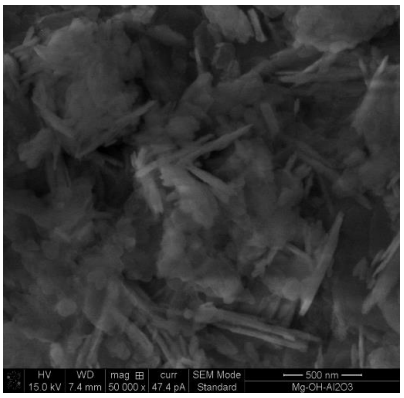


Figura 6. *SEM de MOHA*

La Figura 6 se presenta la micrografía de MOHA, con morfologías similares a las preparaciones 5b y 5c pero con un crecimiento considerable de las agujas en grosor y tamaño, su tamaño se encuentra aproximadamente en 541 nm. Comparando las preparaciones anteriores podemos observar que el cambio del catión divalente produjo un cambio considerable en la morfología, se observa una disminución del tamaño estructura con el radio iónico del catión, siguiendo la siguiente tendencia Zn^{+2}, $> Fe^{+2} >$ y Ni^{+2} respectivamente. Para el Cu^{2+} fue difícil la medición del tamaño de partícula y no se puede correlacionar para asignar tendencia.

Las HDTs calcinadas fueron evaluadas en la reacción de condensación aldólica de cetona, en la Figuras 7, se muestra la conversión de la acetona en función del tiempo, se puede ver que la conversión disminuye con el tiempo. Aproximadamente a los 200 minutos se observa una conversión contante, no se muestra desactivación. Este efecto solo es presentado en los catalizadores que presentan mayor conversión. La mejor conversión fue presentada para el catalizador de MZA con una conversión del 28%, para el catalizador de MFA y MCA la conversión fue de 27 y 24% respectivamente, la conversión presenta un efecto con el tamaño en la estructura morfología, la conversión se incrementa con la disminución del tamaño de las agujas presentadas por SEM.

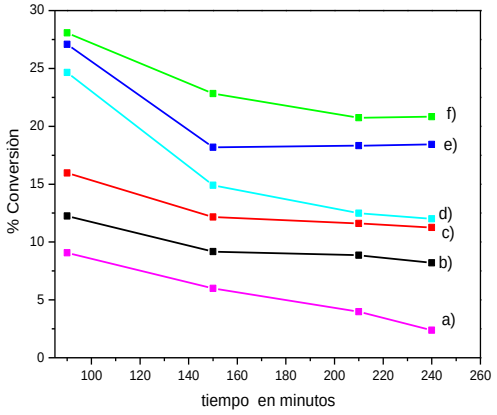


Figura 7. *Conversión contra tiempo de a) MNA b) MOHA c) MA, d) MCuA e)MFA f)MZn*

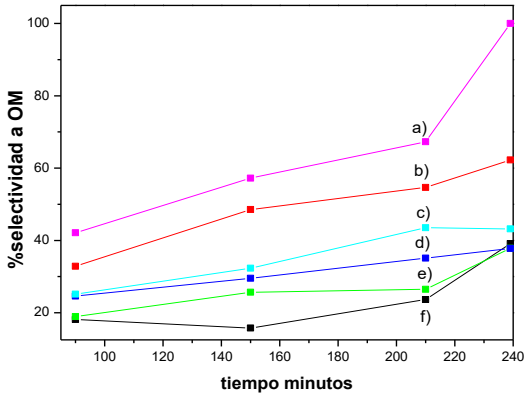


Figura 8.- *Selectividad OM de a) MNA b) MCA c) MFA d) MZA e)MA, f) MOHA*

La condensación aldólica en medio básico se guía por varias etapas, es por ello que se obtienen varios productos de reacción, en primer lugar, los catalizadores básicos producen la sustracción del protón o hidrógeno ácido (H^+) adyacente al carbonilo. Esto, a su vez, reacciona con el carbono del grupo carbonilo de otra molécula, y por la captura del protón a partir de su base, da lugar a la acetona β-

hidroxilo o aldehído. En el caso de la acetona, se trata de DAA que posteriormente se deshidrata para producir OM. Según el mecanismo de reacción la selectividad se ve limitada a la producción de DAA, por lo que la producción de OM será proporcional a la producción de DAA. También la producción de OM se ve limitada por la presencia del medio acuoso, si este es mínimo la reacción será irreversible y favorecerá su formación, si es mayor OM se verá limitada y el catalizador será desactivado. Por otro lado la desactivación del catalizador se puede atribuir a dos fuentes posibles: (a) la acumulación de productos de alto peso molecular dentro de los poros del catalizador poros (b) la neutralización de los sitios catalíticos por trazas de impurezas en la alimentación de acetona. También el contenido de agua de la acetona juega un papel muy importante en el mecanismo de reacción, que influyen en la actividad del catalizador, selectividad y vida útil (Kerry M et al 2007).

En la Figura 8 se presentan los resultados de selectividad de OM, se puede ver una mejor producción en la muestra de MNA no se muestra una tendencia clara con respecto al catión divalente, ni al cambio de estructura. Sin embargo es evidente que la selectividad a OM es mayor cuando se introduce un tercer catión, como se puede ver hay mayor producción de OM para Ni^{+2}> Fe $^{+2}$Cu $^{+2}$y Zn^{+2} respectivamente como se muestra cuando en la Figura 8.

Después de hacer el análisis del mecanismo, y observando los resultados obtenidos en la selectividad de isoforona y Forona, se puede ver que hay mayor producción de isoforona con respecto a la Forona.

Para la producción de Forona se requiere de una molécula de OM con una molécula de acetona, y suponiendo que no hay exceso de acetona, la producción de Forona se ve limitada a la cantina de acetona en el medio. Sin embargo para la producción de isoforona solo se requiere de tener las condiciones adecuadas de reacción para que se lleve a cabo la deshidratación, ver Figura 9. Por los resultados obtenidos se puede asumir que la transformación de OM es un proceso espontaneo para producción de isoforona y si hay producción de forona quizás la deshidratación se realiza al momento de la producción de la de la misma produciendo espontáneamente la isoforona (V.K. Díez et al 2006. y G. G. Podrebarac, 1997).

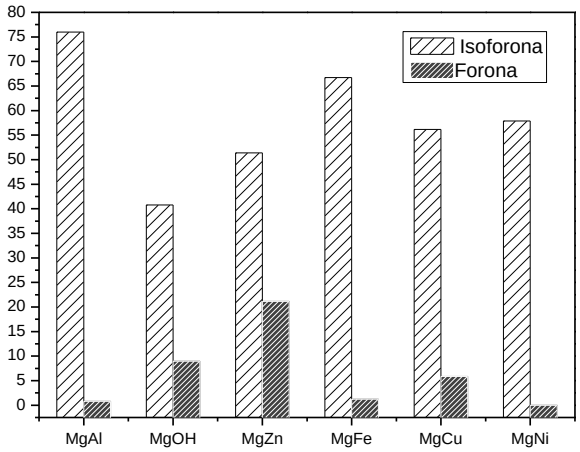


Figura 9. *Selectividad isoforona y forona*

CONCLUSIÓN

Todos los productos son debidos a las condiciones de reacción, ya que se ha reportado que abajas temperaturas la formación del aldol es estable y para su formación solo se requiere de la fuerza básica y su posterior trasformación a OM dependerá de la alta temperatura de reacción. Por lo que dependerá de la temperatura de reacción para el mejoramiento de la selectividad y los productos obtenidos.

REFERENCIAS

A. Bankauskaite, K. Baltakys. (2011). The Hydrothermal Synthesis of Hydrotalcite by Using Different Partially Soluble and Insoluble in Water Mangesium and Aluminium Components. *Science of Sintering*, **43** 261-275.

C. Misra and A. J. Perrotta (1992). Composition and properties of synthetic Hydrotalcites. Clays and Clay Minerals, **40**, 145-150.

D. Carriazo, C. Martin, V. Rives, (2007), An FITR study of the adsorption of isopropanol on calcined layered double hydroxides containing isopolymolybdate, Catal Today 126, 153-161.

Frost, R.L., Ding, Z., Martens, W.N., Johnson, T.E., (2003). Thermal activation of copper oxide based upon the copper HTs $CuxZn6{-}xAl_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. *Thermochimica Acta***, 398**, 167–174.

G. G. Podrebarac, F. T. T. Ng and G. L. Rempel. (1997). a kinetic study of the aldol condensation of acetone using an anion exchange resin catalyst. *Chem. Eng. Science*, **52** 2991-3002.

Hong-yan Zeng, Zhen Feng, Xin Deng, Yu-qin LiHong-yan Zeng, Zhen Feng, Xin Deng, Yu-qin Li. (2008). Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil fuel **87** 3071–307

J. Theo Kloprogge, Leisel Hickey, Ray L. Frost. (2005).The effect of varying synthesis conditions on zinc chromium hydrotalcite: a spectroscopic study, *Materials Chemistry and Physics* **89** 99–109.

J. Theo Kloprogge,_ Matt Weier, Inmaculada Crespo, Maria A. Ulibarri,Cristobalina Barriga, V. Rives, Wayde N. Martens, and Ray L. Frosta. (2004). Intercalation of iron hexacyanocomplexes in Zn,Al hydrotalcit. Part 2. a mid-infrared and Raman spectroscopic study. *J. Solid State Chem*. **177** 1382–1387.

Katsuomi Takehira, Tomonori Kawabata, Tetsuya Shishido, Kazuhiro Murakami, Takenori Ohi, Daisuke Shoro, Masahide Honda, Ken Takaki. (2005). Mechanism of reconstitution of hydrotalcite leading to eggshell-type Ni loading on Mg–Al mixed oxide. *J.of Catal.* **231** 92–104.

Kerry M. Dooley, Arvind K. Bhat, Craig P. Plaisancea, Amitava D. Roy. (2007). Ketones from acid condensation using supported CeO_2 catalysts: Effect of additives. *Appl.Catal. A*: General **320** 122–133.

M.R. Othman, N.M. Rasid, W.J.N. Fernando. (2006). Mg–Al hydrotalcite coating on zeolites for improved carbon dioxide adsorption, *Chemical Engineering Science* **61** 1555 – 1560.

Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., Tichit, D., (2000). Synthesis and characterization of sol gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials* **39**, 229–247.

Periol, T. Posati M. Nocchetti, F. Bellezz, U. Costantin, and A. Cipiciani. (2005). the effect of varying synthesis conditions on zinc chromiumhydrotalcite: a spectroscopic study. *Materials Chemistry and Physics*, **89** 99–109.

R. Zavoianu, R. Birjega, O.D. Pavel, A. Cruceanu, M. Alifanti,(2005). Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide, *Appl. Catal. A: Gen.* **286** 211-220.

Schulze, K., Makowski, W., Chyzy, R., Dziembaj, R., Geismar, G., (2001). Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursors for the partial oxidation of light paraffins. *Applied Clay Science***, 18,** 59–69.

Yamamoto, T, Kodama, T., Hasegawa, N., Tsuji, M., Tamaura, T., (1995). Synthesis of hydrotalcite with high layer charge for CO_2 adsorbent, *Energy Conversion Management,* **36**, 637–640.

Tomonori-Kawabata, Yuriko Shinozuka, Yoshihiko Ohidhi, Tetsuya Shihido. (2005).”Nickel containing Mg.Al hydrotacite-type anionic clay catalyst for the oxidations of alcohols with molecular oxygen. *J. Mol. Catalys.A Chemical,* **23** 6206-215.

V.K. Díez, C.R. Apesteguía, J.I. Di Cosimo. (2006).Aldol condensation of citral with acetone on MgO and alkali-promoted MgO catalysts. *J. of Catal*, **240** 235–244.

Williams, D.H., Fleming, I., (1995). Spectroscopic Methods in Organic. Chemistry, fifth ed. McGraw-Hill, New York, 29–30.

Xiang Yu, Jun Wang Milin Zhang, Piaoping Yang, Lihui Yang, Dianxue Cao (2009). Junqing Li. One-step synthesis of lamellar molybdate pillared hydrotalcite and its application for AZ31 Mg alloy protection. *Solid State Sciences***, 11** 376–381.

Reducción catalítica selectiva de NOx sobre catalizadores Rh/TiO_2

Aduna Espinosa Enrique, Flores Moreno Jorge Luis, Soteno Arano Susana Guadalupe

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

eae@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación:11 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La eliminación de NOx de los gases de escape del motor es un aspecto ambiental muy importante debido a su impacto perjudicial sobre el medio ambiente y porque provoca que la salud de los habitantes de las grandes ciudades se vea afectada. Se estudió la reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre una serie de catalizadores de Rh soportados en titanias sulfatadas. En tal reducción, el catalizador a base del soporte DTS10 presentó mejor actividad. Al estudiar este catalizador en cuatro ciclos de reacción se observó una desactivación importante encontrando una menor conversión de NO_x en el cuarto ciclo. Comparando la actividad catalítica de los catalizadores 0.5Rh/DTS10 con y sin sulfatos; se observó que la presencia de sulfatos favorece la conversión de los NO_x, facilitando la activación del hidrocarburo. Asimismo, la actividad catalítica es dependiente de la cantidad de Rh depositado con lo que se puede inferir que el mecanismo de reacción en este tipo de catalizadores es bifuncional.

Palabras clave: titanias, sulfatación, Rh, catalizadores, reducción.

ABSTRACT

The elimination of NOx from engine exhaust gases is very important environmental issue because of its detrimental impact on the environment and that causes the health of the inhabitants of the great cities are affected. Selective catalytic reduction of NO with C3H6 studied on a series of Rh catalysts supported on titania sulfated. In this reduction, the catalyst support based DTS10 the best activity presented. By studying this catalyst reaction in four cycles a significant deactivation was observed finding a lower NOx conversion in the fourth cycle. Comparing the catalytic activity of 0.5Rh / DTS10 catalysts without sulfates; It was observed that the presence of sulphates favors the conversion of NOx and hydrocarbon facilitates activation. Likewise, the catalytic activity is dependent on the amount of Rh deposited with what can be inferred that the reaction mechanism is such bifunctional catalysts.

Key words: titanias, sulfation, Rh catalysts, reduction.

INTRODUCCIÓN

La preocupación por la preservación del medio ambiente se ha convertido en un tema de importancia de nuestro tiempo. y dentro de este ámbito la contaminación atmosférica definida como “la presencia en el aire de materia o formas de energía que impliquen riesgo, daño o molestia grave para las personas o bienes de cualquier naturaleza” ocupa un lugar preferente en las inquietudes de la ciudadanía (Martínez y Díaz, 2012).

La calidad de la vida diaria depende de muchas comodidades modernas. Las personas gozan de libertad para conducir automóviles y viajar en aviones por negocios y placer. Esperan que en sus hogares haya electricidad, agua caliente para bañarse y cocinar. Usan una amplia variedad de productos –ropa, medicamentos y muebles– hechos de materiales sintéticos. A veces, dependen de servicios que usan solventes químicos, tales como la lavandería e imprenta. No obstante, la disponibilidad de estas conveniencias cotidianas tiene un costo con respecto a la contaminación ambiental.

Los contaminantes que se emiten a la atmósfera pueden ser transportados de un lugar a otro o depositados en un sitio específico; los contaminantes atmosféricos incluyen humos, polvos, polen, microorganismos, vapores, gases y sus mezclas. La contaminación atmosférica está formada por una mezcla de sólidos, líquidos y gases que se dispersan de acuerdo con las condiciones meteorológicas y topográficas existentes en el lugar donde se encuentre la fuente de emisión (López, *et al.,* 2001).

El control y reducción de la contaminación puede lograrse a través de la instalación de dispositivos, cambios en los procesos de producción e implementación de técnicas de prevención de la contaminación. Los niveles de emisiones de escape son muy diferentes entre los motores a diésel y los motores de gasolina. Los motores a diésel emiten mayores niveles de óxido de nitrógeno (NO_x) que los motores de gasolina, mientras que por su menor eficiencia de combustión, los motores de gasolina emiten altos niveles de CO, CO_2 y HC. Un motor a gasolina aspira una mezcla de gas y aire, los comprime y enciende la mezcla con una chispa. Un motor diésel sólo aspira aire, lo comprime y entonces le inyecta combustible al aire comprimido, el calor del aire comprimido enciende el combustible espontáneamente.

La reducción catalítica selectiva (SCR) de NO a N_2 por hidrocarburos en la presencia de un gran exceso de O_2 se ha estudiado ampliamente para el control de emisiones de NO_x de motores diésel y gasolina. Los mejores catalizadores empleados son los metales nobles: Platino (Pt), Paladio (Pd) y rodio (Rh). Un gran inconveniente de Pd y Pt es que además de ser muy caros, llevan a la formación de N_2O el cual, es mucho más contaminante que los NO_x, por lo que el mejor candidato para ser usado como el catalizador es el Rh ya que este no causa la formación de N_2O.

METODOLOGÍA

La síntesis de los catalizadores Rh/TiO_2-SO_4 se llevó a cabo en dos grandes etapas. En la primera etapa los soportes se sulfataron por impregnación vía húmeda según el siguiente procedimiento: 10g de soporte se suspendieron en 25mL de una solución de H_2SO_4, la suspensión obtenida se agitó durante una hora para luego ser centrifugada y lavada varias veces con agua destilada. Finalmente el sólido se secó en una estufa a 120°C. Con el fin de variar la cantidad de sulfatos impregnados en los soportes, se usaron dos diferentes concentraciones de H_2SO_4, 0.25 y 0.5M. Cada uno de los soportes sulfatados se calcinó en corriente de aire a 500°C durante 5 horas, con una rampa de 5°C/min. De esta forma se obtuvieron un total de 8 titanias sulfatadas. La segunda etapa consistió en la impregnación vía húmeda de Rodio sobre los soportes previamente sulfatados siguiendo el siguiente procedimiento: la cantidad necesaria de $RhCl_3 \cdot xH_2O$ se disolvió en 15mL de agua destilada (por cada gramo de soporte sulfatado se usaron 15 mL de solución de impregnación). Se eligió una carga metálica de 0.5% w de

Rh. La suspensión obtenida al mezclar la solución de rodio y la titania sulfatada se agitó a 80°C hasta sequedad. Posteriormente los sólidos obtenidos se calcinaron a 500°C durante 5 horas con una rampa de 5°C/min en flujo de aire. Para fines de comparación, el Rh también se depositó sobre los soportes no sulfatados.

En la Tabla 1 se presenta la nomenclatura adoptada para designar a los catalizadores. Así, la nomenclatura 0.5Rh-DTS10 quiere decir que se trata de un catalizador obtenido utilizando el soporte DTS10 sin sulfatar y con una carga metálica de 0.5%w de Rh. Por otro lado, la nomenclatura 0.5Rh-DTS10 (0.25) hace referencia al catalizador obtenido usando el soporte DTS10 sulfatado con una solución 0.25M de H_2SO_4 y cuya carga metálica en Rh es de 0.5%w.

Tabla 1. *Características de titanias comerciales proporcionadas por la empresa Millennium Chemicals*

Nomenclatura	% SO3 (w/w)	SBET (m2/g)	Dopante	Cristalografía	Perdida por ignición (%w)
DT-W5	1.2 – 2.5	78 - 98	WO3 (5% w)	Anatasa	5
DT-S10	≤0.8	95-125	SiO2 (10% w)	Anatasa	10
DT-58	0.8	95-125	SiO2 (10% w) WO3 (10% w)	Anatasa	5
G-2	5.6 - 7.6	≥250	$CaSO_4$ (contenido no especificado)	Anatasa	10 a 15

Tabla 2. *Nomenclatura de los catalizadores.*

Soporte con Rh y sin sulfatos	Soporte con Rh y con sulfatos
0.5Rh-DTS10	0.5Rh-DTS10 (0.25)
	0.5Rh-DTS10 (0.5)
0.5Rh-DTW5	0.5Rh-DTW5 (0.25)
	0.5Rh-DTW5 (0.5)
0.5Rh-DT58	0.5Rh-DT58 (0.25)
	0.5Rh-DT58 (0.5)
0.5Rh-G2	0.5Rh-G2 (0.25)
	0.5Rh-G2 (0.5)

Los catalizadores fueron caracterizados mediante dos técnicas de caracterización; la difracción de rayos X y la fisisorción de nitrógeno. La difracción de rayos-X de las titanias comerciales y de los catalizadores se realizó con el objetivo de conocer las distintas fases cristalinas presentes en los materiales sintetizados (Cullity, 1978). En este análisis se utilizó en un difractómetro Philips X'PERT PRO; las muestras se analizaron en un intervalo de 20-80(2θ) y con longitud de onda $CuK_{\alpha 1}$=1.5418 Å. Se utilizó un voltaje-amperaje de 45 kV y 40mA respectivamente. La fisisorción de nitrógeno a -196 °C para determinar el área superficial y la distribución de tamaño de poros (Gregg, 1995) utilizando un aparato de adsorción volumétrica BELSORP (BEL Japan). Antes de la adsorción de N_2, todas las muestras se desgasificaron a 280°C durante 12h en un flujo de N_2.

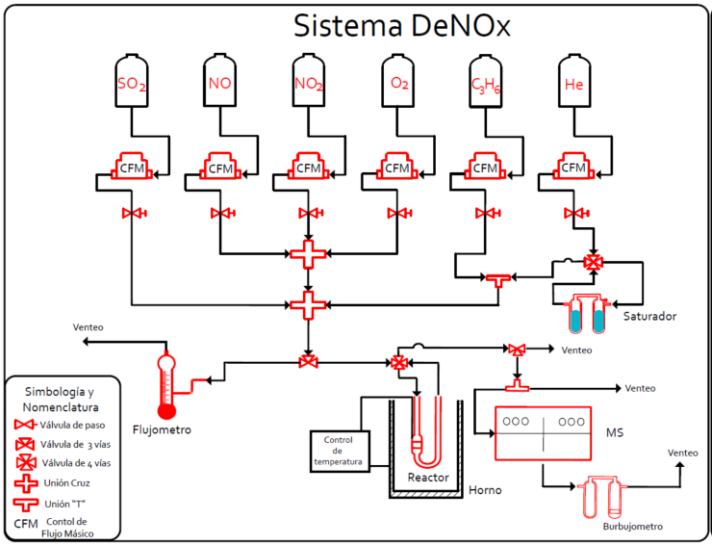


Figura 1. *Sistema de reacción para la evaluación catalítica de NO_x*

Para la evaluación catalítica se utilizó el sistema de reacción mostrado en la Figura 1. El sistema consiste de cilindros de mezclas de gases, controladores de flujo másico para cada gas, o mezcla de gases, de un horno y de diversos equipos para la detección de los efluentes. Los NO_x fueron analizados por medio de un equipo Thermo Scientific modelo 42i-HL y el propeno se analizó por espectrometría de masas en un equipo Hiden Analytical modelo HPR-20. Para las pruebas catalíticas se pesaron 0.104g del catalizador y se colocaron en un reactor de boro-silicato en forma de "U" equipado con una placa porosa para contener el catalizador. El reactor se introdujo en un horno cuya temperatura fue controlada gracias a un controlador de temperatura y a un termopar tipo K.

En la fase de activación, el catalizador se calentó a razón de 5 °C/min en presencia de 50cm^3/min de una corriente de una mezcla de O_2/He al 20%(v/v). Después de la activación el sólido se enfrió hasta la temperatura ambiente. a esa temperatura se envió la mezcla de reacción compuesta por 1000ppm de NO, 1000 ppm de C_3H_6 y 9% O_2 en He con una velocidad de flujo total de 120 cm^3/min, que corresponde a una velocidad espacial de alrededor de 35000h^{-1} (Figueras *et al.*, 2005). La reacción en temperatura programada se realizó en un rango de temperatura de 25 a 500 °C a razón de 5 °C/min.

En total se evaluaron los ocho catalizadores sulfatados mostrados en la tabla 2. Según los resultados obtenidos, se determinó cual era el catalizador con mejor actividad catalítica y se hicieron 4 sólidos más con ese soporte y se evaluaron en la reacción a fin de tratar de optimizar el desempeño catalítico. Con el sólido de interés se varió la cantidad de Rh a 1% y se probó tanto la actividad catalítica del soporte sin y con sulfatos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los DRX de los soportes comerciales empleados. Las cuatro titanias presentan difractogramas correspondientes a sólidos cristalinos bien definidos y muestran picos de difracción muy similares en las posiciones 25, 38, 48, 54, 55, 63, 69, 70 y 75(2θ).

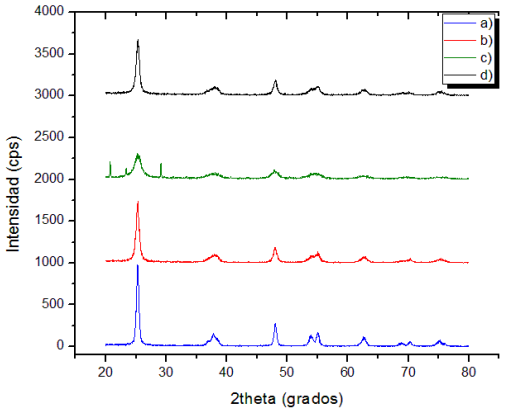


Figura 2. *Difractogramas de rayos-X de las titanias comerciales. a) DT-W5, b) DT-S10, c) G-2 y d) DT-58*

Estos picos de difracción son característicos de la fase anatasa (ficha JCPDS 1-0562). También se caracterizaron los sólidos sulfatados e impregnados con Rh. Las Figuras 3 y 4 muestran los DRX de los catalizadores calcinados 0.5Rh-DTW5(0.25 y 0.5), 0.5Rh-DTS10(0.25 y 0.5), 0.5Rh-G2(0.25 y 0.5) y 0.5Rh-DT58(0.25 y 0.5). Se observa claramente que la fase cristalina anatasa se conservó después de los procesos de sulfatación e impregnación con Rh. No aparecen líneas de difracción adicionales que correspondan a fases cristalinas relacionadas con el Rh; esto se puede deber al bajo contenido de Rh presente en las muestras o bien a una alta dispersión de las mismas que las vuelven indetectables por esta técnica. En las titanias, la fase anatasa es la más interesante para usarse como catalizador; esto es debido a sus propiedades ópticas y electrónicas, bajo costo, estabilidad química y baja toxicidad

(Ochoa *et al.,*2010). Hay que señalar; sin embargo, que las intensidades de los picos de difracción asignados a la fase anatasa disminuyeron luego de los procesos de sulfatación e impregnación de Rh; esto se traduce en una ligera disminución de la cristalinidad de todas las titanias aquí estudiadas. De igual manera, no se observó que la disminución de la cristalinidad fuera función de la concentración del H_2SO_4 empleado en el proceso de sulfatación. Esto indica que algunos soportes son más resistentes que otros ante este proceso.

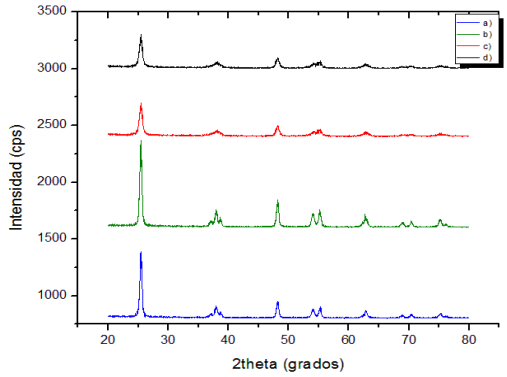


Figura 3. *DRX de los catalizadores. a) 0.5Rh-DTW5(0.25), b) 0.5Rh-DTW5(0.5), c) 0.5Rh-DTS10(0.25) y d) 0.5Rh-DTS10(0.5)*

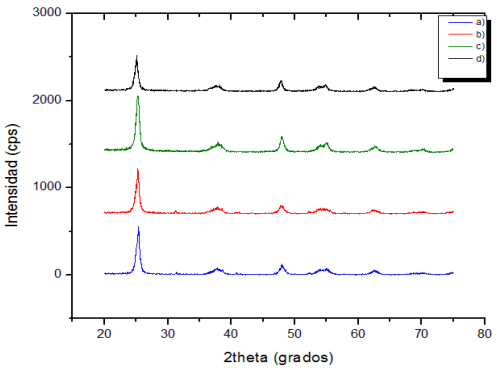


Figura 4. *DRX de los catalizadores. a) 0.5Rh-G2(0.25), b) 0.5Rh-G2(0.5), c) 0.5Rh-DT58(0.25) y d) 0.5Rh-DT58(0.5)*

La caracterización textural de los catalizadores se muestran en las Figuras 5 a 8. Se presentan las isotermas de adsorción-desorción en las Figuras 5 y 6. De acuerdo a la clasificación de la IUPAC todas las isotermas obtenidas fueron de tipo IV, características de sólidos mesoporosos *(Rouquerol et al.,* 2014). En las mismas Figuras se pueden observar que la forma del lazo de histéresis corresponde al del tipo H3, que se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presiones relativamente altas, cercanas a la presión de saturación.

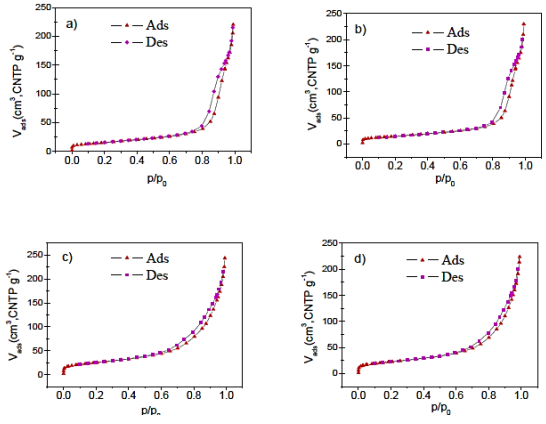


Figura 5. *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores. a)0.5Rh-DTW5(0.25), b)0.5Rh-DTW5(0.5), c)0.5Rh-DTS10(0.25) y d)0.5Rh-DTS10(0.5)*

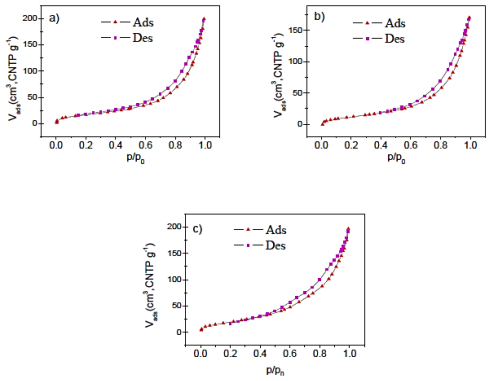


Figura 6. *Isotermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores. a) 0.5 Rh-DT58 (0.25), b) 0.5 Rh-DT58 (0.5) y c) 0.5Rh-G2 (0.25)*

Además, en las figuras 7 y 8, que presentan los resultados de la distribución del tamaño de poros, se observa claramente que el máximo en la distribución de tamaño de poro para todas las muestras analizadas se encuentra en el rango de los mesoporos, ya que según su clasificación, los poros con tamaños entre 2 y 50 nm, pertenecen a este tipo (Sing *et al.,* 1985).

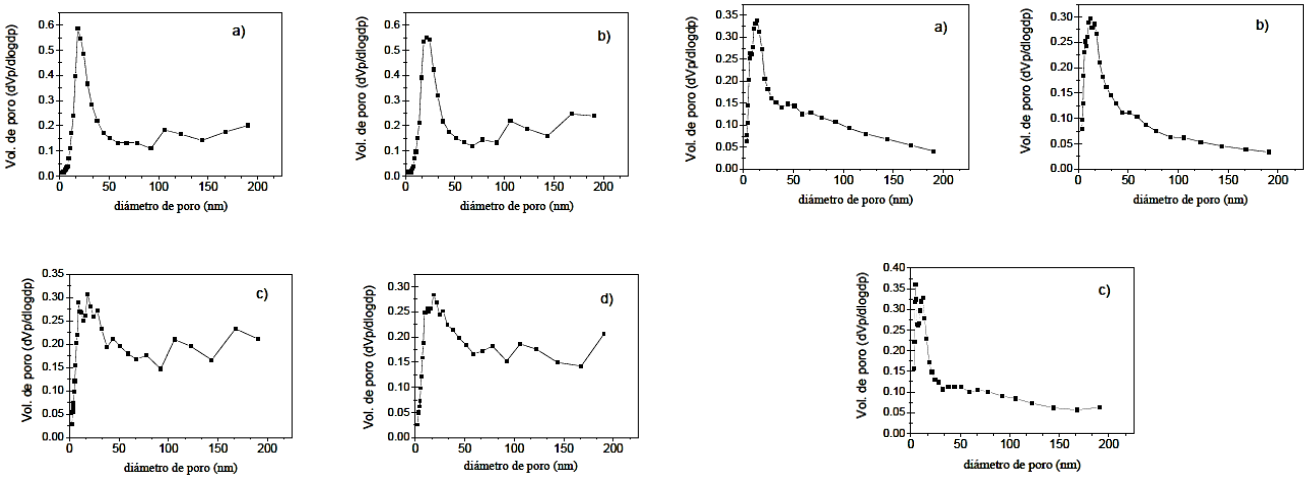


Figura 7. *Distribución de tamaño de poro de los catalizadores a) 0.5Rh-DTW5 (0.25), b) 0.5Rh-DTW5 (0.5), c) 0.5Rh-DTS10 (0.25) y d) 0.5Rh-DTS10 (0.5)*

Figura 8. *Distribución de tamaño de poro de los catalizadores a) 0.5 Rh-DT58 (0.25), b) 0.5 Rh-DT58 (0.5) y c) 0.5 Rh-G2 (0.25)*

En la tabla 3 se muestra el resumen de las propiedades texturales tanto de los soportes comerciales, como de los catalizadores obtenidos. Se observa que el área superficial específica de los catalizadores es menor que la determinada sobre los soportes de los cuales provienen (Medina, 2011). Esto concuerda con la pérdida de cristalinidad observada por DRX.

Tabla 3. *Propiedades texturales de los soportes y catalizadores empleados, calcinados a 500°C*

Titanias comerciales	S_{BET}* (m^2/g)	Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	dp (nm)
DT-W5	78-98	0.5Rh-DTW5(0.25)	53.3	0.33	24.9
		0.5Rh-DTW5(0.5)	53.1	0.34	26.2
DT-S10	95-125	0.5Rh-DTS10(0.25)	90.1	0.37	16.3
		0.5Rh-DTS10(0.5)	80.8	0.34	16.8
DT-58	95-125	0.5 Rh-DT58(0.25)	63.1	0.30	18.9
		0.5 Rh-DT58(0.5)	47.2	0.26	21.5
G-2	250	0.5 Rh-G2(0.25)	83.1	0.30	14.3

*Reportada por el fabricante

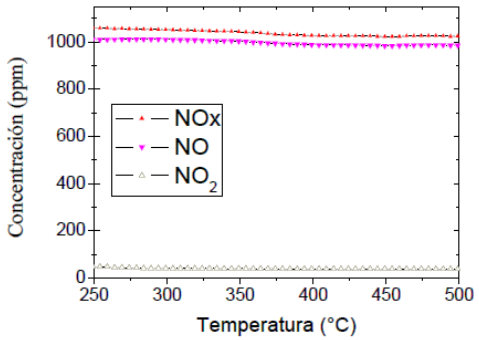


Figura 9. *Reducción catalítica selectiva de NO con propeno, reactor vacío. Concentración de NO, NO_2 y NO_x. 1000ppm NO + 1000ppm propeno + 9% O_2 en He balance, 200cm^3/min*

Para la evaluación catalítica de los catalizadores, primeramente se procedió a realizar la reacción de la reducción catalítica selectiva de NO con propeno en ausencia de catalizador, es decir a reactor vacío. El resultado de este experimento se muestra en la Figura 9 en donde se muestra la concentración de los NO_x en función de la temperatura. Como se puede observar que no existe conversión alguna de los NO_x en el rango de temperaturas estudiado, sólo una pequeña parte del NO introducido forma NO_2 debido a la presencia del O_2 en la mezcla de reacción; esto desde la temperatura ambiente. En todos los casos en los que se usó el Rh no se observó la formación de N_2O que es un producto secundario de la reducción del NO, por lo que la selectividad hacia el N_2 fue de 100% y, entonces, la conversión de los NO_x refleja directamente su conversión en N_2. Por otro lado, dado que en las condiciones de la reacción, la oxidación del NO en NO_2 es inevitable, es preferible expresar la conversión en función de los NO_x y no solamente en función del NO.

En la Figura 10 se presentan los resultados de la evaluación catalítica (conversión de los NO_x y del C_3H_6 en función de la temperatura) del sólido 0.5Rh-DTS10 impregnado con H_2SO_4 0.25 y 0.5M. Se puede observar que la sulfatación del soporte con H_2SO_4 a diferente concentración no tiene efecto alguno sobre la conversión de los NO_x; sin embargo, la conversión del C_3H_6 se ve favorecida a temperaturas más bajas sobre el catalizador que contiene mayor cantidad de sulfatos. La velocidad de oxidación de C_3H_6 determina la cantidad de CO_2 que se produce durante la reacción (Briceño y Castillo, 2008). Por otra parte, se ha reportado que la reducción catalítica selectiva de NO_x con hidrocarburos se favorece en soportes ácidos cuando la reacción sigue un mecanismo bifuncional, como en el caso de los sistemas Rh/TiO2 (Holbrook *et al.*, 2011). Finalmente, se puede observar también que el máximo de conversión de NO_x para ambos catalizadores es de 28% a 380°C. Este desempeño catalítico es ligeramente inferior al reportado con una conversión de NOx de 30% a 368°C sobre catalizadores 1%Rh/DT51. Los resultados de la evaluación catalítica del catalizador 0.5Rh-DTW5 se muestran en la Figura 11. Sobre este soporte se observan pequeñas diferencias en la conversión de lo NO_x en función de la cantidad de sulfatos impregnados. A diferencia del soporte DTS10, el soporte DTW5 contiene 5% w/w de WO_3 quien estaría al origen del comportamiento oxidante más importante hacia el C_3H_6. Según el mecanismo bifuncional propuesto en la catálisis SCR, la activación "suave" del C_3H_6 conlleva a la formación de especies parcialmente oxidadas de éste (aldehídos, cetonas, etc.). La reacción de estas especies parcialmente oxidadas con el NO_2 formado durante la reacción de oxidación de NO a NO_2 produciría propiamente la reacción de SCR para producir N_2 (Figueras *et al.* 2005).Por esta razón es favorable evitar la oxidación profunda (velocidades de reacción elevadas) del C_3H_6.

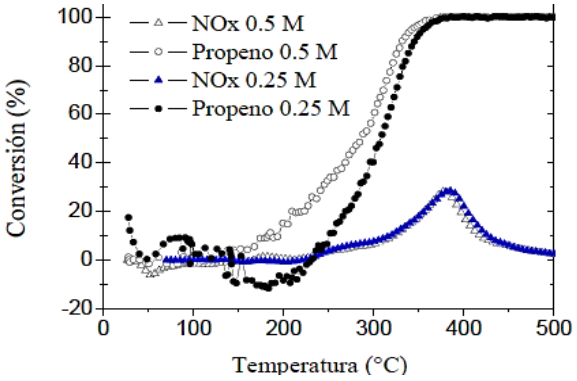


Figura 10. *Reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre 0.5Rh-DTS10 con diferentes cantidades de grupos sulfato 1000ppm NO+1000ppm C_3H_6+9%O_2 en He balance, 200cm^3/min*

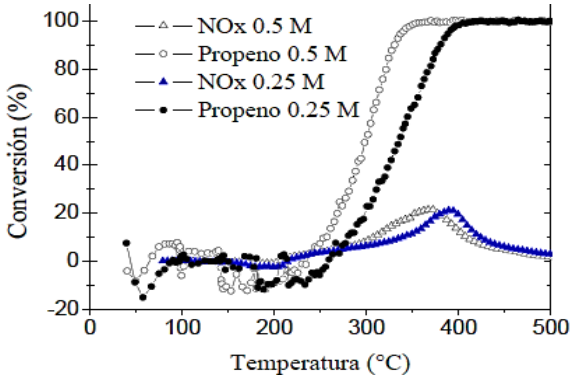


Figura 11. *Reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre 0.5Rh-DTW5 con diferentes cantidades de grupos sulfato 1000ppm NO+1000ppm C_3H_6+9%O_2 en He balance, 200cm^3/min*

En la figura 12 se muestran los resultados de la evaluación catalítica del sólido 0.5Rh-G2 impregnado con diferentes contenidos de grupos sulfatos en su superficie. En este caso, la activación del

hidrocarburo es más "suave" a baja temperatura cuando el sólido contiene más grupos sulfato; sin embargo la conversión del C_3H_6 inicia a una temperatura inferior que sobre el sólido 0.5Rh-G2(0.25). Esto se debe a que el catalizador adquiere mayor carácter ácido cuando se impregna con H_2SO_4 de mayor concentración. Las conversiones de los NO_x sobre los sólidos 0.5Rh-G2(0.25) y 0.5Rh-G2(0.5) son 28 y 30 % respectivamente. En este caso, la sulfatación con cantidades mayores de grupo sulfato trae consigo un ligero efecto benéfico en la reacción al disminuir la temperatura del máximo de conversión de los NO_x, aunque sacrificando ligeramente la conversión de éstos.

La figura 13 muestra los resultados de la evaluación catalítica obtenidos sobre los catalizadores 0.5 Rh-DT58 (0.25) y 0.5 Rh-DT58(0.5). Se puede observar un hecho interesante; sobre este tipo de soporte, la cantidad de grupos sulfatos presentes en la superficie no tiene efecto sobre la conversión del propeno; únicamente sobre la conversión de los NO_x. Cuando el catalizador posee mayor acidez la curva de conversión de los NO_x se desplaza a menores temperaturas sin sacrificar el grado de conversión. Obsérvese que el máximo de conversión (20%) de los NO_x sobre el catalizador 0.5 Rh-DT58(0.25) ocurre a 451°C, mientras que para el sólido 0.5 Rh- DT58(0.5), el máximo (21%) se observa a 386°C. Este resultado hace pensar que el mecanismo de esta reacción sobre este tipo de catalizadores es del tipo bifuncional como se ha reportado en la literatura (Desmartin-Chomel *et al.* 2006). A pesar de este resultado, los niveles de conversión de los NO_x están muy por debajo de lo deseado.

En todas las pruebas catalíticas realizadas hasta aquí no se detectó N_2O, por lo que la selectividad hacía el N_2 fue de 100%. Esto ya ha sido reportado por varios autores (Adelmana y Sachtler, 1997). Por otra parte, la combustión total del propeno para todos los catalizadores se realizó en una temperatura comprendida entre 370 °C y 420 °C. Cabe mencionar que las titanias comerciales DT-W5 y DT-58 tienen en su composición 5% WO_3 y 10% WO_3, respectivamente. Esta diferencia de contenido de WO_3 entre esas titanias no influyó en la conversión de NO_x ya que fue muy similar entre estos catalizadores. El WO_3 es una especie muy oxidante, por lo que se esperaba que el sólido DT-58 que contenía mayor cantidad de dopante WO_3 convirtiera al C_3H_6 a temperaturas menores; lo cual no ocurrió. La diferencia observada en la actividad catalítica pudiera deberse a que la actividad pasaría por un máximo en función de la cantidad de WO_3 contenida en los soportes. Por su parte, la titania G-2 tiene en su composición $CaSO_4$ y la titania DT-S10 contiene 10% de SiO_2 (posee alta área específica y posee excelentes propiedades mecánicas), este último resultó ser el mejor soporte para la preparación de catalizadores a base de Rh.

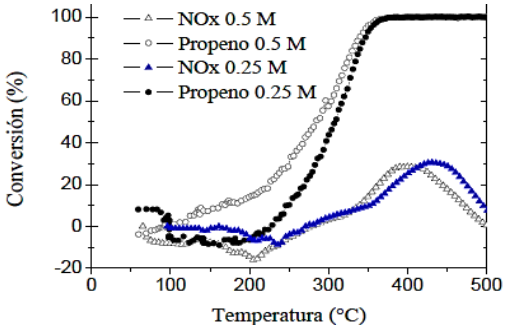


Figura 12. *Reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre 0.5Rh-G2 con diferentes cantidades de grupos sulfato. 1000ppm NO+1000ppm C_3H_6+9%O_2 en He balance, 200cm^3/min*

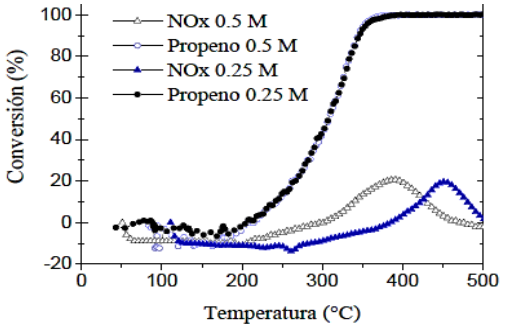


Figura 13. *Reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre 0.5Rh-DT58 con diferentes cantidades de grupos sulfato. 1000ppm NO+ 1000ppm C_3H_6+9%O_2 en He balance, 200cm^3/min*

En la Figura 14 se presentan los resultados de la evaluación catalítica en la reacción SCR de los sólidos 0.5Rh-DTS10 (0.5) y 1Rh-DTS10(0.5); es decir de sólidos provistos de función ácida pero con cantidades diferentes de función metálica (0.5 y 1% w/w de Rh). Estos resultados pueden explicarse si se considera que existe un máximo en la conversión, tanto del C_3H_6 como de los NO_x en función del

contenido metálico. Lo anterior quiere decir que conforme se va aumentando la cantidad de metal, llega un momento en que la actividad catalítica ya no depende de ésta. Este resultado concordaría con lo observado por otros autores al estudiar el sistema Cu/ZrO_2-SO_4 que, según los autores obedece al mecanismo bifuncional en la reacción de SCR de NO con decano (Baylet *et al.,* 2010).

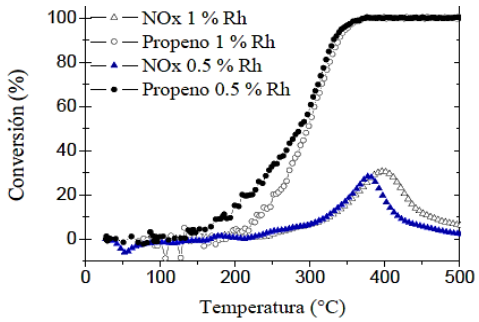


Figura 14. *Reducción catalítica selectiva de NO con C_3H_6 sobre DTS10 (0.5) con diferentes cantidades de Rh. 1000ppm NO+1000ppm C_3H_6+9% O_2 en He balance, 200cm^3/min*

Tabla 4*. Desempeño catalítico para el soporte DT-S10 en la reacción de reducción catalítica selectiva de NOx*

Catalizador	Conversión NO_x		Conversión C_3H_6	
	Max (%)	T_{max} (°C)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
DT-S10	0	-	445	499
DT-S10(0.5)	4	426	406	498
0.5Rh-DTS10	24	399	313	393
0.5Rh-DTS10(0.5)	28	377	288	376

Por otro lado, se propuso estudiar la estabilidad del sólido más activo, 0.5Rh-DT-S10 (0.5)**, en** la reacción de SCR para lo cual el catalizador se sometió a cuatro ciclos de reacción-enfriamiento en el rango de temperaturas estudiado. Los resultados se muestran en la Tabla 5. El sólido presentó una pérdida de actividad catalítica importante desde el segundo ciclo. Debido a este resultado ya no se exploró la estabilidad en régimen estacionario a la temperatura del máximo de conversión en función del tiempo. Tampoco se pudo determinar si se trató solo de una desactivación o de un envenenamiento, para lo cual era necesario volver a activar el catalizador al final del cuarto ciclo para ver si recobraba su desempeño catalítico original.

Tabla 5. *Estabilidad del catalizador 0.5Rh-DT-S10 (0.5) en ciclos de reacción-enfriamiento en la reacción de reducción catalítica selectiva de NOx con propeno*

Ciclos	Conversión NO_x		Conversión C_3H_6	
	Max (%)	T_{max} (°C)	T_{50} (°C)	T_{100} (°C)
Primer ciclo	30	383	311	387
Segundo ciclo	22	368	312	394
Tercer ciclo	24	378	305	377
Cuarto ciclo	11	405	310	387

CONCLUSIONES

En la caracterización por difracción de rayos-X se conservó la fase cristalina anatasa después de los procesos de sulfatación e impregnación con Rh, sólo las intensidades de los picos de difracción disminuyeron; esto se traduce en una ligera disminución de la cristalinidad de todas las titanias aquí estudiadas. Las isotermas obtenidas fueron de tipo IV, características de sólidos mesoporosos y el máximo en la distribución de tamaños de poro para todas las muestras analizadas se encontraron en el rango de poros con tamaños entre 2 y 50nm.

En todos los casos en los que se empleó el Rh en los soportes, no se observó la formación de N_2O que es un producto secundario de la reducción del NO, por lo que la selectividad hacia el N_2 fue de 100% y, entonces, la conversión de los NO_x reflejó directamente su conversión en N_2.

La función ácida es necesaria para la activación temprana del hidrocarburo C_3H_6. Cuando están presentes las funciones: ácida y metálica, la conversión de los NO_x es apreciable, con lo que se puede inferir que el mecanismo de reacción en este tipo de catalizadores es bifuncional.

El catalizador 0.5Rh-DTS10(0.5) mostró la conversión de los NO_x más elevada (28%) a la temperatura más baja posible (377°C), recordando que lo deseable en este proyecto era encontrar conversiones relativamente altas en la región de temperaturas de 300 a 400°C, ya que en tal región operan los motores Diésel. a mayor contenido de Rh en los soportes DTS10 (0.5) se observó que la conversión máxima de los NO_x aumentó, el catalizador con 0.5% w/w de Rh convirtió 28.5% mientras que el que contenía 1% de Rh convirtió 30.5 %.

REFERENCIAS

Adelmana, B. J., and W. M. H. Sachtler. (1997). “The Effect of Zeolitic Protons on NO , Reduction over Pd / ZSM-5 Catalysts.” *Science* 14.

Baylet Alexandre, Capdeillayre Cholé, Retailleau Laurence, Vernoux Philippe, Figueras François, Giroir-Fendler Anne. (2010). “Relation between Partial Propene Oxidation, Sulphate Content and Selective Catalytic Reduction of NOx by Propene on Ceria/sulphated Titania.” *Applied Catalysis B: Environmental* 96(3-4): 434–40.

Briceño, Sarah, and del Castillo Héctor. (2008). “Reducción Catalítica de NOx con Pt Soportado Sobre Zeolitas MFI Modificadas con Cu , Co , Fe , Mn .” *Redalyc* 3: 21.

Cullity, B.D. (1978). Element of X-Ray Difraction *ElementsXRay.pdf*. Second. University of Notre Dame.

Desmartin-Chomel A., Flores J. L., Bourane A., Clacens J. M., Figueras F., Delahay G., Giroir Fendler A. and Lehaut-Burnouf C. (2006). “Calorimetric and FTIR Study of the Acid Properties of Sulfated Titanias.” *Journal of Physical Chemistry B* 110(2): 858–63.

Figueras F., Flores J.L., Delahay G., Giroir-Fendler A., Bourane A., Clacens J.M., Desmartin-Chomel A., Lehaut-Burnouf C. (2005). “Bifunctional Mechanism for the Selective Catalytic Reduction of NOx on Rh/sulfated Titania.” *Journal of Catalysis* 232(1): 27–33.

Holbrook, Billy-Paul Matthew, Baylet Alexandre, Retailleau Laurence, Boriave Antoinette, Vernoux P., Figueras François. (2011). “Sulphated TiO2 for Selective Catalytic Reduction of NOx by N-Decane.” *Catalysis Today* 176(1): 48–55.

López Castañares Rafael, Jaimes Figueroa Ezequiel and Rico Méndez Favio Gerardo. (2001). *Daños a la Salud por Contaminación Atmosférica*. Google Books.

Martínez Ataz, Ernesto, and Díaz de Mera Morales Yolanda. (2012). *Contaminación Atmosférica*. Google libros.

Ochoa Yasser, Ortegón Yamileth and Rodríguez Páez Jorge Enrique. (2010). “Synthesis of TiO2, Anatase Phase by the Sol-Gel Method: Study of the Effect of the Presence of AcacH in the System.” *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia* 52: 29–40.

Rouquerol Jean, Rouquerol Françoise, Philip Llewellyn Guillaume Maurin, Kenneth S.W. Sing. (2014). *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Elsevier.

Sing, K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., (1985). “International Union of Pure Comission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis* reporting Physisorption data for Gas/Solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.” *Pure & Appl. Chem.* 57(4): 603–19.

Síntesis, caracterización y evaluación de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de combustión

Aduna Espinosa Enrique, Flores Moreno Jorge Luis, Soteno Arano Susana Guadalupe

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

eae@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 30 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Para la síntesis de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de la combustión se tomaron como precursores $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ y $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, con relaciones molares Mn/Al de 2, 2.5 y 3. Se variaron parámetros como tipo de combustible (sacarosa o urea), vía de síntesis y finalmente la temperatura de combustión. Las muestras sólidas se trataron térmicamente para obtener el compuesto de interés. Las muestras se analizaron mediante diferentes técnicas para determinar sus propiedades fisicoquímicas. Las técnicas de caracterización fueron la difracción de rayos X (DRX) para determinar las fases cristalinas presentes, la fisisorción de N2 por el método BET para conocer el área superficial, volumen y diámetro de poro, y por último la reducción a temperatura programada (TPR) para analizar el grado de reducibilidad de los óxidos mixtos. Los óxidos mixtos MnAl(O), se pasaron por pruebas catalíticas para evaluar los rendimientos en la eliminación simultánea de hollín y óxidos de nitrógeno (NO_x).

Palabras clave: síntesis, combustión, óxidos mixtos.

ABSTRACT

For the synthesis of mixed oxides MnAl(O) by the method of combustion were taken as precursors $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ and $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, with molar ratios Mn/Al of 2, 2.5 and 3. Varied parameters such as fuel type (sucrose or urea), and finally synthesis pathway combustion temperature. Solid samples were heat treated to obtain the compound of interest. Samples were analyzed using various techniques to determine their physicochemical properties. Characterization techniques were the X-ray diffraction (XRD) to determine the crystalline phases, N_2 physisorption by BET method to determine the surface area, volume and diameter pore, and finally the temperature programmed reduction (TPR) to analyze the degree of reducibility of mixed oxides. The mixed oxides MnAl(O), are passed through catalytic tests to evaluate the performance in the simultaneous removal of soot and nitrogen oxides (NO_x).

Key words: synthesis, combustion, mixed oxides.

INTRODUCCIÓN

Los contaminantes presentes en la atmósfera proceden de dos tipos de fuentes emisoras, las naturales y las antropogénicas. Las fuentes antropogénicas son las que mayores contaminantes aportan al ambiente, ya que son generadas por el hombre. En este trabajo se destacará la problemática que los focos móviles aportan al ambiente, estos emiten una gran cantidad de contaminantes tóxicos (Amestoy, 2009). En particular se hará mención a los camiones, autobuses, locomotoras y todo aquel transporte con motor diésel, ya que estas fuentes son altamente productoras de NO_x y emanan menor cantidad de CO que los motores a gasolina (Instituto, 2013).

El uso de combustibles derivados del petróleo tales como son gas LP, gasolina, kerosina, gasóleo (generación de diésel), entre otros; son indispensables para el funcionamiento de las fuentes móviles, pero debido a la gran cantidad de N_2, O_2 y algunos metales pesados en forma de moléculas orgánicas, presentes en el petróleo, al momento de reaccionar y llevarse a cabo una combustión incompleta dentro de la máquina de los vehículos, se emiten grandes cantidades de contaminantes a la atmósfera. Dentro de estos contaminantes se pueden mencionar NO_x y SO_x los cuales al difundirse en la atmósfera alteran la composición del aire y reaccionan formando sulfatos que a su vez inciden para la formación de la lluvia ácida, negro de humo (CO), entre otros (Gutiérrez, 2014).

Los NO_x son un grupo de gases altamente reactivos, contienen diferentes cantidades de O_2 y N_2 como el NO y NO_2. Los NO_x se forman cuando un combustible es quemado a altas temperaturas y cuando éste contiene compuestos nitrogenados. La lluvia ácida ocurre cuando los SO_x y NO_x reaccionan en el aire y se combinan con vapor de agua en las nubes para formar HNO_3 y H_2SO_4; los cuales son ácidos muy fuertes. Estos ácidos llegan al suelo con la lluvia, filtrándose metales tóxicos, como cadmio, níquel, plomo, manganeso y mercurio desde el suelo y llevándolos a los mantos acuíferos (Rodríguez, 2013).

El negro de humo conocido como CO es uno de los componentes de las mezclas de hidrocarburos que son producto de la combustión interna de los vehículos o de máquinas pequeñas que funcionan con gasolina o diésel. Este hidrocarburo tiene la facilidad de acumularse rápidamente en áreas que aparentemente tienen buena ventilación y es difícil percibir su presencia, ya que no es irritante y carece de color y olor.

La reducción catalítica selectiva, es un método utilizado para remover los NO_x, este sistema los convierte en N_2 y agua, que son parte de la atmosfera naturalmente y no son tóxicos. Así un catalizador es un compuesto capaz de acelerar la transformación de los NO_x en N_2 y agua, es decir el catalizador permite que esta transformación ocurra más rápido que lo normal. Este sistema trabaja a temperaturas menores a 500°C y su eficiencia es casi de un 100%, su único problema es que tiene un costo muy elevado. La reducción no catalítica selectiva, es otro método para remover los NO_x, este sistema es muy similar al anterior, con la diferencia de que como su nombre lo dice no utiliza catalizador pero trabaja con temperaturas mucho más altas, alrededor de 800 a 1150°C, y su capacidad de disminuir los NO_x es de 30 a 75%.

Entre los métodos de síntesis más utilizados y que reporta resultados satisfactorios se encuentra el método conocido como combustión o autoignición. El método de combustión consiste en aprovechar el calor que se libera de la reacción de combustión de un compuesto (combustibles orgánicos como sacarosa, urea o glicina) para facilitar el mezclado de componentes químicos. El proceso de síntesis por combustión se caracteriza por las altas temperatura de reacción, sus intervalos de calentamiento rápidos, y los tiempos cortos de reacción. En la combustión en estado sólido, los materiales iniciales (combustible + reactivos), los intermedios y los finales se encuentran todos en fase sólida. Con este método se tiene la facilidad o ventaja para establecer las condiciones de síntesis. La síntesis por combustión se ha convertido en una técnica importante para la preparación de cerámicos, aleaciones y nanomateriales (Dávila *et al*., 2008). El combustible sirve para dos propósitos principales: primero, se forman complejos con cationes metálicos, lo que aumenta su solubilidad y evita la precipitación

selectiva a medida que se evapora el agua, y segundo, que sirve como combustible para la reacción de combustión (Bulbulian, 2003). La elección del combustible es importante debido a que la exotermicidad de la combustión varía con el combustible, modificando con ello las características de los productos obtenidos (Hwang *et. al*., 2004).

En la actualidad existen una gran variedad de catalizadores para el motor de gasolina, sin embargo, no existen catalizadores para el motor diésel ya que es difícil la reducción de los NO_x a bajas temperaturas, por lo que se quiere generar un catalizador que reduzca estos contaminantes a la temperatura entre 300-400˚C, que es la temperatura de operación de dichos motores.

METODOLOGÍA

Para la obtención de los óxidos mixtos MnAl(O), los precursores utilizados fueron $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ y $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$; como combustible se utilizó urea y sacarosa. Las relaciones molares teóricas Mn/Al fueron 2, 2.5 y 3. A partir de estas relaciones molares, la cantidad de combustible se calculó para el caso de urea con la relación precursor/combustible de 1, y para sacarosa, con la relación precursor/combustible de 0.2. La síntesis de los óxidos mixtos se llevó a cabo mediante dos vías distintas: vía húmeda (síntesis directa) y vía evaporación previa (Sandoval *et al.,* 2008).

En el caso de vía húmeda, los precursores metálicos, en la relación molar Mn/Al deseada se disuelven en agua des ionizada. La solución obtenida se mantiene en agitación durante 10 minutos para posteriormente adicionar el combustible (urea o sacarosa). La solución se introduce entonces en un horno (precalentado) a la temperatura deseada (500, 600 o 700°C). Después de unos minutos la solución sufre una autoignición y se convierte en un sólido. El polvo obtenido es pulverizado en un mortero y posteriormente se somete a un tratamiento térmico por diez horas para eliminar las eventuales impurezas carbonáceas residuales. La temperatura del tratamiento térmico fue de 700°C con una rampa de 5°C/min en un flujo de aire. De esta forma se obtuvieron 3 series (variación de la temperatura) de 6 catalizadores (tres relaciones molares Mn/Al con dos tipos de combustibles) cada una. Así se tiene un lote de dieciocho sólidos diferentes entre sí.

En la Tabla 1 se muestra la nomenclatura de los sólidos obtenidos por vía húmeda y en la Tabla 2 la nomenclatura de los sólidos obtenidos por la de vía evaporación previa. De igual forma; se muestran las diferentes variables de síntesis empleadas.

Las diferentes técnicas de caracterización usadas fueron la difracción de rayos-X (DRX), fisisorción de N_2 y reducción a temperatura programada (TPR). Finalmente, algunos de los sólidos obtenidos se evaluaron en la reacción de eliminación simultánea de hollín y NO. Esto último se realizó con la finalidad de evaluar el efecto de los parámetros de síntesis sobre las propiedades catalíticas de los sólidos obtenidos en una reacción específica. Todos los sólidos sintetizados se analizaron mediante DRX antes del procedimiento de calcinación final a 700°C. Esto tuvo la finalidad de determinar las fases cristalinas formadas a partir del método de combustión y de las variables usadas en éste. Los difractogramas de rayos-X de los sólidos se obtuvieron en un difractometro Philips X´PERT PRO; los sólidos se analizaron en un rango de 5-70 (2θ), con una longitud de onda CuKα1=1.5418Å. Se utilizó un voltaje-amperaje de 45 kV y 40 mA respectivamente. Los difractogramas obtenidos fueron comparados con patrones de difracción y con otros difractogramas reportados en la literatura (Zhang *et. al*., 2007). Las isotermas de adsorción de N_2 de los sólidos se obtuvieron a -196°C para conocer el área superficial, volumen y diámetro de poro; utilizando un aparato de adsorción volumétrica BELSORP (BEL Japan). Antes de la adsorción de N_2, todos los sólidos se desgasificaron a 280°C durante 12h (Kumar *et al*., 2012).

Tabla 1. *Sólidos de los óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos por la vía húmeda (directa) en el método de la combustión, con sus respectivas variables.*

No. De sólido	Nomenclatura	Temperatura [°C]	Combustible	Relación Mn/Al
1	VHR2T500U	500	UREA	2
2	VHR2.5T500U			2.5
3	VHR3T500U			3
4	VHR2T600U	600		2
5	VHR2.5T600U			2.5
6	VHR3T600U			3
7	VHR2T700U	700		2
8	VHR2.5T700U			2.5
9	VHR3T700U			3
10	VHR2T500S	500	SACAROSA	2
11	VHR2.5T500S			2.5
12	VHR3T500S			3
13	VHR2T600S	600		2
14	VHR2.5T600S			2.5
15	VHR3T600S			3
16	VHR2T700S	700		2
17	VHR2.5T700S			2.5
18	VHR3T700S			3

Tabla 2. *Sólidos de los óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos por la vía evaporación previa en el método de la combustión, con sus respectivas variables.*

No. De sólido	Nomenclatura	Temperatura [°C]	Combustible	Relación Mn/Al
19	VER2T600U	600	UREA	2
20	VER2.5T600U			2.5
21	VER3T600U			3
22	VER2T600S		SACAROSA	2
23	VER2.5T600S			2.5
24	VER3T600S			3

***A** manera de ejemplo, la nomenclatura VHR2T500U denota un sólido obtenido por vía húmeda (VH) con relación molar Mn/Al=2 (R2) a una temperatura de combustión de 500°C (T500) empleando como combustible urea (U). De igual forma la nomenclatura VER2T600S denota un sólido obtenido vía evaporación previa (VE) con relación molar Mn/Al=2 (R2) a una temperatura de combustión de 600°C (T600) empleando como combustible sacarosa (S).*

Mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) se puede analizar el grado de reducibilidad de los catalizadores. La medición del consumo de hidrógeno en función de la temperatura permite obtener el denominado termograma de TPR. Las mediciones de TPR de los sólidos analizados (30mg) se realizaron en un equipo BELCAT-B (BEL Japan), que cuenta con un reactor de cuarzo de forma de U, un horno con controlador de temperatura y un detector de conductividad térmica (TCD). El análisis se realizó con un flujo continuo (25mL/min) de una mezcla 3% H_2/Ar, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 700°C. En las condiciones de operación el TCD registró el consumo de hidrogeno (Gutiérrez, 2013).

Algunos de los sólidos obtenidos en la síntesis se sometieron a pruebas catalíticas para la combustión de hollín y eliminación simultánea de NO. Para la evaluación catalítica se utilizó el sistema de reacción que consiste de cilindros de mezcla de gases, controladores de flujo másico para cada gas o mezcla de gases, de un horno y de diversos equipos para la detección de los efluentes. El CO se detectó en un analizador de gases de combustión marca KANE modelo 900 plus, los NO_x se detectaron en un analizador marca Thermo Scientific modelo 42i-HL y el CO_2 se detectó en un espectrómetro de masas marca HIDEN Analytical modelo HPR-20. En cada experimento el sólido evaluado se calentó desde la temperatura ambiente hasta 650 °C a una velocidad de calentamiento de 10 ºC/min en presencia de una mezcla compuesta por 1000 ppm de NO, 10% de O_2 y He como gas de arrastre, en un flujo total de 200 cm^3/min (Kumar *et al*., 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los difractogramas de la serie uno donde los sólidos fueron preparados a 500 °C, en esta serie se tienen picos de menor intensidad comparados con los picos de los difractogramas de la serie dos, los cuales se muestran en la Figura 2 donde los sólidos fueron preparados a 600 °C, así mismo los sólidos de la Figura 3 muestran picos aún más intensos que los dos anteriores, ya que estos se prepararon a una temperatura de 700 °C.

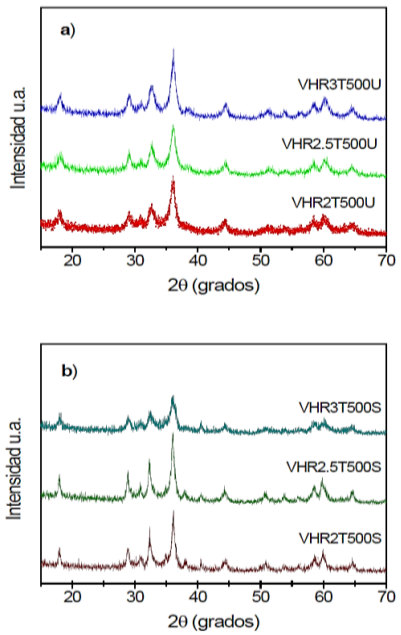


Figura 1. *Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos MnAl(O) con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía húmeda a 500°C. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.*

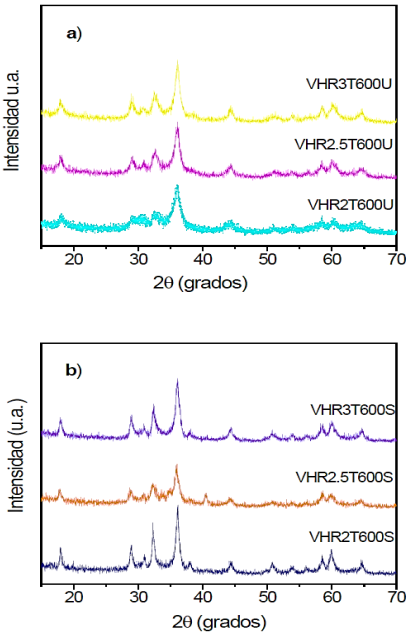


Figura 2. *Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos MnAl(O) con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía húmeda a 600°C. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.*

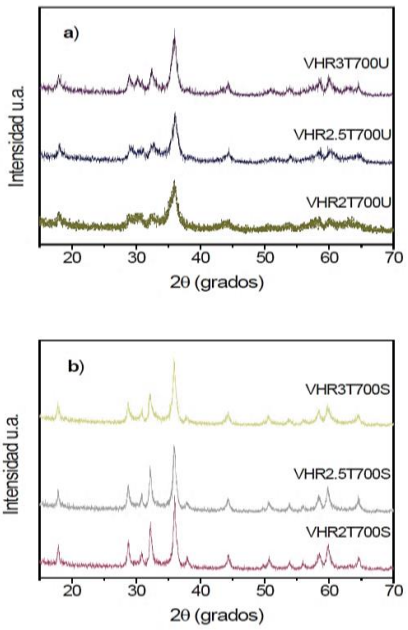


Figura 3. *Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos MnAl(O) con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía húmeda a 700°C. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.*

Lo cual permite afirmar que a una mayor temperatura se tienen picos más intensos y definidos. Se observa que los difractogramas de las tres series muestran picos muy similares, los cuales se presentan en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ); por lo que se tienen dos tipos de estructuras cristalinas, los picos en 18, 31, 36, 44, 59 y 65 (2θ) se atribuyen a tener la estructura cristalina cubica que pertenece a la galaxita y los picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 51, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ)se atribuyen a tener la estructura cristalina tetragonal (Shafiekhani *et al.* 2013). Con las tres relaciones molares se tienen los mismos resultados, por ello, posteriormente se hace un análisis del efecto de la relación molar. Se tienen resultados muy similares sin importar el tipo de combustible, para poder afirmar esto, posteriormente se hicieron comparaciones para estudiar el efecto de las variables restantes en los óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos.

En la Figura 4 se presentan los difractogramas de los sólidos obtenidos en una cuarta serie, estos sólidos se prepararon a una temperatura de combustión de 600°C por la vía evaporación previa con ambos combustibles. Se observan resultados muy similares a los anteriores, por lo que la temperatura no interviene en los resultados de la síntesis de los óxidos mixtos MnAl(O). En los difractogramas se observa que la vía de síntesis no interviene en la estructura cristalina de los sólidos, para afirmarlo, posteriormente se analiza el efecto de las vías de síntesis sobre las estructuras de los sólidos, ya que siguen presentando picos muy similares a los de las series anteriores (Figuras 1, 2 y 3), los cuales se

presentan en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ); se atribuyen a tener la estructura cristalina cubica que pertenece a la galaxita $MnAl_2O_4$ y los picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 51, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ) se atribuyen a tener la estructura cristalina tetragonal Mn_3O_4 (Shafiekhani *et al.* 2013). Además se afirma la hipótesis donde el efecto de la relación molar puede seguirse teniendo la hipótesis de que tampoco interviene para esta vía de síntesis, ya que se tiene los mismos picos y con las mismas intensidades.

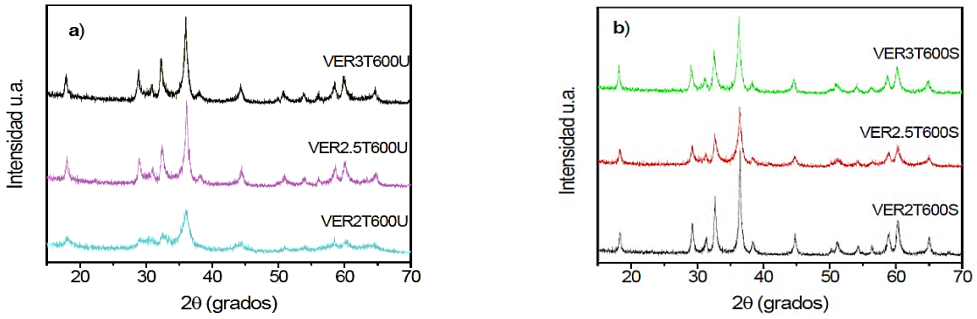


Figura 4. *Difractogramas de rayos-X de óxidos mixtos MnAl(O) con diferente relación molar Mn/Al obtenidos por vía evaporación previa a 600°C. a) Combustible urea, b) Combustible sacarosa.*

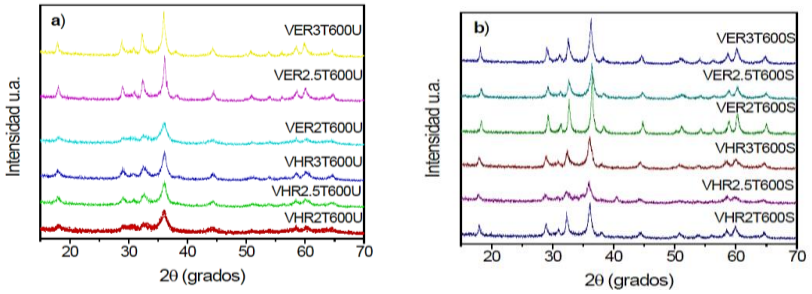


Figura 5. *DRX- Comparación de vías (húmeda y evaporación previa), a) óxidos mixtos MnAl(O) con combustible urea y con las dos vías de síntesis en las tres relaciones molares Mn/Al. b) óxidos mixtos MnAl(O) con combustible sacarosa y con las dos vías de síntesis en las tres relaciones molares Mn/Al.*

La Figura 5 muestra los DRX donde se analiza el efecto de ambas vías de síntesis sobre las estructuras cristalinas de los óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos, a una temperatura de combustión promedio de 600°C. En la Figura 5a) se tienen los difractogramas de los sólidos preparados con urea por las dos vías de síntesis y las tres relaciones molares correspondientes, como se puede observar todos los sólidos siguen presentando los mismos picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ); por lo tanto se tienen las mismas dos estructura cristalinas: $MnAl_2O_4$ y Mn_3O_4, por lo que la vía de síntesis no influye en los resultados de los sólidos obtenidos. En la Figura 5b) se tienen los difractogramas de los sólidos preparados con sacarosa con las dos vías de síntesis y las tres relaciones molares, estos sólidos siguen presentando los picos en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 44, 51, 52, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ). Afirmando que la vía de síntesis no influye en los resultados de los sólidos obtenidos para ambos combustibles. Debido a esto, se hace una última comparación del efecto del combustible por la vía húmeda, a una sola relación molar y a una sola temperatura de combustión. La Figura 6 muestra los difractogramas para la comparación de urea con sacarosa por la vía húmeda, a una temperatura de 600°C y una relación molar de 3. Se puede notar que en ambos combustibles se siguen presentando los mismos picos, con la diferencia que con la sacarosa se tienen picos más definidos, esto quiere decir que con este combustible se tiene una mayor cristalinidad.

Los difractogramas a temperaturas de 600 y 700 °C por ambas vías, presentan picos más definidos, por lo que estas comparaciones permiten afirmar que todas las variables en los rangos establecidos no influyen en los resultados de los sólidos obtenidos. Debido a ello se tomó un difractograma al azar (Figura 7) de los obtenidos y se comparó con otro reportado en la literatura donde se presentan los difractogramas de síntesis de nuevos compuestos $Mn_{0.83}Fe_{0.21}Al_{1.96}O_4$ (Shafiekhani *et al.* 2013), presentando ángulos de difracción muy similares, los cuales son en 18, 31, 36, 44, 59 y 65 (2θ), pertenecientes a la estructura cristalina cubica de $MnAl_2O_4$; los otros ángulos de difracción presentes se ubican en 18, 29, 31, 33, 36, 38, 51, 54, 56, 59, 60 y 65 (2θ) y son muy similares a los mencionados en la literatura (Shafiekhani *et al.* 2013), por lo que se atribuyen a tener la estructura cristalina Mn_3O_4.

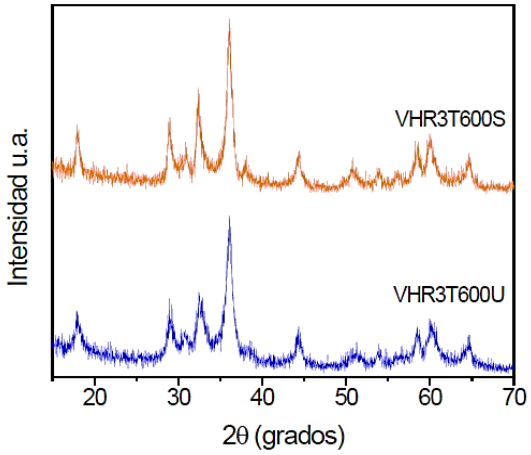


Figura 6. *DRX- por la vía húmeda a 600°C y las tres relaciones molares Mn/Al. Comparación de combustible (urea y sacarosa)*

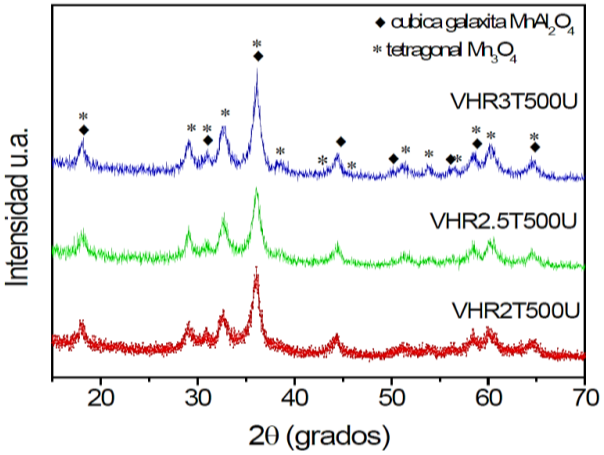


Figura 7. *DRX de óxidos mixtos MnAl(O) por el método de la combustión a 500°C por la vía húmeda y como urea. Indica la estructura cristalina cubica galaxita $MnAl_2O_4$ (♦) y estructura cristalina tetragonal Mn_3O_4 (*)*

Esto hace ser al método de la combustión una mejor alternativa para la obtención de óxidos mixtos MnAl(O), siendo un método de bajo costo, sencillo y con tiempos cortos de combustión ya que se obtienen los mismos óxidos mixtos que por algún otro método largo, complicado y costoso. Las isotermas de adsorción-desorción que presentan los óxidos mixtos analizados (VHR2.5T600U y VHR2.5T600S) se muestran en la Figura 8, como se observa, la histéresis que presentan los dos sólidos MnAl(O) son de tipo H3, correspondiente a sólidos, consistiendo de agregados o aglomerados de partículas, uniformes o no en su tamaño o forma. Este tipo de histéresis se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativa alta cercana a la presión de saturación (Rouquerol *et al.* 1994), por lo que el combustible no influye en los resultados de las isotermas de adsorción-desorción.

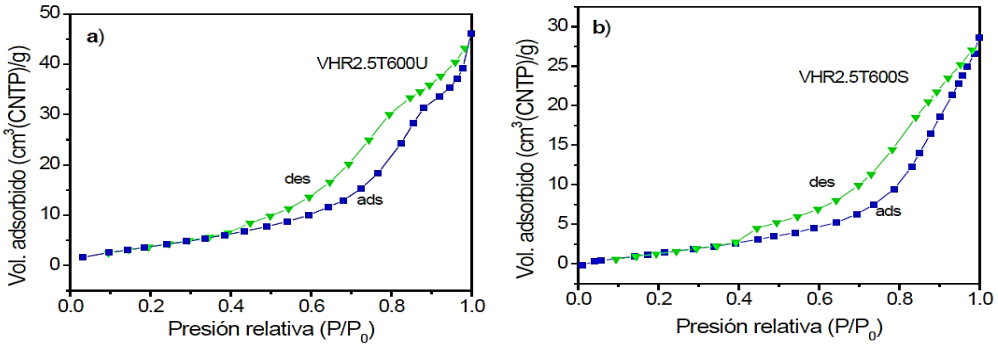


Figura 8. *Isotermas de adsorción-desorción de óxidos mixtos MnAl(O), síntesis por vía húmeda, con Relación Molar de 2.5, a T combustión de 600 °C. a) combustible urea. b) combustible sacarosa.*

En la Figura 9a) se tiene una distribución de poro de 2.5 a 15nm, comparado con la Figura 9b) se tiene una distribución de tamaño de poro de 5 a 17.5nm, por lo que resultan muy similares, teniendo en ambos casos sólidos mesoporosos (Rouquerol *et al.* 1994). Por lo que el combustible de la síntesis no afecta en el tamaño de poro. En la Tabla 3 se señalan los valores obtenidos a través del análisis de fisisorción de N_2 para el soporte analizado por el método BET.

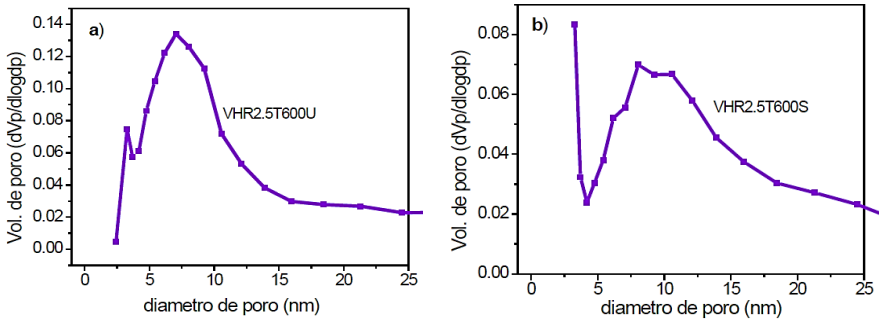


Figura 9. *Método BET. Gráficas del diámetro de poro de óxidos mixtos MnAl(O) sintetizados por la vía húmeda, con una temperatura de combustión de 600 °C y una relación molar Mn/Al de 2.5. a) con combustible urea. b) con combustible sacarosa.*

En base a estos resultados el tipo de combustible no influye en los resultados de la síntesis de óxidos mixtos. Se tiene una isoterma de adsorción desorción del tipo IV con histéresis del tipo H3, con mesoporos ya que su anchura está comprendida entre 2 a 50nm.

Tabla 3. *Óxidos mixtos MnAl(O) caracterizados por el método BET.*

Óxidos mixtos	Área BET [m^2/g]	Volumen de poro [cm^3/g]	Diámetro de poro [nm]
VHR2.5T600U	17.2	0.07	15.51
VHR2.5T600S	10.5	0.04	16.03

La cantidad de consumo de hidrógeno de la reducción de Mn de los diferentes sólidos preparados por el método de la combustión se resume en la Tabla 4. En la Tabla 5 se puede observar con claridad los resultados de cada sólido sometido a las pruebas catalíticas. En base a estos resultados los sólidos preparados con sacarosa (VHR2.5T600S y VHR3T600S) resultan ser una mejor opción para usarse como catalizadores en la eliminación simultánea de hollín y óxido nítrico, ya que se tienen resultados tentativos dentro del rango de operación de los motores diésel, a diferencia de los sólidos sintetizados con urea, requieren temperaturas mayores al rango de operación de dichos motores para la conversión de los NO_x, lo que no los hace ser una buena alternativa como catalizadores para la eliminación

simultánea de hollín y óxido nítrico. Además que se comprobó que los óxidos mixtos si tienen buenos resultados de selectividad, ya que el sólido sin catalizador a una temperatura de 620°C tiene una selectividad del 49% y con catalizador a una temperatura desde 330°C se encuentra en un rango de selectividad del 99-100%. Por otro lado el sólido sin catalizador a una temperatura de 420°C tiene una eliminación de NOx de apenas 0.22%, el sólido con catalizador a una temperatura de 333°C presenta una eliminación de NOx del 3.72%.

Tabla 4. *Propiedades de reducción de los óxidos mixtos MnAl(O).*

Sólido	T_{inicio} [°C]	$T_{máx}$ [°C]
VHR2.5T600U	310	505
VHR2.5T600S	300	460
VER2.5T600U	310	460
VER2.5T600S	300	480

Tabla 5. *Temperatura máxima a la cual se produce la formación de CO_2 y conversión de NO_x.*

Catalizador	Formación de CO_2		Conversión de NO_x	
	$T_{máx}$ [°C]	Selectividad CO_2 [%]	$T_{máx}$ [°C]	X [%]
Hollín sin catalizador	620	49	420	0.22
VHR2.5T600U	472	99.6	473	4.68
VHR2.5T600S	439	99.9	333	3.72
VHR3T600U	456	100	460	5.93
VHR3T600S	462	99.9	373	8.66

La Figura 10 presenta los perfiles de TPR de los sólidos MnAl(O) con cada combustible; la temperatura máxima de los sólidos VHR2.5T600U, VHR2.5T600S, VER2.5T600U, VER2.5T600S es de 505, 460, 460 y 480 °C respectivamente, lo cual sugiere que en los cuatro sólidos el Mn reducible podría ser de tipo Mn_3O_4, lo que confirma una de las estructuras cristalinas en los resultados de la caracterización de DRX. En las Figuras 10a) y 10b) los termogramas de los sólidos sintetizados por el método de la combustión con urea, presentan cuatro picos de reducción, en los cuales a una temperatura de inicio de 310 °C el Mn se reduce de Mn^{+7} a Mn^{+2}; mientras que los termogramas de los sólidos sintetizados por el método de la combustión con sacarosa, presentan tres picos de reducción, en los cuales a una temperatura de inicio de 300 °C el Mn se reduce de Mn^{+7} a Mn^{+3}, por lo que en los cuatro solidos se tienen las estructuras $MnAl_2O_4$ con el Mn en estado de oxidación de +2 y, la estructura Mn_3O_4 con el Mn en estado de oxidación de +2, +3 (McKenzie, 1971). Debido a estos resultados se confirma que se tienen dos estructuras cristalinas. En la Figura 11 se observa la oxidación de hollín de cada sólido, el hollín sin catalizador. Los efluentes de la reacción como CO, CO_2 y NO_x se analizaron a la salida del reactor.

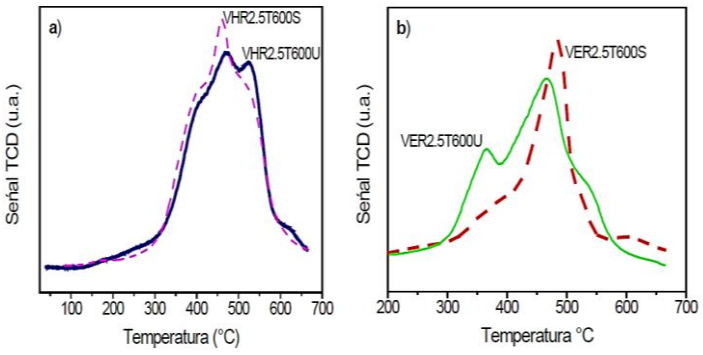


Figura 10. *Termograma de óxidos mixtos MnAl(O) obtenidos a una $T_{combustión}$=600 °C, a) sin evaporación (urea y sacarosa) b) evaporación (urea y sacarosa).*

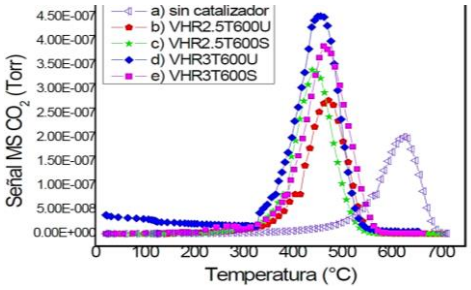


Figura 11. *Rendimiento en la combustión de hollín. Muestra los perfiles de formación de CO_2. a) Hollín sin catalizador, y con catalizador b) VHR2.5T600U, c) VHR2.5T600S, d) VHR3T600U, e) VHR3T600S.*

CONCLUSIONES

Se sintetizaron óxidos mixtos MnAl(O) mediante el método de combustión, el cual es un método rápido y con bajos costos de operación, a comparación de otros métodos convencionales. El combustible determina la cantidad de energía liberada en forma de calor, el cual es aprovechado para la mezcla de los precursores $Mn(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$ y $Al(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$, y entonces formar los óxidos mixtos. En la caracterización de DRX se presentaron dos estructuras cristalinas, pertenecientes a la galaxita y la tetragonal. Los parámetros variados (relación molar Mn/Al, combustible, vía de síntesis y finalmente la temperatura de combustión) no intervinieron en los resultados, ya que en todos los difractogramas se presentaron los mismos ángulos de difracción, con la única diferencia que a mayor temperatura y con combustible sacarosa se tienen picos más definidos.

En la caracterización de fisisorción de N_2 se tienen isotermas del tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, los resultados de los sólidos obtenidos presentan un tamaño de poro de 12.5nm, lo que confirma que son mesoporosos. Se tiene histéresis del tipo H3, la cual se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presión relativas altas cercanas a la presión de saturación. Se tiene un área BET de 10 a 17m^2/g y un volumen de poro de 0.04 a 0.07cm^3/g. En la caracterización de reducción a temperatura programada, los sólidos obtenidos con urea presentan cuatro estados de reducción, mientras que los sólidos obtenidos con sacarosa presentan tres estados de reducción, por lo que en esta técnica, la variación del combustible, si afecta la síntesis de los óxidos mixtos.

En las pruebas catalíticas, los óxidos mixtos seleccionados para la eliminación simultánea de hollín y NO_x, presentaron en un rango de temperaturas de 330 a 550 °C para la oxidación del hollín, una selectividad del 99 al 100%, y en la reducción de NO_x se presentaron en un rango de temperaturas de 330 a 470 °C con un porcentaje de conversión de hasta 8.66%. Se observa que sin catalizador, el hollín presenta en la oxidación a la temperatura de 620 C una selectividad de apenas 49%, y en la reducción de NO_x a la temperatura de 420 °C alcanza la conversión de 0.22%. Por lo que los óxidos mixtos obtenidos en la síntesis por el método de la combustión, son de gran utilidad como catalizadores para la oxidación del hollín, pero por otro lado, no se tiene una buena eficiencia para la reducción de los NO_x, ya que se tienen conversiones muy bajas.

REFERENCIAS

Amestoy A. J. (2009). El Planeta tierra en peligro (Calentamiento Global, Cambio Climático, Soluciones). 1ª Ed. Club Universitario, p.73–75

Bulbulian G. S. (2003). Síntesis de silicatos de litio generadores de tritio por un método modificado de combustión. Tesis de Maestría. Universidad Autónoma del Estado de México.

Dávila V., Lima E., Bulbulian S., Bosch P., (2008). Mixed Mg(Al)O oxides synthesized by the combustion method and their recrystallization to hydrotalcites. Elsevier. Microporous and mesopourus Materials, 107: 240-246.

García D. V. (2005). Nuevos compuestos tipo hidrotalcita sintetizados por combustión: su efecto memoria. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa, México.

Gutiérrez G. M. (2013). Efecto de la adición de tungsteno en la preparación de catalizadores bimetálicos NiMoP/y-Al2O3-Si para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dibenzotiofeno. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, México.

Hwang T., Wu Y., Wan J.J., Tsai S. (2004). Development of a novel combustion synthesis method for synthesizing of ceramic oxide powders. Materials Science and Engineering: B., 111: 49-56.

Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. (2013). Contaminantes criterio. SEMARNAT. México, D.F. Recuperado el 7 de mayo del 2015, de http://www.inecc.gob.mx/calaire-indicadores/523-calaire-cont-criterio

Kumar P.A., Tanwar S. B., Russo N., Fino D. (2012). Soot combustion improvement in diesel particulate filters catalyzed with ceria nanofibers. Elsevier. Chemical Engineering Journal, 207-208: 259-263.

McKenzie, R. M. (1971). The synthesis of birnessite, cryptomelane, and some other oxides and hydroxides of manganese. Mineralogical magazine, 38: 493-502.

Rodríguez F. (2013). Gases contaminantes en los motores diésel. Publicamion. México, D.F. Recuperado el 4 de mayo del 2015, de http://www.publicamion.com.co/revista/editorial.html

Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. (1994). Adsorption by powders and porous solids, principles methodology and applications. 1ª Ed. Academic Press, p.18-23.

Shafiekhani A., SaeidFirozeh H. (2013). Influence of FeMnAl2O4 and synthesis of novel compound Mn0.83Fe0.21Al1.96O4. Elsevier. Physica B. Condensed Matter, 421: 123.

Sandoval, M. D., Gaona J. S., Caneiro, A. (2008). Síntesis y caracterización de hexaferrita de bario por el método de combustión. Revista latinoamericana de metalurgia y materiales, 28: 4-9.

Zhang Z., Mou Z., Yu P., Zhang Y., Ni Xianzi. (2007). Diesel soot combustion on potassium promoted hydrotalcite-based mixed oxide catalysts. Elsevier. Catalysis communications, 8: 1621-1623.

Evaluación de óxido de calcio promovido con cobre para la adsorción de dióxido de carbono

Hernández Hernández Yozelin[1], Salmones José[1],
Zeifert Beatriz[2], Vázquez Tamara[1], Contreras Larios José Luis[3]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Catálisis y Materiales, A. C. ESIQIE IPN,
Av. IPN s/n Col. Lindavista, México, D.F. CP 07738.

[2]Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. ESIQIE IPN,
Av. IPN s/n Col. Lindavista, México, D.F. CP 07738.

[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, CBI Energía,
Av. San Pablo 180. Col. Reynosa, México, D.F. CP 02200.

jose_salmones@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se empleó óxido de Cobre en composición variable depositado en soportes de óxido de calcio; con la finalidad de cuantificar la adsorción de dióxido de carbono. Las muestras se sintetizaron mediante el método de impregnación, mediante agitación mecánica por contacto en solución acuosa de la sal precursora del metal (Cu(NO3)2·3H2O), controlando variables como la temperatura de calcinación, agitación y tiempo de contacto. Se caracterizaron por diferentes técnicas como: Microscopía electrónica de barrido (SEM), Espectroscopía de energía dispersiva (EDS), análisis de área específica y volumetría dinámica de adsorción.

Palabras clave: almacenamiento CO_2, catalizadores Cu/CaO.

ABSTRACT

Copper oxide deposited on supports variable composition of calcium oxide was employed; in order to quantify carbon dioxide adsorption. Samples were synthesized by the method of impregnation, through mechanical agitation by contact in aqueous solution of precursor salt of the metal ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$), controlling variables such as temperature of calcining, agitation and contact time. They were characterized by different techniques such as: scanning electron microscopy (SEM), spectroscopy, energy dispersive (EDS), specific area and dynamic volumetric analysis of adsorption.

Key words: CO_2 storage, Cu catalysts/CaO.

INTRODUCCIÓN

Debido a la problemática que actualmente representan los gases de efecto invernadero en las estaciones del año y temperatura de la tierra, se está planteando alternativas para la captura y almacenamiento de estos gases, entre los que sobresale el CO_2, ya que este permanece en el ambiente entre 50 años antes de transformarse o degradarse (Wan Nor Roslam et al., 2013, y Aveen *et al.*, 2012).

Cabe destacar que dentro del sector industrial, la industria manufacturera es la más relevante ya que gran parte de las emisiones producidas de CO_2 provienen de esta; destacándose cinco sectores que son: la de papel, comida, refinerías de petróleo, químicas y metalúrgicas. (D.M. D´Alessandro, et al. 2010).

Actualmente existen tres tecnologías básicas para la separación de CO_2: absorción, adsorción y los procesos de membrana; han sido ampliamente estudiados destacándose, la captura de CO_2 por absorbentes físicos y membranas. La captura de CO_2 por adsorbentes físicos como materiales basados en carbono inorgánico, o materiales porosos como zeolitas es y ha sido un proceso más eficientemente energéticamente hablando, en comparación con los adsorbentes químicos. Esto se sabe que es debido a la ausencia de la formación de nuevos enlaces químicos entre el sorbato y el adsorbente. (Aveen Kaithwas, et al. 2012), (Góra-Marek K, et al. 2012), (Guojun Yin, et al. 2013), (Honghong Yi, et al. 2012), (Khelifa A, et al. 1999), (Krista S. Walton, et al. 2006), (Singh R, et al. 2009), (Xi J, Lei L, et al. 2015).

En relación con lo mencionado, esta investigación en forma global tiene el interés de desarrollar prototipos basados en óxidos de calcio; con diferentes porcentajes de óxido de Cobre, con la finalidad de adsorber este contaminante, e incidir en la medida de lo posible a abatir o disminuir la concentración de CO_2, particularmente en esta publicación se analizan los resultados de caracterización mediante las técnicas de MEB, EDS, sorción de nitrógeno BET, y volumetría.

La investigación tiene como propósito ser una nueva alternativa para la captura y almacenamiento de CO_2, para las industrias que emitan contaminantes y que puedan reutilizar ese gas a partir de una separación y así utilizarlo para un nuevo proceso como materia prima. Aprovechando la eficiencia de los materiales seleccionados por su bajo costo y fácil obtención. La evaluación de los catalizadores fue realizada a escala laboratorio.

METODOLOGÍA

Se prepararon cuatro muestras, soporte (CaO) impregnadas con óxido de Cobre a diferentes concentraciones (5, 10, 20 y 30% peso). El proceso de impregnación fue realizado en medio acuoso, usando agua desionizada, para obtener óxido de Cobre, se empleó el precursor $Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$, con el cual se realizaron los cálculos correspondiente para los diferentes porcentajes, una vez realizada la impregnación, cuidándose la agitación magnética; se secaron las muestras durante 24 horas a una temperatura de 100 °C, esto con la finalidad de eliminar el agua fisisorbida, una vez terminado este proceso se calcinaron las muestras empleando un horno tubular donde permanecieron por un lapso de 5 horas a 500 °C, cabe destacar que la temperatura de calcinación fue seleccionada mediante el previo estudio termogravimétrico del precursor de CuO. Detalles de la síntesis de los materiales se muestran en la figura 1.

La textura en general y la determinación del área específica fue determinada mediante un equipo Micromeritics 2600, el método utilizado fue el Modelo BET, donde para cada caso en particular las muestras fueron pretratadas a 200 ºC en condiciones de vacío ($1x10^{-4}$ torr).

En cuanto al método volumétrico, generalmente son diseñados en vidrio y acoplados a sistemas de alto vacío ($1x10^{-6}$ torr) (Camacho, A. A., 2015), y han sido hasta ahora los equipos más ampliamente usados para medir la adsorción, sin embargo en nuestro caso el equipo utilizado fue un sistema

construido en acero. El experimento consiste en un pretratamiento y la inyección del CO_2, siguiendo las siguientes etapas.

1. Pretratamiento, consiste en calentar la muestra mediante un horno a 400 °C durante 1 hora, en la cual con ayuda de una bomba se realiza vació cada 20 minutos.
2. Enfriamiento de la muestra hasta 25 °C.
3. La inyección de CO_2 y posterior estabilización de la presión (quimisorción).
4. Se realiza nuevamente vacío a la muestra.
5. La inyección de CO_2 y posterior estabilización de la presión (fisisorción).

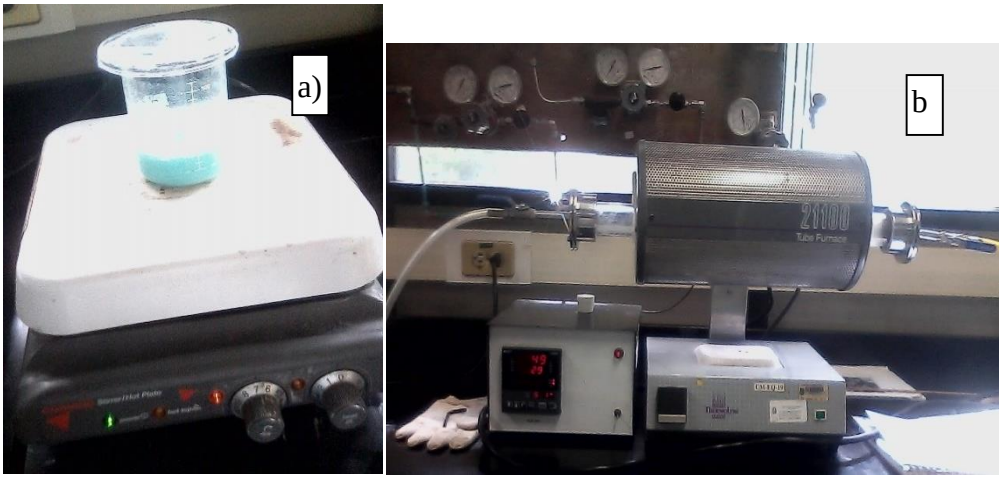


Figura 1. *Se muestra: a) Método de Impregnación, b) Calcinación de muestras para la eliminación de compuestos no requeridos.*

La caracterización topográfica y la composición de la superficie de la muestra se realizó en un microscopio Quanta 3D FEG (marca FEI), con una distancia de trabajo (WD) de 4 mm, una aceleración de voltaje 3.0 kV y una presión de vacío de 1.3 mbar. El equipo posee tres detectores de electrones secundarios optimizado para el uso en alto vacío, bajo vacío y modo ambiental, así como un detector de electrones retrodispersados que a su vez tiene la opción de modo composición o modo topografía. El microscopio tiene acoplado un detector de dispersión de rayos X modelo Apollo X.

La preparación de la muestra para su inspección por el MEB consistió en que la muestra fue espolvoreada sobre una cinta de grafito con pegamento en doble cara, apostada sobre un pedazo de barra de latón. Posteriormente se evaporó Au y Pd sobre la muestra, para hacerla conductora, condición necesaria para la obtención de las imágenes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Fisisorción

Las muestras han sido caracterizadas estructuralmente mediante el uso de un equipo ASAP 2600, la muestra YOS01 indica que el área determinada mediante el modelo de BET; presenta un valor de 21.58 m^2/g, con un volumen de poro de 0.13 cm^3/g, los valores se encuentran en la tabla 1, donde lo significativo de la misma es el decremento de área y del volumen de poros, conforme se incrementa la carga de metal. Aunado a lo anteriormente mencionado se observa de los datos presentados en la tabla 1, que el diámetro de poro para esta muestra fue de 228.46 Å y éste decrece conforme se incrementa el contenido de Cobre, véase los resultados mostrados en la tabla 1 para las muestras YOS02, YOS03 y YOS04.

Tabla 1 *Resultados de Sorción de N_2 para muestras de óxido de calcio a composición variable*

Muestra	Composición % Cu	Área específica BET m^2/g	Volumen poro cm^3/g	Diámetro de poro Å
YOS01	5	21.58	0.138	228.46
YOS02	10	10.27	0.043	164.65
YOS03	20	11.64	0.053	168.29
YOS04	30	11.23	0.052	164.09

Un ejemplo de isoterma de adsorción se muestra en la figura 2, siendo el caso de análisis, correspondiente a la muestra YOS01, en ella se muestran una débil adsorción en la zona de micro y mesoporosidad, asociado a poros de diámetro promedio altos y un proceso de histéresis poco significativo en la zona de porosidad alta fuerte adsorción a $p/p_0 > 0.9$.

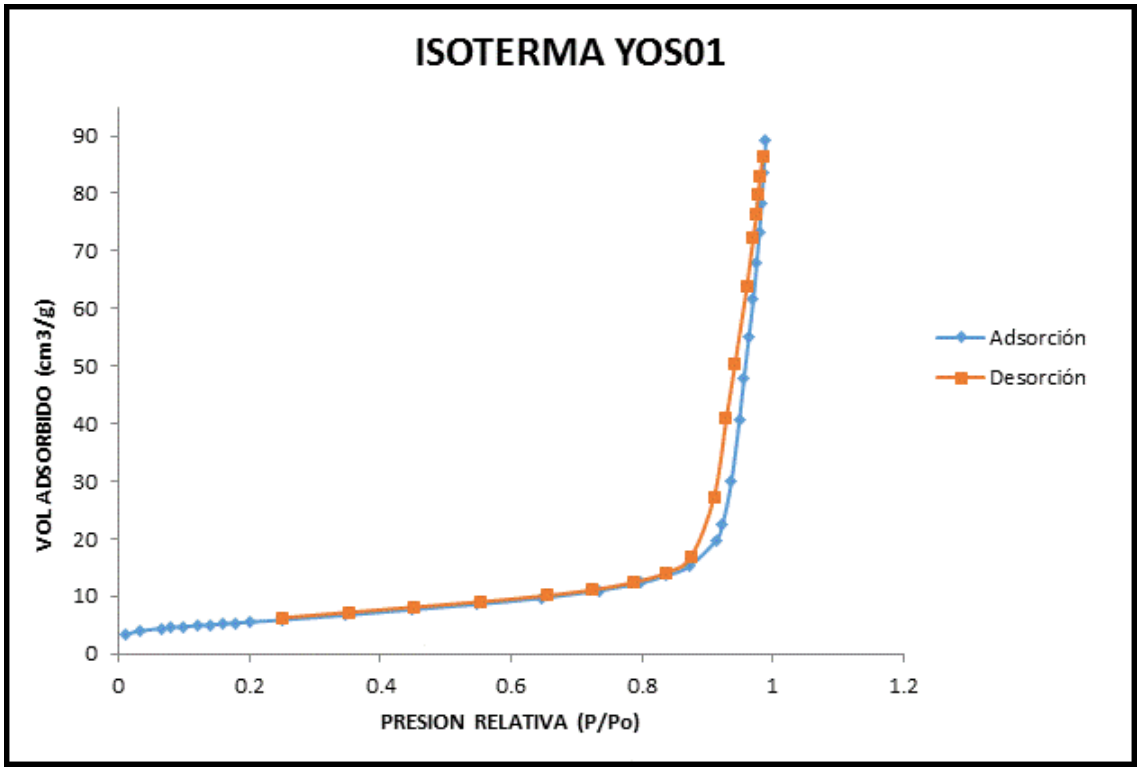


Figura 2. *Isoterma de adsorción-desorción de CaO para la muestraYOS01*

En cuanto a la distribución de poros, correspondiente a la misma muestra YOS01 en la figura 3 se obtuvo un pico máximo de desorción correspondiente a 250 Å y una distribución de poros hasta de 1500 Å, por otra parte la adsorción presenta un comportamiento tipo gaussiana más amplio correspondiente a valores de 300 a 500 Å.

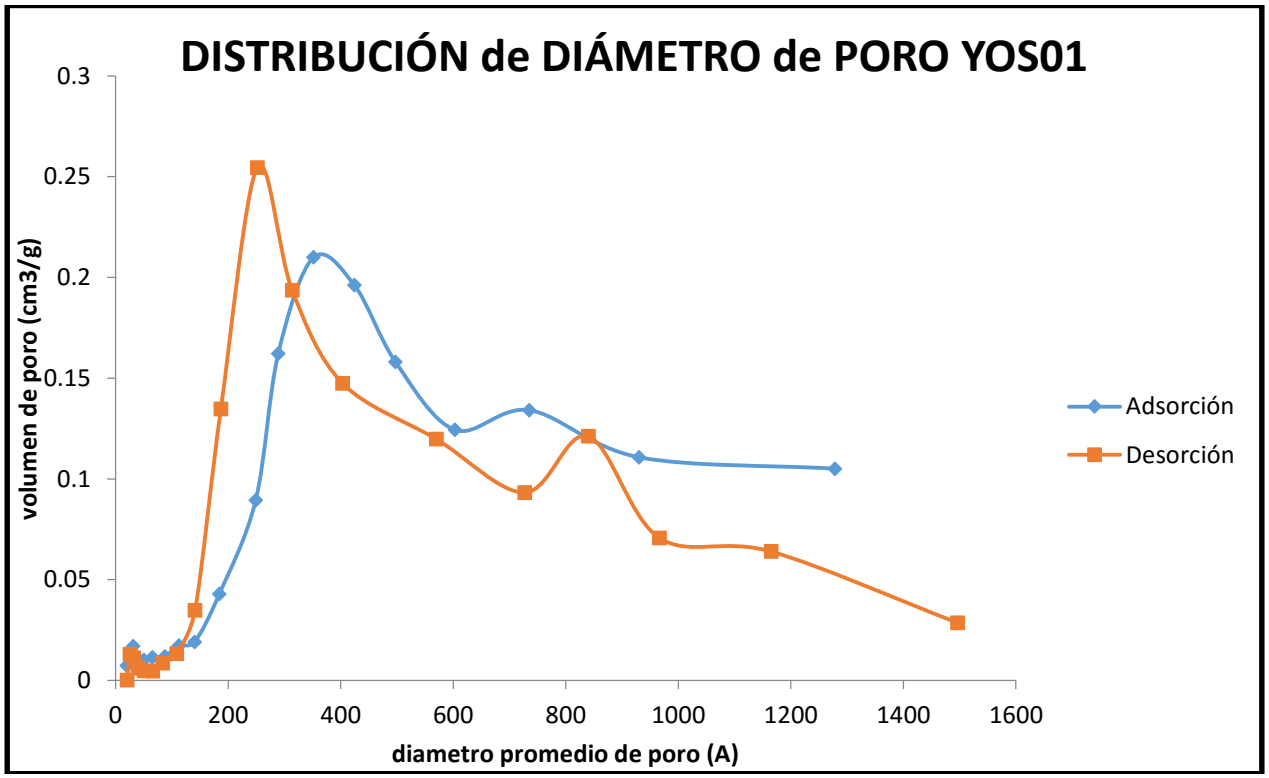


Figura 3. *Distribución de poro en la muestraYOS01*

Resultados MEB

En la figura 4, se observa la morfología del óxido de calcio impregnado con óxido de Cobre al 10 % peso, apreciándose que se obtuvieron aglomerados o cúmulos del metal. Los estudios de MEB efectuados en la muestra YOS02, (ver figuras 4a, 4b, 4c, y 4d) corresponden a las microfotografías, que fueron determinadas a 500 aumentos con resolución de 1 µm, a 3000 aumentos con resolución de 1 µm, a 10000 aumentos con resolución de 1 µm y finalmente a 50000 aumentos con resolución de 100 nm, donde se indica básicamente la presencia del Cobre con diversos facetamientos con el óxido precursor, de calcio.

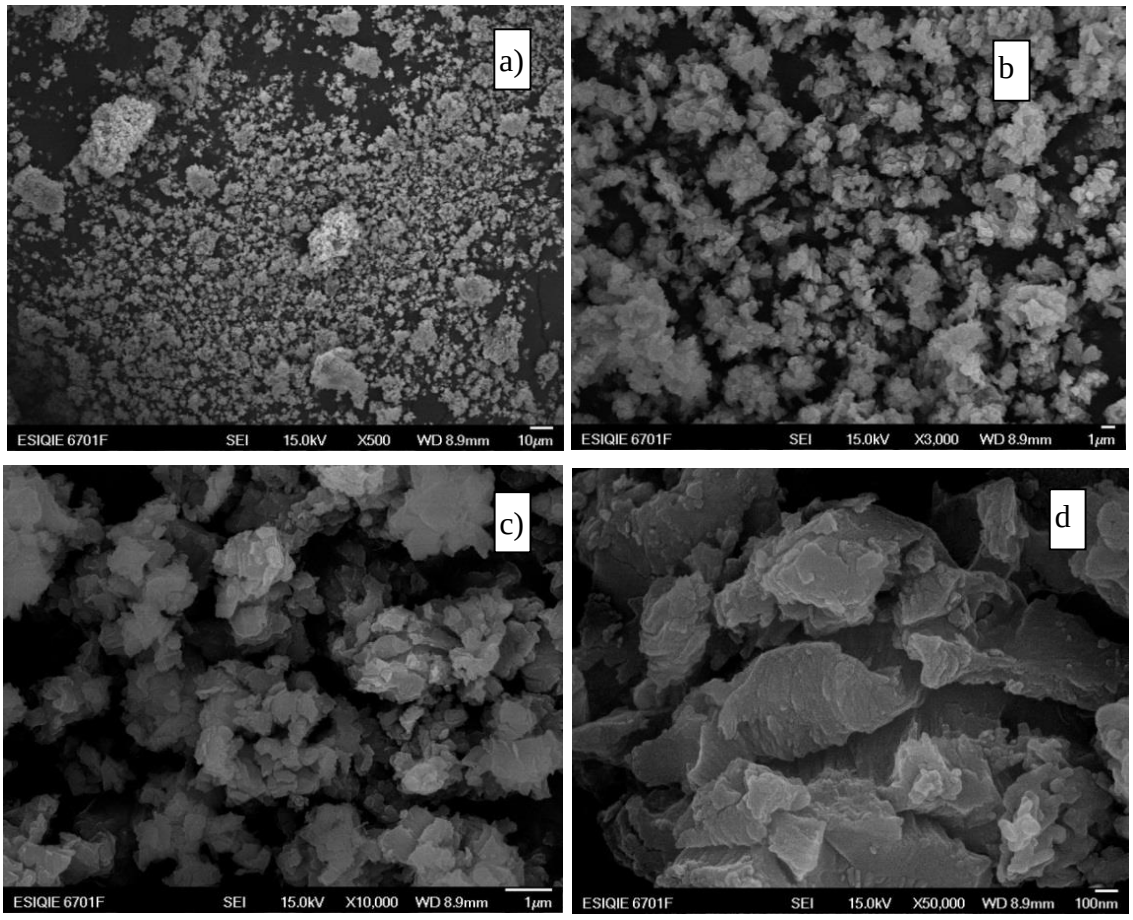


FIGURA 4. *Muestra YOS-01. Imagen panorámica obtenida de MEB. a) 500 aumentos con resolución de 1 µm, b) 3000 aumentos con resolución de 1 µm, c) 10000 aumentos con resolución de 1 µm, d) 50000 aumentos con resolución de 1 µm.*

Resultados EDS

En el espectro, del resultado del análisis cualitativo, véase figura 5, se observó la presencia de los elementos químicos Ca, Cu y de O provenientes de la muestra, tal y como se esperaba. También se observa la línea de carbón, proveniente de la cinta de grafito, que se utilizó para esparcir la muestra. Se detecta Au y Pd, que son provenientes del recubrimiento realizado sobre las muestras para hacerlas conductoras, condición necesaria para la obtención de imagen.

Se muestran el espectro obtenido relacionado con el análisis de la zona 1 de la muestra. Además, se presentan los resultados cuantitativos de los elementos de interés en la muestra. Los resultados cuantitativos indicaron que la composición es homogénea, dado que en dos zonas diferentes de la muestra, seleccionadas al azar, sus valores numéricos son muy cercanos.

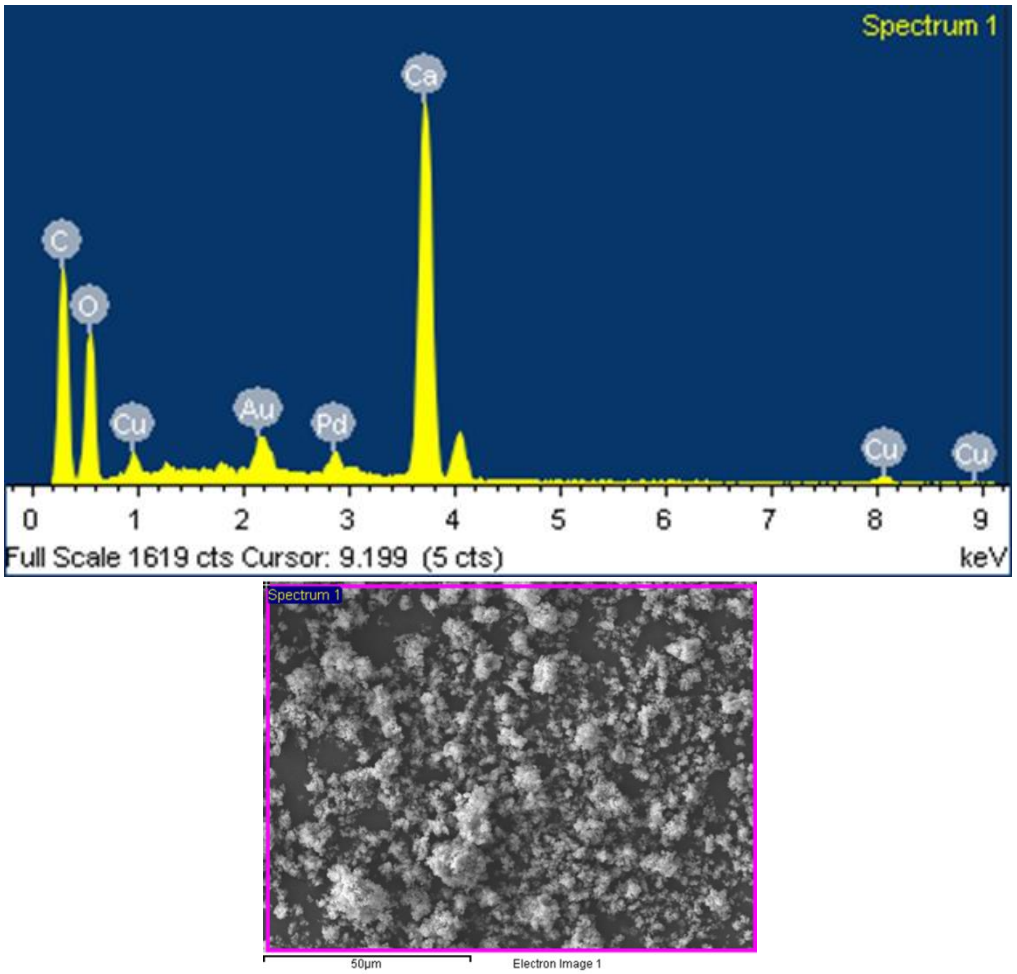
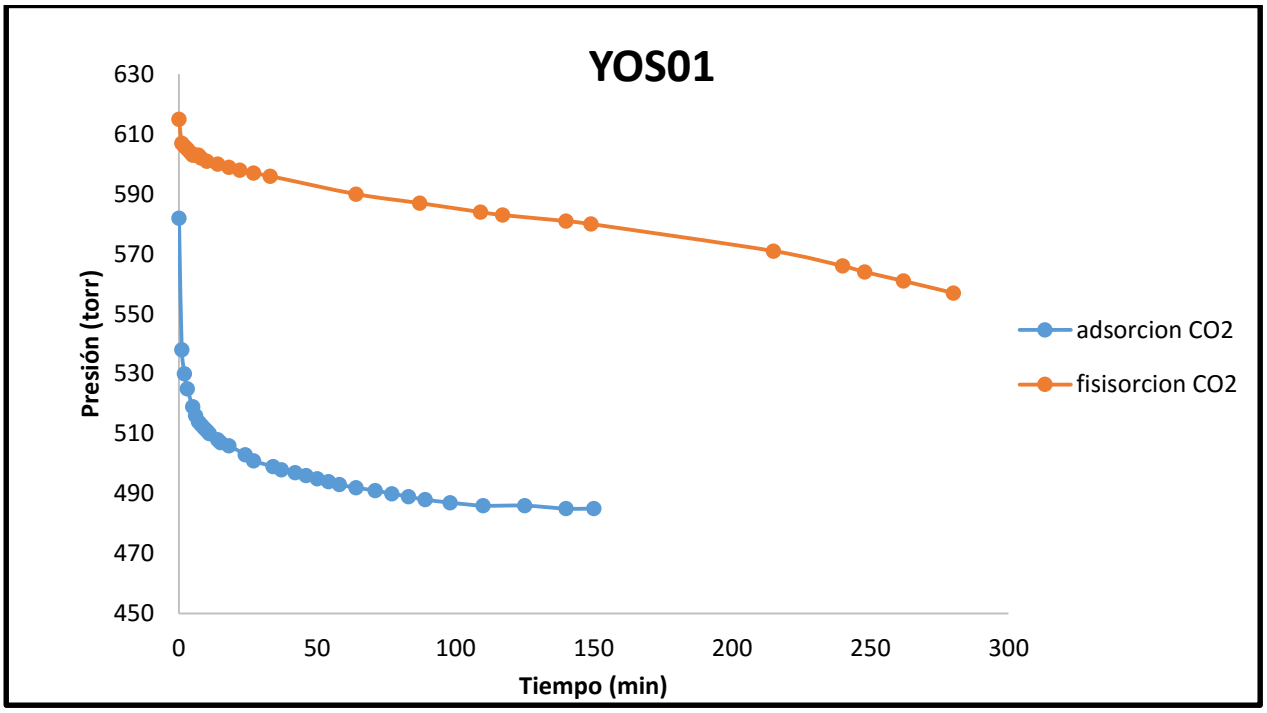


Figura 5. *Muestra YOS-01, zona 1*

Método Volumétrico

En cuanto a la capacidad de sorción (figura 6), se analiza el comportamiento para la muestra YOS01 con 5 % de Cobre, muestra una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 400 a 650 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 300 min, preferentemente 10 a 150 minutos, cuando se analiza la muestra con 30 % de Cobre, muestra YOS04, la de mayor contenido, se indica una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 540 a 570 torr, en tiempos de evaluación de a 300 minutos, mientras que la fisisorción se efectúa en el rango de, 500 a 660 torr. Para los casos evaluados y presentados, se concluye que la capacidad de sorción ésta asociado al contenido de Cobre en el óxido de calcio.



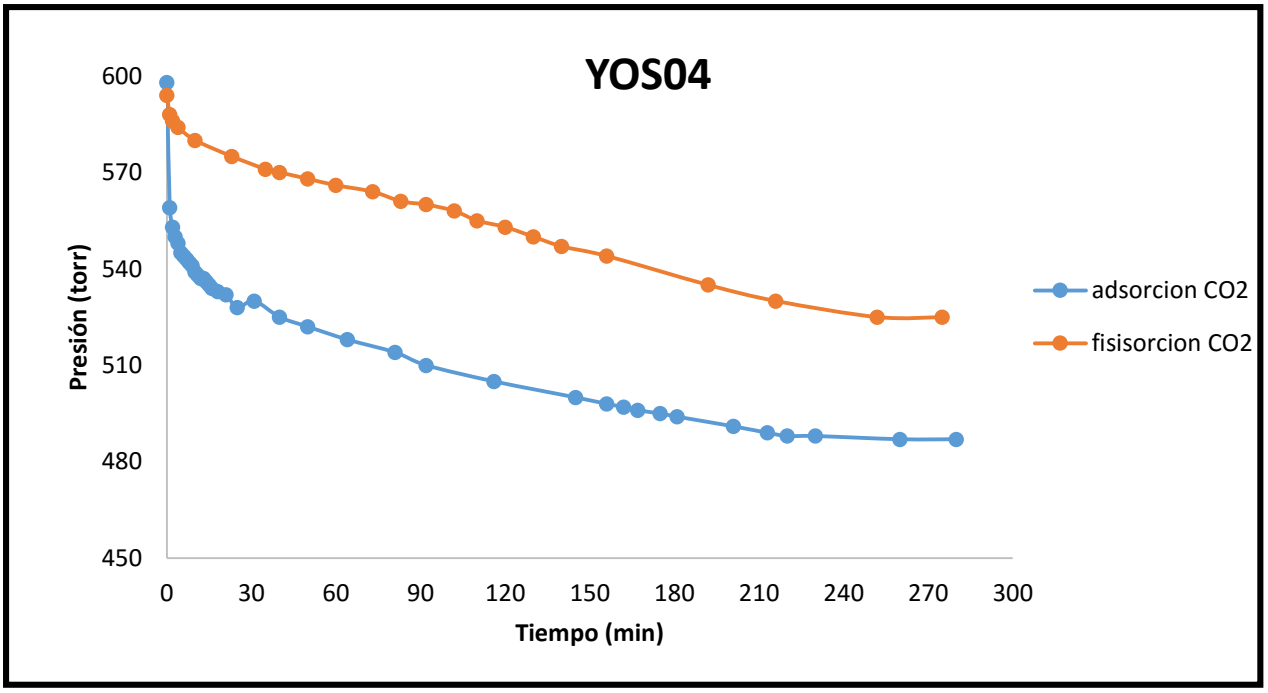


Figura 6. *Gráficas de sorción de CO_2 para la muestra YOS01, YOS04.*

CONCLUSIONES

La capacidad de adsorción real para cada una de las muestras de óxidos de calcio con diferente composición de carga de metal, está asociado con la adsorción de CO_2, conforme se incrementa el contenido de metal, para las composiciones de 0 a 30%, de CuO/CaO.

Las muestras han sido caracterizadas estructuralmente mediante el uso de un equipo ASAP 2600, la muestra YOS01 indica que el área determinada mediante el modelo de BET; presenta un valor de 21.58 m^2/g, con un volumen de poro de 0.13 cm^3/g, donde lo significativo de la misma es el decremento de área y del volumen de poros, conforme se incrementa la carga de metal. Aunado a lo anteriormente mencionado, se observa, que el diámetro de poro para esta muestra fue de 228.46 Å y éste decrece conforme se incrementa el contenido de Cobre.

Los resultados se complementan con las caracterizaciones, MEB. Mediante la caracterización morfológica de los óxidos se puede apreciar que presenta una estructura definida en su forma pura y conforme se aumenta el contenido de Cobre se forman aglomerados atribuidos a la presencia del metal.

AGRADECIMIENTOS

J. Salmones agradece al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado al proyecto de investigación 20140602 “SÍNTESIS y CARACTERIZACIÓN de MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASE NÍQUEL y COBRE para el ALMACENAMIENTO de DIÓXIDO de CARBONO”.

REFERENCIAS

Aveen Kaithwas, Murari Prasad, Ankita Kulshreshtha, Sajay Verma (2012), “Industrial wastes derived solid adsorbents for CO2 capture: a mini review” *Chemical engineering research and desing* Vol. XL, p. 1623-1641.

Camacho, A. A. (2015). Síntesis y caracterización de materiales compuestos por Zeolitas-Y modificadas con Cerio para la adsorción de CO_2. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

D.M. D´Alessandro, B. Smit J.R. Long (2010), “Carbon dioxide capture: current trends and prospects for new materials, *Angew. Chem. Int.* Ed Vol. 40, p. 6058-6082.

Góra-Marek K, Palomares, A.E, Glanowska A, Sadowska K, Datka, J. (2012), “Copper sites in zeolites-quantitaive IR studies”, *Microporous and Mesoporous Materials* 162: 175-180.

Guojun Yin, Zhenyu Liu, Weize Wu, Qingya Liu (2013), “Dynamic adsorption of CO_2 over activated carbon – Error analysisand effect of N_2” *Chemical Engineering Journal* 219: 380–384.

Honghong Yi, Hua Deng, Xiaolong Tang, Qiongfen Yu, Xuan Zhou, Haiyan Liu (2012), “ Adsorption equilibrium and kinetics for SO_2, NO, CO_2 on zeolites FAU and LTA”, *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, p 111-117.

Khelifa A, Derriche Z, Bengueddach (1999), “ Sorption of carbon dioxide by zeolite X exchanged with Zn^{2+} and Cu^{2+}” *Microporous and Mesoporous Materials* 32: 199-209.

Krista S. Walton, Morgan B. Abney, M. Douglas LeVan (2006), “CO_2 adsorptions in y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91: 80 - 84.

Singh R, Ram Reddy M.K, Wilson S, Joshi K, Diniz da Costa J.C., Webley, P (2009), “High temperature materials for CO_2 capture” *Energy Procedia* 1: 623-630.

Wan Nor Roslam Wan Ishak, Zatil Amali Che Ramli, Mohamad Wafiuddin Ismail, Khomah Ismail, Rahimi M. Yusop, Mohamed Wahab Mohamed Hisham, Mohd Ambar Yarmo, (2013). "Adsorption-desorption of CO_2 on different type of copper oxies surfaces: Physical and chemical attractions studies", *Journal of CO_2* Vol. II, p. 8-15.

Xi J, Lei L, Hongguang L, Fukui X, Ning Z, Wei W, Bingsheng Z (2015), "Influence of preparation parameters on the strsuctural properties and the CO_2 capture performance of Mg-Zr solid sorbent" *Materials Research Bulletin* 64: 163-170.

Obtención de carbonato de glicerol con zeolita beta básica

Velázquez López Edgar*, Gutiérrez Arzaluz Mirella, Aguilar Pliego Julia,
Múgica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*vele_530@hotmail.com

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la evaluación catalítica de la zeolita beta con relación molar SiO_2/Al_2O_3 = 90 modificada con bario, así como los resultados de caracterización, por difracción de rayos-X, espectroscopias de infrarrojo y termo-desorción a temperatura programada de CO_2. Finalmente se presentan los resultados de evaluación catalítica en la reacción de carbonatación de glicerol, mostrando que se alcanza 100% de conversión para el Glicerol cuando se usa un exceso de dietil carbonato a condiciones suaves de reacción, presión atmosférica y temperatura de reacción de 96 °C.

Palabras clave: zeolita beta, zeolita básica, glicerol, carbonato de glicerol.

ABSTRACT

In this paper we report, the catalytic evaluation of beta zeolite with molar ratio SiO_2 / Al_2O_3 = 90 modified with barium, besides characterization results by X-rays diffraction, infrared spectroscopy and thermal programmed desorption temperature CO_2. Finally the results of the catalytic performance are presented in the carbonation of glycerol reaction, showing that 100% conversion to glycerol is reached when an excess of diethyl carbonate is used in mild reaction conditions, so atmospheric pressure and reaction temperature of 96 °C.

Key words: beta zeolite, basic zeolite, glycerol, glycerol carbonate.

INTRODUCCIÓN

Existen varios métodos para la síntesis del carbonato de glicerol, transterificación entre dimetil carbonato y glicerol usando lipazas inmovilizadas (Kim, *et al.* 2007); la transesterificación entre fosgeno y glicerina (Ochoa-Gómez, *et al.* 2009); la carboxilación entre glicerol y dióxido de carbono; Glicerólisis de urea (Okutsu y Kitsuki, 2002), entre otras.

El carbonato de glicerol (carbonato de 4-hidroximetil-2 oxo-1,3-dioxolano) es una molécula que tiene en su estructura un grupo hidroxilo y un grupo 2-oxo-1,3-dioxolano (ODO). Por sus propiedades químicas esta molécula ha generado mucho interés en los últimos 20 años por dos razones principales: (1) su gran reactividad, lo que implica numerosas aplicaciones (2) como una forma de valorizar el glicerol, que está ampliamente disponible como un importante subproducto en la síntesis de biodiesel y otros productos químicos. Se han reportado varios sistemas catalíticos para la carbonatación del glicerol, con el fin de proporcionar buenos rendimientos: zeolita con sitios básicos o resinas de intercambio iónico (HCO_3^-), óxidos básicos (MgO) u óxidos mixtos (Al/Mg, Al/MgO) derivados de hidrotalcitas y líquidos iónicos inmovilizados sobre materiales mesoporosos, (Sonnati, *et al*. 2013).

El presente estudio tiene como objetivo investigar la valoración del glicerol utilizando una zeolita beta modificada con bario y buscar las posibles correlaciones de la estructura y basicidad determinada por TPD de CO_2. Esto con el fin de estudiar la eficiencia catalítica en la transformación de subproductos del biodiesel mediante el uso de zeolita beta modificada, ya sea con la modificación con Ba o disminuyendo la cantidad de aluminio en ella, para tener diferentes características químicas y fisicoquímicas, con el fin último de convertir el glicerol en compuestos de alto valor agregado como lo es el carbonato de glicerol.

METODOLOGÍA

En trabajos previos (Velázquez, *et al.* 2014) se reportó la síntesis de zeolita beta, la cual ha sido intercambiada con bario con el fin de dotar de propiedades básicas al material zeolítico, dicho intercambio se realizó para una zeolita beta con relación SiO_2/Al_2O_3=90, mediante una solución 0.1M de $BaCl_2$ disuelto en una solución de NH_4OH 1M, seguida de una etapa de lavado, secado y calcinación con flujo de nitrógeno a 450 °C.

La zeolita intercambiada fue caracterizada por: Difracción de Rayos X, en un difractómetro marca Phillips (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio Supra 55VP de Carl Zeiss, por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, en un espectrómetro marca Varian, (FTIR) y por Termo-Desorción Programada de CO_2 en un equipo BelCat marca Bel Japan (TPD).

El sistema de reacción en el que se llevó a cabo la reacción de carbonatación del glicerol a partir de glicerol (marca Drotasa) con dietil carbonato (marca Sigma-Aldrich), consta de en un reactor de vidrio de tres bocas sobre una parrilla de agitación y calentamiento, tiene adaptado un termómetro de mercurio, una conexión para flujo de argón y un condensador.

La reacción de carbonatación del glicerol se estudió bajo tres diferentes condiciones de reacción, que se encuentran resumidos en la tabla 1. Para dichos ensayos, primero se colocó en el matraz de vidrio de tres bocas el dietil carbonato, seguido de la glicerina y finalmente la masa de zeolita beta básica modificada con bario, se elevó la temperatura del sistema de reacción y se inició la agitación, manteniéndose así por 24 horas en atmosfera de argón.

Las muestras tomadas al final de cada uno de los ensayos de reacción se recolectaron en viales para llevar a cabo su análisis en el cromatógrafo de gases, donde se inyecto 1 μL de la mezcla de reacción, teniendo la temperatura del inyector y del detector (FID) a 290 °C. Además el producto de reacción a

tiempo final, se sometieron a análisis por espectroscopia de infrarrojo mediante la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR).

Tabla 1. *Condiciones de reacción para la carbonatación del glicerol*

Variables	Reacción 1	Reacción 2	Reacción 3
Masa de catalizador Ba/ZB (g)	0.309	0.3	0.3
Masa de Glicerol (g)	1.95	3.7	3.78
Masa de DEC (g)	19.4	39.6	39.1
Temperatura de reacción (°C)	76	96	119
Tiempo de reacción (h)	36	24	24
Velocidad de agitación (rpm)	160	160	250
Masa de etanol (g)	10.03		

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, se presenta el patrón de XRD de la zeolita intercambiada con Ba, en donde se observa que tras el intercambio iónico y los tratamientos térmicos subsecuentes la estructura de la zeolita beta no se ve modificada ya que se observa el patrón característico de la zeolita beta de acuerdo a lo reportado por (Pérez-Pariente *et al.,* 1987; Camblor *et al.,* 1998).

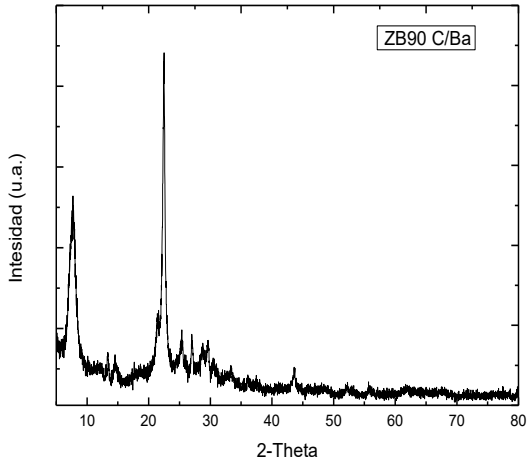


Figura 1. *Difractograma de XRD de la zeolita beta con bario*

La Figura 2, se presenta a manera de ejemplo, la micrografía de la zeolita beta con relación SiO_2/Al_2O_3=90 con Bario en donde se observan cristales de forma y tamaño heterogéneo y micrométrico.

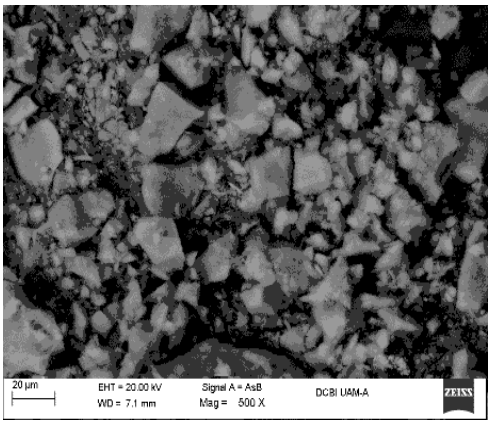


Figura 2. *Micrografía de zeolita beta con Bario*

En la Figura 3, se presentan los espectros de FTIR de la zeolita beta modificada y sin modificar con Ba, y se observa que la incorporación de bario no genera ningún cambio de la estructura tanto interna como externa de los tetraedros de silicio y aluminio, ni su posición, de acuerdo a lo reportado por (Ramírez, 2000) quién define que en la región media del infrarrojo que se encuentra entre 300 y 1300 cm^{-1}, se encuentran las vibraciones fundamentales de las unidades TO_4 (donde T puede ser Si o Al) correspondientes a la red de la zeolita β.

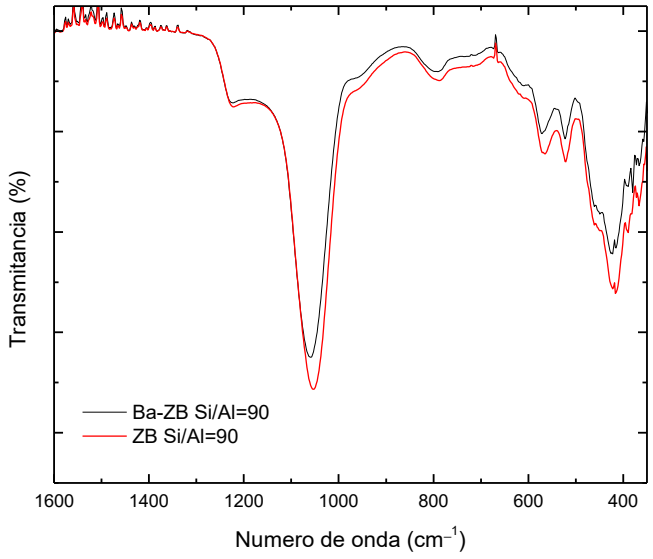


Figura 3. *Espectroscopia de FTIR de la zeolita beta modificada con bario*

En la figura 4, se presentan los resultados del análisis de TPD para la desorción de CO_2 en zeolita beta modificada con bario y sin modificar. En la tabla 2, se reporta el número de sitios básicos, que muestra un claro incremento de la fuerza básica en la zeolita modificada con Ba. La mayor parte del CO_2 se desorbió para la zeolita sin bario a temperaturas <200 ºC, lo cual sugiere un mecanismo controlado por fisisorción con un máximo en aproximadamente 140 ºC. Estos valores son similares a los reportados por (Wirawan y Creaser, 2006) para silicalita-1, donde la mayor parte del CO_2 se desorbió a los 50ºC, asignándolo a una fisisorción. Sin embargo, es importante resaltar que en la zeolita modificada con bario, una parte importante del CO_2 se desorbió, a una temperatura <250 ºC con máximos entre 100º y 240 ºC, correspondiente a fuerza baja y media, pero también presenta sitios de fuerte basicidad.

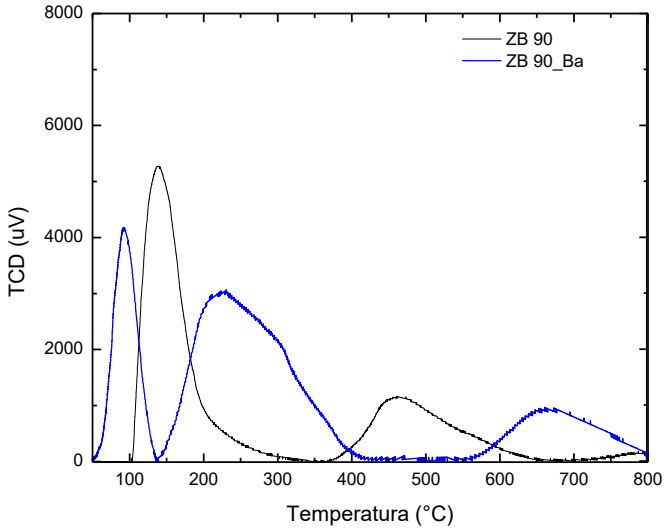


Figura 4. *TPD de CO_2 para la zeolita beta sin modificar y modificada con Ba.*

Tabla 2. *Distribución de fuerza básica*

Z□ 90			Ba/Z□ 90		
T (°C)	**mmol CO_2/g**	**Fuerza**	**T (°C)**	**mmol CO_2/g**	**Fuerza**
138	0.402	baja	92	0.207	baja
460	0.171	media	240	0.637	media
			650	0.172	alta
	0.573	**Total**		**1.016**	**Total**

La reacción de carbonatación del glicerol se estudió bajo tres diferentes condiciones de reacción, que se encuentran resumidos en la tabla 1.

Las pruebas de actividad de la zeolita beta básica (intercambiada con Ba) en la reacción de carbonatación del glicerol con un exceso de dietilcarbonato (DEC), muestran que el glicerol se convierte casi en su totalidad y mediante análisis por espectroscopia de infrarrojo con la técnica de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) se han podido analizar tanto los reactivos como los productos de reacción. La figura 5, muestra el espectro de los reactivos, o sea del glicerol y del DEC, en donde se pueden observar las bandas características para ambos reactivos. Para el caso del glicerol, las bandas de transmitancia observadas en el rango de 1500-1200 cm^{-1} son asignados a la superposición de enlaces C-H de planos y enlaces O-H de flexión en la molécula del glicerol y las bandas en el rango de 3500-3000 cm^{-1}, son asignadas también a flexiones del enlace O-H pero más soportadas en estiramientos –OH (modo stretching), (Calvino *et.al.,* 2011; Indran *et.al.,* 2014).

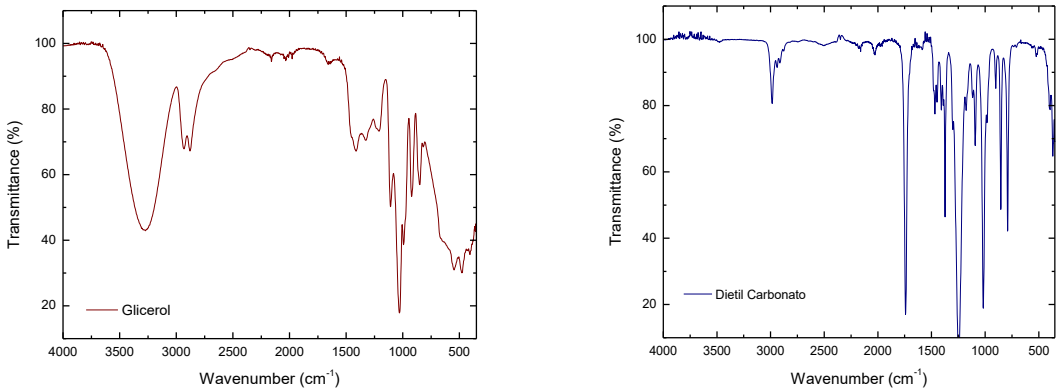


Figura 5. *Espectro de FTIR del a) glicerol y b)dietil carbonato.*

En la figura 6, se presentan los espectros de FTIR del producto a tiempo final para los tres ensayos de reacción estudiados. Los tres espectros muestran señales que identifican la formación del carbonato de glicerol. La banda en torno a 3280 cm^{-1} corresponde a las vibraciones del enlace O-H de la cadena 2-hidroxietil y las bandas en la región de 2990-2850 cm^{-1} confirman aún más la formación del carbonato de glicerol ya que corresponden al grupo O-metileno y O-metilindino del carbonato cíclico; además la banda en torno a 1730 cm^{-1} corresponde al grupo funcional del C=O (modo stretching) del carbonato cíclico de 5 miembros, y finalmente la banda en torno a 1240 cm^{-1} que corresponde al enlace C-O stretching y la bandas en torno a 1100-1000 cm^{-1} de la vibración C-C stretching de la cadena 2-hidroxietil, (ver tabla 3).

Tabla 3. *Vibraciones de FTIR de los productos de reacción de la carbonatación del glicerol*

No.	Vibración	Rango (cm^{-1})	Reacción 1 (cm^{-1})	Reacción 2 (cm^{-1})	Reacción 3 (cm^{-1})	Referencia
1	O-H stretching de la cadena 2-hidroxietil	3500-3200	3297	3263	3283	Calvino, *et al.* 2011, Indran, *et al.* 2014.
2	CH2 y CH del grupo O-metileno y O-metilidino del carbonato cíclico	2990-2850	2977	2984		Calvino, *et al.* 2011, Indran, *et al.* 2014.
			2936	2936	2936	Calvino, *et al.* 2011, Indran, *et al.* 2014.
			2902	2882	2875	Calvino, *et al.* 2011, Indran, *et al.* 2014.
3	C=O stretching del carbonato cíclico	1790-1730	1724	1738	1745	Kenar, *et al.* 2004 ; Indran, *et al.* 2014 ; Hammond, *et al.* 2011.
4	O-H de la cadena 2-hidroxietil	1450-1400	1411	1416	1411	Calvino, *et al.* 2011,
5	C-O stretching de la cadena 2-hidroxietil	1250-1200	1269	1248	1234	Indran, *et al.* 2014.
6	C-C stretching de la cadena 2-hidroxietil	1150-1000	1085	1091	1098	Kenar, *et al*. 2004, Hammond, *et al.* 2011.
			1044	1024	1030	Calvino, *et al*. 2011.

En general las bandas descritas en la tabla 3 y que confirman la formación del carbonato de glicerol aparecen con mayor intensidad en el espectro que corresponde a la reacción 2 y de acuerdo a lo reportado por (Hammond, *et al.* 2011), la banda más representativa del carbonato de glicerol es la correspondiente al grupo funcional del C=O del carbonato cíclico, se observa con gran intensidad en el

espectro de la reacción 2, por lo que podemos sugerir que la mayor formación de carbonato de glicerol se obtuvo a las condiciones descritas para la reacción 2. Es importante resaltar que la formación del carbonato de glicerol confirma las propiedades básicas del catalizador que quedaron evidenciadas por el análisis de TPD de CO_2.

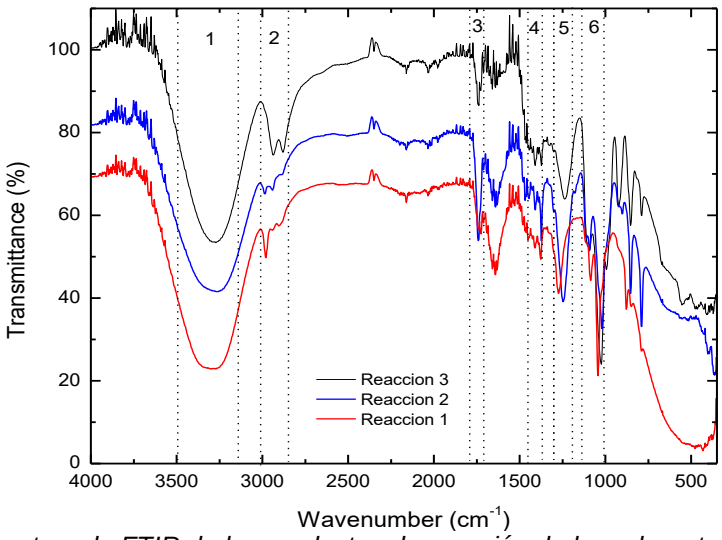


Figura 6. *Espectros de FTIR de los productos de reacción de la carbonatación del glicerol.*

CONCLUSIONES

Los resultados de XRD, SEM y FTIR han mostrado que el método hidrotérmico es adecuado para obtener zeolita beta, ya que la fase zeolítica está bien definida por los picos característicos observados por XRD, además de que se obtuvieron cristales con la forma característica de la zeolita beta y con los resultados de FTIR se pudo comprobar que tras la modificación con Ba la estructura de la fase zeolita no se altera. Mediante análisis TPD de CO_2, se ha podido investigar la basicidad de la zeolita beta modificada con bario, por lo que podemos sugerir que se cuenta con una zeolita beta con relación SiO_2/Al_2O_3=90 modificada con Ba, que presenta sitios básicos de fuerza baja, media y alta. La reacción de carbonatación de glicerol ha sido probada en la transformación de subproductos del biodiesel, con el fin de convertir el glicerol en compuestos de alto valor agregado, como lo es el carbonato de glicerol, el cual fue posible obtenerlo a presión atmosférica y temperatura entorno a los 100 °C, mediante conversión total del glicerol y teniendo como producto principal este carbonato.

AGRADECIMIENTOS

Edgar Velázquez-López agradece la beca Conacyt y los autores agradecen al Conacyt, por el apoyo otorgado para el financiamiento de este proyecto a través del proyecto de Ciencia Básica 2008, en la modalidad de Jóvenes Investigadores.

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

REFERENCIAS

Calvino-Casilda, V., Mul, G., Fernández, J.F., Rubio-Marcos, F., Bañares. M.A., (2011) *Appl. Catal. A: Gen.* 409– 410, 106–112.

Camblor, M.A., Corma, A., Valencia, S. (1998). *Characterization of nanocrystalline zeolite Beta. Microporous and Mesoporous Materials*, 25: 59-74.

Hammond, C., Lopez-Sanchez, J.A., Rahim, Ab, M.H., Dimitratos, N., Jenkins, R.L., Carley, A.F., Kiely, Q. He, C.J., Knight, D.W., Hutchings. G.J., (2011) *Dalton Trans.* 40, 3927.

Indran, V. P., Zuhaimi, N. A. S., Deraman, M. A., Maniam, G. P., Yusoff, M. M., Hin, T.-Y. Y., Rahim. M. H. Ab., (2014), *R. Soc. Chem. Adv.,* 4, 25257–25267.

Kenar, J.A., Knothe, G., Copes**.** A.L., *Ame. J.* (2004) *Oil Chem. Soc*., 81, 285-291.

Kim, S., Kim, Y. H., Lee, H., Yoon, D. Y., and Song, B. K. (2007) *Lipase-catalyzed synthesis of glycerol carbonate from renewable glycerol and dimethyl carbonate through transesterification*. J*. Mol. Catal. B: Enzym.* 49: 75-78.

Matthieu O. Sonnati, Sonia Amigoni, Elisabeth P. Taffin de Givenchy, Thierry Darmanin, Olivier Chouletb and Frédéric Guittard. (2013*) Glycerol carbonate as a versatile building block for tomorrow: synthesis, reactivity, properties and applications*. *Green Chem.,* 15: 283–306

Ochoa-Gómez, J.R., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Maestro-Madurga, B., Pesquera-Rodríguez, A., Ramírez-López, C., Lorenzo-Ibarreta, L., Torrecilla-Soria, J., and Villarán-Velasco, M. C. (2009), *Synthesis of glycerol carbonate from glycerol and dimethyl carbonate by transesterification: Catalyst screening and reaction optimization*. Appl. Catal. A*.* 366: 315-324

Okutsu, M., and Kitsuki, T. (2002) *Process for the preparation of glycerol carbonates*. United States patent 6025504.

Pérez-Pariente, J., Martens, J.A., Jacobs, P.A. (1987). *Crystallization mechanism of zeolite beta from* $(TEA)_2O$, Na_2O *and* K_2O *containing aluminosilicate gels*. *Applied Catalysis,* 31: 35-64.

Ramírez S. A.; (2000). “Estudio del Sistema Pt/Zeolita+Alúmina en las Reacciones de Reformación de Gasolinas”. Tesis Doctoral. División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana

Velázquez-López E.*, Gutiérrez-Arzaluz M., Aguilar-Pliego J., Torres-Rodríguez M. (2014), *síntesis de zeolita beta básica modificada con bario.*, V. Congreso internacional de docencia e investigación en Química, UAM Azcapotzalco México D.F.

Wirawan, S. K., Creaser, D. (2006). CO_2 *adsorption on silicalite-1 and cation exchanged ZSM-5 zeolites using a step change response method*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 91: 196-205.

Eliminación de formaldehído mediante CWO

Reyes Guzmán Jecika F.*, Gutiérrez Arzaluz Mirella,
Múgica Álvarez Violeta, Torres Rodríguez Miguel.

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*jessy_2562@hotmail.com

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores en polvo y en membrana de óxidos mixtos de Co-Cu-Ce soportados en Al_2O_3 comercial en polvo y en una membrana inorgánica de γ-Al_2O_3 como soporte. Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Estudio de Análisis Químico Elemental. Para evaluar la eficiencia de los materiales catalíticos impregnados con los óxidos mixtos se realizaron estudios de actividad catalítica para la Oxidación Húmeda Catalítica (CWO) de una solución de formaldehído con concentración de 500 ppm en un reactor de tanque agitado, con flujo continuo de la fase oxidante.

Palabras clave: membrana catalítica, formaldehído, CWO, óxidos mixtos.

ABSTRACT

In this paper, powder catalysts and mixed oxide membrane Co-Cu-Ce supported on Al_2O_3 commercial powder and an inorganic membrane were synthesized γ-Al_2O_3 as support. The catalysts were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Chemical Elemental Analysis Study. Catalytic activity studies for Catalytic Wet Oxidation (CWO) of formaldehyde solution with a concentration of 500 ppm in slurry stirred tank reactor type, with continuous flow of the oxidizing phase.

Key words: catalytic membrane, formaldehyde, CWO, mixed oxides.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso esencial para mantener la vida en el planeta y lamentablemente, su manejo es muy deficiente y no se ha conservado adecuadamente. Por lo tanto es una de las principales preocupaciones en todo el mundo y es una obligación prevenir la contaminación y estudiar el tratamiento de los efluentes contaminados a través de soluciones correctivas existentes y futuras para el tratamiento de efluentes industriales (Gil, 2009). El formaldehído es un importante contaminante ambiental con evidencia de efectos adversos sobre la salud, a concentraciones superiores a 0.9 ppm, ya que resulta ser un compuesto cancerígeno para los humanos (Andersen y Dennison, 2001; Tomkins, *et al.,* 1989). El Formaldehído existe en mayor concentración en las descargas de aguas residuales industriales, las principales industrias que descargan este contaminante orgánico, es la industria química, industria que procesa la madera, industria de papel, tratamiento de los textiles y otras industrias (Cotsaris y Nicholson, 1993).

Debido a su toxicidad, los efluentes líquidos que contienen altas concentraciones de formaldehído son difíciles de tratar por procesos convencionales, por lo que es necesario el uso de tecnología avanzada que puede ser combinada con los sistemas convencionales para hacer posible una mejora significativa en la calidad del efluente de agua (Carriazo *et al*., 2012). Por lo tanto, los tratamientos químicos de oxidación surgen como solución prometedora para la degradación de compuestos orgánicos. En particular, la oxidación húmeda catalítica, ya que las condiciones de operación son más suaves, selectivas a la formación de CO_2 como producto final de la oxidación de los contaminantes orgánicos (Lu y Hegemann, 1998; Carriazo *et al*., 2012).

Por lo tanto, los estudios catalíticos tienen hoy en día gran importancia en el tratamiento de efluentes industriales por oxidación húmeda. La información contenida en la literatura relativa a la oxidación catalítica de formaldehído en fase líquida es escasa. Consecuentemente, es de gran importancia desarrollar un catalizador activo, barato y estable para la degradación de formaldehído por CWO (Adrián M.T. Silva *et al.,* 2003).

Los estudios para la oxidación de formaldehído, utilizando la γ-Al_2O_3 como el soporte para sintetizar catalizadores de metales soportados, debido a su bajo costo, estabilidad térmica y química, alta superficie específica y carácter anfótero. Se ha encontrado que aunque no hay oxígeno en la superficie activa sobre γ-Al_2O_3, los hidroxilos superficiales tienen la capacidad para oxidar parcialmente el HCHO en intermedios como el ión formiato, que puede oxidarse adicionalmente en CO_2 y H_2O. Este estudio desafía la idea tradicional de metales nobles soportados en óxidos reducibles para la oxidación HCHO a temperatura ambiente (Bing-bing Chen *et al.,* 2013).

Los catalizadores de óxidos metálicos soportados (óxido de vanadio, molibdeno, cromo, cobalto, Cobre, níquel, etc.) frecuentemente se preparan depositando el óxido metálico sobre un soporte con una alta área superficial. Los catalizadores mixtos basados en ceria han sido aplicados para mejorar las propiedades iniciales de los óxidos monometálicos tales como resistencia térmica, obteniéndose como resultado catalizadores altamente eficientes y activos a bajas temperaturas (Gino Picasso *et. al*., 2013).

El objetivo principal de este trabajo, fue la degradación del formaldehído presente en efluentes acuosos mediante la reacción de CWO, utilizando catalizadores que tienen como fase activa, un óxido mixto conformado por tres metales Co-Cu-Ce, soportados en dos diferentes configuraciones de materiales, por una parte sobre un soporte comercial, de naturaleza inorgánica y con geometría tubular, de alúmina con configuración asimétrica de α-alúmina y γ-alúmina, y por otro lado alfa-alúmina comercial en polvo, impregnando el óxido mixto Co-Cu-Ce en ambos materiales por el método de impregnación húmeda.

METODOLOGÍA

Síntesis de la membrana catalítica

Para la síntesis de los materiales catalíticos se utilizaron soluciones precursoras de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.5 M, $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 0.5 M y $Ce(NO_3)_5 \cdot 6H_2O$ 2 M y como agente precipitante CH_4N_2O 2 M, todos de la marca Aldrich.

Para la preparación de la membrana catalítica se usó un soporte comercial de γ-Alúmina con geometría tubular, al interior del tubo se colocó una mezcla de las tres soluciones precursoras, se dejó impregnar por 15 min y posteriormente se colocó la solución de urea y se sometió a vibraciones de ultrasonido por 10 min, posteriormente se trasladó a un autoclave, el cual se colocó en un horno marca Thermolyne Serie 9000, durante 24 h a 100 °C, posteriormente se lavó y se dejó la membrana a 80 °C para quitar humedad durante 24h. Finalmente, se colocó la membrana en una mufla a 350 °C y 3 °C/min durante tres horas y media con un flujo de aire.

Síntesis del catalizador en polvo

El catalizador en polvo se preparó mediante la técnica de impregnación a humedad incipiente, para esto se usó alúmina comercial como soporte: Al_2O_3 (Aluminium oxide Al_2O_3, calcined, +325 mesh, Marca: Sigma-Aldrich), una vez hecha la impregnación con las soluciones metálicas se dejó reposar por 24 h a temperatura ambiente, y se procedió a calcinar en la mufla a 350 °C y 3°C/min durante tres horas con un flujo de aire.

Caracterización

Los materiales sintetizados se han caracterizado por diferentes técnicas como son: Difracción de Rayos X (XRD) en un difractometro Philip, modelo x'pert, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un microscopio Supra 55VP, marca Carl Zeiss. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian modelo Excalibur 3600, Análisis químico elemental (SEM/EDS) en un microscopio supra 55VP, marca Carl Zeiss, Análisis de Reducción a Temperatura Programada (TPR) en un analizador marca Bel Japan.

Reacción de oxidación húmeda catalítica

La eliminación de formaldehído mediante la reacción CWO se estudió en un reactor convencional de tanque agitado marca Parr, con flujo continuo de oxígeno a presión de 6 bar, concentración inicial de contaminante de 500 ppm, con un volumen de reacción de 250 ml, la reacción se estudió por espacio de 4h y a temperatura ambiente. Los polvos se suspendieron en la solución de HCHO y para el caso de la membrana, ésta se colocó dentro de una cesta de acero inoxidable, que se sujetó a la flecha del agitador del reactor (Figura 1).

Los productos de reacción en fase líquida se analizaron por cromatografía de gases en un cromatógrafo marca Agilent con detector FID y columna HP-FFAP de 30 m de longitud. Los gases producto de la reacción se hicieron burbujear en una solución de $Ca(OH)_2$ 0.1 M, con el fin de capturar el CO_2 producto de la mineralización del formaldehido y el producto precipitado ($CaCO_3$) se analizó por FTIR.



Figura 1. *Reactor Autoclave marca Parr, acoplado a la flecha de agitación una canasta de acero inoxidable*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2, se muestran los difractogramas de XRD de ambos materiales. La figura 2a, presenta el difractograma de la membrana Co-Cu-Ce/Al_2O_3 en donde se observa el patrón característico de la alúmina tanto en su fase alfa, como en su fase gamma y también se observan picos de difracción muy pequeños correspondientes al óxido de cerio, correspondiente a la estructura cristalina de la cerianita. La figura 1b, muestra los patrones de difracción de la alúmina comercial y del catalizador soportado en donde se observan los picos característicos del óxido de cerio, con mayor intensidad en comparación con la membrana, dichos picos corresponden a la estructura cúbica centrada en las caras, característica de la fluorita, y de acuerdo a lo reportado en la literatura, también característico de los óxidos mixtos a base de Ce (Liu Xuesong *et al.,* 2009*;* Lei Ma *et al.,* 2014), además de que probablemente el óxido mixto de Ce-Co-Cu se conformó con la estructura de la cerianita o también a la presencia de Cu_2O y/o Co_3O_4 amorfos, debido a que la temperatura de calcinación usa fue muy baja (Fangli Yu *et al.*, 2013).

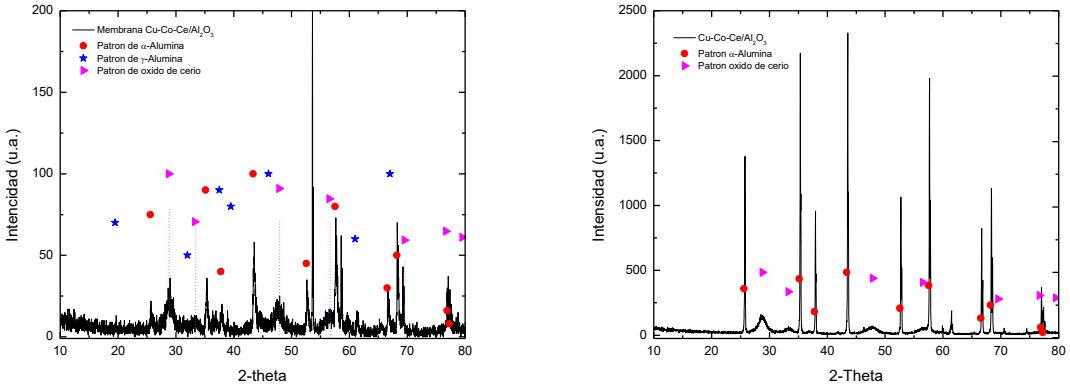


Figura 2. *XRD a) membrana catalítica de Co-Cu-Ce/Al_2O_3 y b) catalizador en polvo de Co-Cu-Ce/Al_2O_3.*

En la figura 3, se pueden observar las micrografías para ambos catalizadores. La figura 3a, muestra la sección transversal de la membrana catalítica en la que se observa el soporte de alúmina y la formación de la película metálica sobre la superficie interna del soporte de aproximadamente 3 μm de espesor; la figura 3b, presenta la micrografía de la alúmina comercial en polvo en donde se ven los cristales de tamaño homogéneo cubiertos con una película granular.

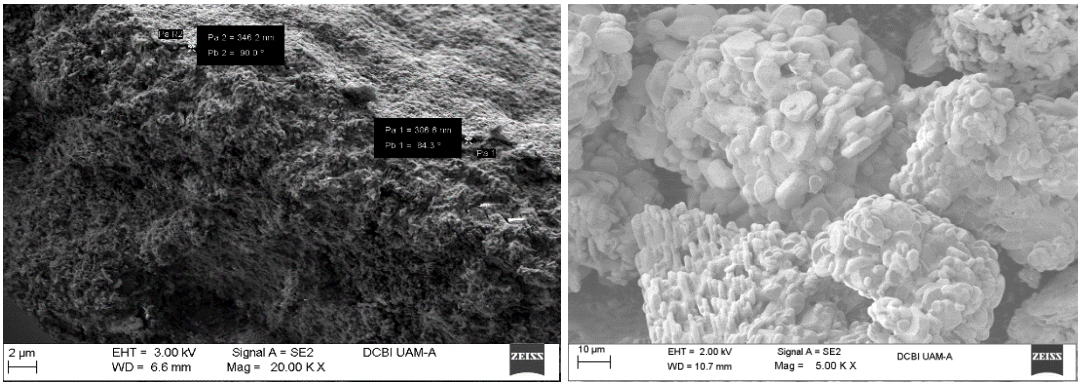


Figura 3. *SEM (a) Sección transversal de la membrana de Co-Cu-Ce/Al_2O_3, (b) polvos de Co-Cu-Ce/Al_2O_3.*

El análisis de SEM/EDS para ambos materiales se presenta en la figura 4; la figura 4a, corresponde al análisis de la superficie interna de la membrana catalítica, en donde se observa un alto contenido de los tres metales incorporados sobre la superficie del soporte de alúmina, que están formando una película y en la figura 4b, se presenta el análisis del catalizador en polvo en donde se observa un mayor contenido de Ce con respecto a los otros dos metales.

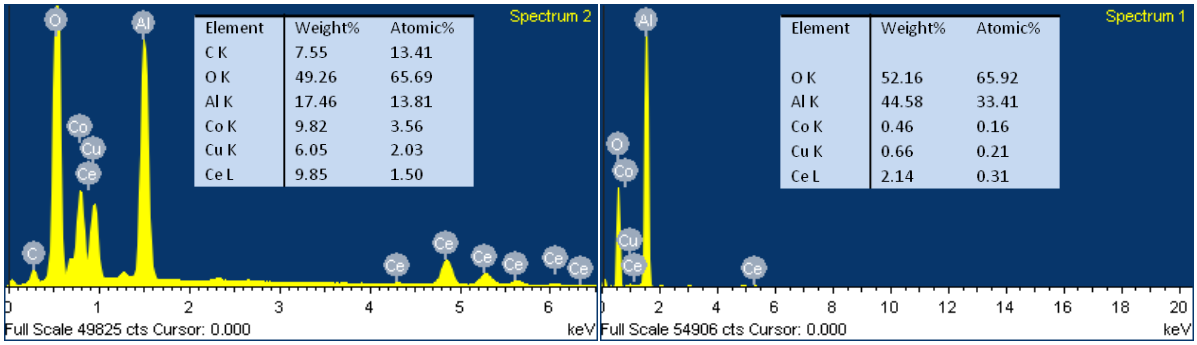


Figura 4. *SEM/EDS (a) Superficie interna de la membrana de Co-Cu-Ce/Al_2O_3, (b) polvos de Co-Cu-Ce/Al_2O_3.*

La figura 5, presenta el TPR tanto del soporte comercial de α-alúmina como del catalizador en polvo Cu-Co-Ce/Al_2O_3, el soporte presenta dos picos de consumo de hidrógeno a altas temperaturas , el primero iniciando a 450 °C, con un máximo a 550 °C y el segundo con un máximo en 630 °C, mientras que el catalizador presenta tres picos de consumo de hidrógeno, el primero con un máximo en 170 °C, el segundo en 190 °C y el tercero en 223 °C, lo que sugiere que hay una fuerte interacción entre los tres óxidos metálicos inducida por el establecimiento de un contacto íntimo entre los tres componentes. Este comportamiento ya ha sido reportado por J. W. Park, *et al.* (2005), los autores muestran que sí solo se tiene óxido de cerio no se presenta ningún pico de consumo de hidrógeno, pero si se reduce solo óxido de Cobre, hay un pico de consumo entorno a los 210 °C y cuando se tiene una mezcla de óxidos de Cobre y cerio se presentan dos picos de reducción que se producen a 178 °C y 198 °C,

respectivamente y tras la incorporación del óxido de cobalto, aparece un tercer pico de reducción a 220°C, que son temperaturas muy cercanas a las reportadas en este trabajo.

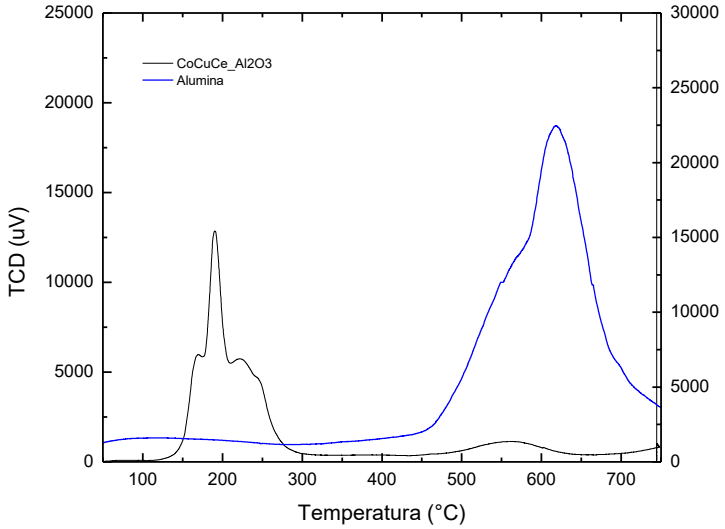


Figura 5. *TPR del soporte de α-Al_2O_3 y del catalizador en polvo Co-Cu-Ce/Al_2O_3.*

En la figura 6 se muestran los resultados obtenidos en la eliminación de HCHO mediante CWO, tanto del catalizador conformando una membrana como del catalizador en polvo en suspensión, ambos experimentos se realizador a igualdad de condiciones; el gráfico muestra una conversión de HCHO del 95% con la membrana catalítica, mientras que con el catalizador en polvo se obtuvo una conversión del 66% después de 4 horas de reacción, es importante remarcar que la velocidad inicial de reacción, de acuerdo a la tendencia de la curva, se aprecia mucho mayor cuando la fase activa permanece soportada conformando una membrana y en la primera hora de reacción ya se tiene un 90% de conversión de formaldehído, mientras que para el ensayo con el catalizador en polvo apenas se alcanza una conversión entorno al 30%.

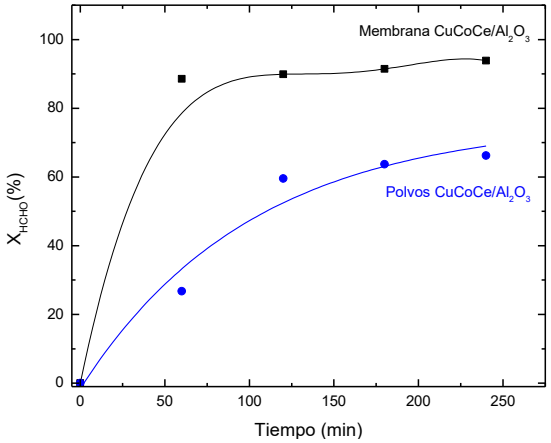


Figura 6. *Conversión de HCOH mediante CWO con la membrana de Co-Cu-Ce/γ-Al_2O_3 y del catalizador en polvo Co-Cu-Ce/α-Al_2O_3*

Con el fin de comprobar si la membrana continuaba activa y no había sufrido desactivación, se probó un segundo ensayo de reacción a las mismas condiciones, después de haber secado la membrana y

de someterla a un tratamiento térmico a 300 °C con flujo de nitrógeno, y se comprobó que la membrana continuaba presentando actividad catalítica, ya que solo se perdió menos del 10% de actividad, respecto al primer ensayo. Al parecer el efecto sinérgico de los tres metales soportados en la γ-Al_2O_3 es el responsable de la alta actividad que presenta este catalizador a baja temperatura (Figura 7).

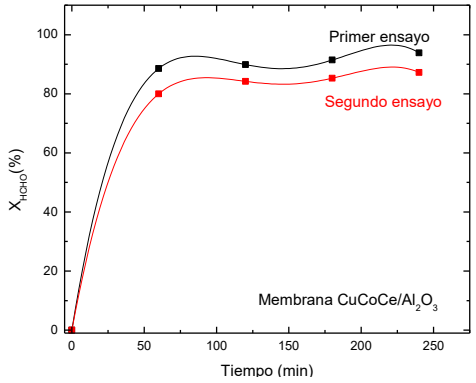


Figura 7. *Conversión de HCOH mediante CWO con la membrana de Co-Cu-Ce/γ-Al_2O_3*

En la figura 8, se presentan los espectros de FTIR, del precipitado formado al hacer burbujear el gas de reacción, producto de la mineralización del HCOH en la solución de $Ca(OH)_2$, para ambos ensayos de reacción, observando así que las bandas características corresponden a los tres diferentes modos de elongación del enlace C-O. Siendo así que la banda específica a 713 cm^{-1} está relacionada al enlaces tipo Ca-O y la banda que se encuentra a 877 cm^{-1} está relacionada al $CaCO_3$.

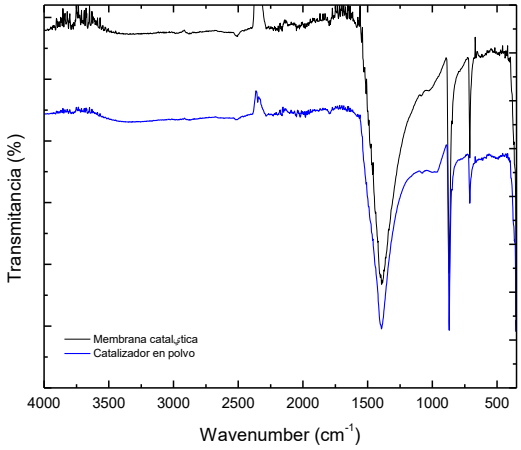


Figura 8. *Espectroscopia de FTIR del precipitado generado con el CO_2 producido en la degradación del Formaldehido, tanto para el ensayo utilizando membrana de Co-Cu-Ce/γ-Al_2O_3; como para el ensayo con el catalizador en suspensión Co-Cu-Ce/α-Al_2O_3.*

CONCLUSIONES

El análisis químico elemental de las muestras comprueba que los Co, Cu y Ce fueron depositados en el soporte de alúmina, y los resultados de la difracción de rayos X corrobora que no hay cambios en la estructura del soporte y que las partículas metales son muy pequeñas y se encuentran en el orden nanométrico, lo que concuerda con los resultados de microscopia electrónica de barrido. Las pruebas de actividad catalítica en un reactor de flujo continuo utilizando una membrana de Co-Cu/Ce-Al_2O_3, y el catalizador en polvo en un reactor de tanque agitado utilizando un soporte de Co-Cu/Ce-Al_2O_3 a

diferentes temperaturas, muestran que se alcanza una degradación del formaldehido del 95% en el mejor de los casos, además la formación de un precipitado formado por la reacción de los gases de reacción con hidróxido de calcio confirman por análisis de FT-IR la formación de CO_2 que corresponde a la mineralización completa del formaldehido.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopía Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

REFERENCIAS

Bing-bing Chen, Xiao-bing Zhu, Mark Crocker, YuWang, Chuan Shi (2013).*Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over γ-Al2O3 supported Au catalyst.* Catalysis Communications, vol. 42, 93–97.

Carriazo José G., Luis. F. Bossa-Benavides y Eliana Castillo (2012). *Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno*. *Quim. Nova,* Vol. 35, No. 6, 1101-1106.

Castelo-Branco Isabel M., Adrían M. T. Silva, Rosa M. Quinta-Ferreira, Janez Levec (2003). *Catalytic studies in wet oxidation of efluents from formaldehyde industry.* Chemical Engineering Science, vol 58, 963 – 970.

Cotsaris, E., & Nicholson, B. C. (1993). *Low level determination of Formaldehyde in water by high-performance liquid chromatography.* Analyst, 118, 265–268.

Dennison, J. E. & Andersen M. E. (2001). *Mode of action and tissue dosimetryin current and future risk assessments.* The Science of the Total Environment, 274 (1–3), 3–14.

Fangli Yu, Zhenping Qu, Xiaodong Zhang, Qiang Fu, Yi Wang (2013). *Investigation of CO and formaldehyde oxidation over mesoporous Ag/Co3O4 catalysts.* Journal of Energy Chemistry 22: 845–852.

Gil Orozco Yazmín, (2009). *Eliminación de formaldehído mediante la reacción de oxidación húmeda catalítica con reactor de membrana*. Proyecto terminal. División de ciencias básicas e ingeniera de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco.

Gino Picasso, Rosario Sun Kou, César Zavala, Rómulo Cruz, Alcides López (2013). *Preparación de catalizadores basados en óxidos mixtos de ce-mn por coprecipitación para la combustión de n-hexano*. *Rev soc quím perú. 79 (4).*

Lei Ma, Dingsheng Wang, Junhua Li, Bingyang Bai, Lixin Fu, Yadong Li (2014). *Ag/CeO_2 nanospheres: Efficient catalysts for formaldehyde oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental 148–149: 36–43.

Liu Xuesong (刘雪松), Lu Jiqing (鲁继青), Qian Kun (千坤), HUANGWeixin (黄伟新), Luo Mengfei (罗孟飞) (2009). a *comparative study of formaldehyde and carbon monoxide complete oxidation onMnOx-CeO_2 catalysts*. Journal of rare earths, Vol. 27, No. 3, p. 418.

Lu, Z., & Hegemann, W. (1998). *Anaerobic toxicityand biodegradation of formaldehyde in batch cultures.* Water Research, 32 (1), 209–215.

Won Park Jong, Jin Hyeok Jeong, Wang Lai Yoon, Chang Soo Kim, Deuk Ki Lee, Yong-Ki Park, Young Woo Rhee (2005). *Selective oxidation of CO in hydrogen-rich stream over Cu–Ce catalyst promoted with transition metals*. International Journal of Hydrogen Energy 30:209 – 220.

Síntesis de catalizadores bimetálicos de Pd-Sn soportados

Del Ángel Aguilera Madai Areli, Gutiérrez Arzaluz Mirella, Torres Rodríguez Miguel

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

areli_da87@hotmail.com

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de catalizadores bimetálicos soportados a base de Pd-Sn soportados en alúmina y preparados por el método de co-impregnación e impregnación secuencial. Además, con el fin de probar dos diferentes soportes, se prepararon dos catalizadores por el método de impregnación a humedad incipiente con soporte de titania y alúmina, Pd-Sn/TiO2 y Pd-Sn/Al_2O_3; después de haber depositado las fases activas sobre el soporte, cada uno fue secado en atmósfera de aire seguida de calcinación y reducción en atmósfera de nitrógeno y de hidrógeno. Estos catalizadores se caracterizaron por difracción de rayos X, espectroscopia de infrarrojo, microscopia electrónica de barrido, análisis elemental y reducción a temperatura programada.

Palabras clave: catalizador bimetálico, Pd, Sn.

ABSTRACT

In this paper the synthesis of bimetallic catalysts based on supported Pd-Sn supported on alumina and prepared by the method of co-impregnation and sequential impregnation is reported. Furthermore, in order to test two different supports, two catalysts were prepared by the method of incipient wetness impregnation with alumina and titania supports, Pd-Sn/TiO2 and Pd-Sn/Al_2O_3; after depositing the active phase on the support, each was dried in air followed by calcination and reduction under nitrogen and hydrogen. These catalysts were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, elemental analysis and temperature-programmed reduction.

Key words: bimetallic catalyst, Pd, Sn.

INTRODUCCIÓN

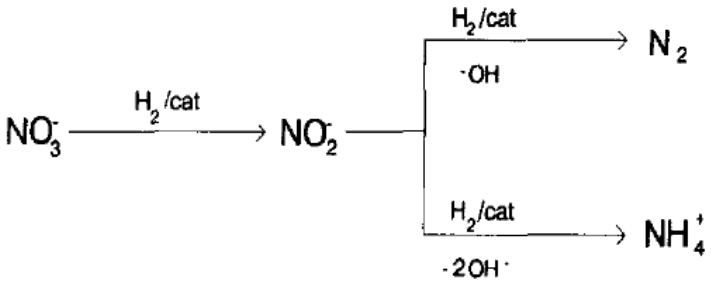
En años recientes, se ha incrementado la concentración de nitratos en aguas subterráneas, debido a la creciente utilización de fertilizantes y a la descarga inadecuada de aguas residuales industriales o domésticas, esta situación ha motivado en los últimos años, numerosas investigaciones en la búsqueda de catalizadores que presenten una buena actividad en la hidrogenación de nitratos en fase líquida.

En razón de lo anterior, la Organización Mundial de la Salud (OMS), ha recomendado los límites máximos permisibles de algunos de los parámetros que actualmente se encuentran presentes en el agua de consumo humano; en el caso de los nitratos el límite máximo permisible es de 10mg/L (Guía para la calidad del agua potable, 2008).

Para México, la Secretaría de Salud, establece como límite permisible de nitratos en el agua de consumo humano, 10mg/L (NOM-127-SSA1-1994, 2000).

Para llegar a estos límites permisibles de concentración de nitratos y conseguir una efectiva eliminación. Se han desarrollado diversas técnicas como: osmosis inversa, intercambio iónico, electrodiálisis, procesos biológicos y químicos de desnitrificación (Karanasios *et al.*, 2010); sin embargo, debido a que estos procesos son costosos y el efluente resultante requiere de un post-tratamiento, se han hecho esfuerzos por desarrollar nuevas técnicas intentando llevar a cabo la denitrificación utilizando catalizadores sólidos bimetálicos combinando un metal noble, como Pd (Paladio) o Pt (Platino) y otro metal como Cu (Cobre) , Sn (Estaño) , Ag (Plata) o In (Indio) , soportados en óxidos (Palomares *et al.*, 2010; Gao *et al.*, 2003). Las primeras referencias, relacionadas con la eliminación por hidrogenación catalítica de los nitratos, datan del año 1989 y fueron publicadas por (Vörlop *et al.*, 1989). Estos autores, en su primer trabajo publicado, sugieren que la actividad del catalizador de Pd-Cu es satisfactoria pero aún es inadecuada su selectividad hacia la producción de N_2. Investigaciones que han sido publicadas recientemente en las que se ha utilizado este tipo de catalizadores bimetálicos, se ha encontrado que el problema ha sido la formación al mismo tiempo de amoniaco NH_4^+; la solución propuesta (Wada *et al.*, 2012), es el tratamiento posterior del efluente de la reacción con un catalizador monometálico de paladio.

Los primeros autores en proponer un mecanismo de reacción y determinar parámetros cinéticos fueron (Hörold *et al.,* 1993) el mecanismo propuesto se presenta en el esquema 1.



Esquema 1. *Mecanismo de reacción en la reducción catalítica de nitratos.*

Estos autores obtuvieron parámetros cinéticos de la reacción utilizando el método de las velocidades iniciales, con un catalizador de Pd-Cu soportado en alúmina.

En la actualidad se continúa con la búsqueda de un proceso catalítico y del catalizador adecuado que permita eliminar el contenido de nitratos de aguas destinadas al consumo humano.

Lo que se pretende en la presente investigación, es sintetizar un catalizador bimetálico para la reacción de hidrogenación de nitratos de manera efectiva, determinando las condiciones apropiadas de operación y de esta manera poder reducir el contenido de nitratos en el agua. Por lo que en este trabajo, se llevó a cabo la síntesis y caracterización fisicoquímica de catalizadores bimetálicos con nanopartículas de Pd-Sn (Paladio-Estaño) soportado sobre Al_2O_3 y TiO2; utilizando los métodos de impregnación a humedad incipiente, co-impregnación e impregnación secuencial; y utilizando las técnicas de caracterización de difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, reducción a temperatura programada y espectroscopia de infrarrojo.

METODOLOGÍA

Los catalizadores bimetálicos se han preparado por tres distintos métodos de síntesis: humedad incipiente, co-impregnación e impregnación secuencial, con los cuales se soportaron los metales Pd y Sn, a partir de disoluciones precursoras de estos metales, que fueron sales de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (J. Baker) y $PdCl_2$ (Aldrich) a la concentración requerida.

Por el método de humedad incipiente se impregnaron dos diferentes soportes, alúmina y titania, ambos de la marca Aldrich, se partió de la preparación de las soluciones precursoras las cuales se prepararon teniendo como solvente una mezcla de etanol-agua en relación 2:1 y teniendo 1% en peso de cada metal, posterior a la impregnación el catalizador se dejó secar a temperatura ambiente por 16h y finalmente se calcinó a 500°C en atmosfera de aire por dos horas.

Por el método de co-impregnación se preparó un solo catalizador bimetálico usando como soporte la alúmina, en este caso las soluciones precursoras de los metales se prepararon en agua, se mezclaron y enseguida se mojó el soporte y también y se dejó secar a temperatura ambiente por 16h y posteriormente se calcinó a 500°C por dos horas, en este caso los metales se impregnaron en una relación 2:1 Pd-Sn.

Finalmente por el método de impregnación secuencial se preparó un catalizador bimetálico en alúmina, en este caso, primero se impregnó el soporte con la solución precursora de Sn, se dejó secar a temperatura ambiente y se calcinó a 500 °C por una hora, enseguida, la muestra se impregnó con la solución precursora de Pd y se procedió de la misma manera, o sea, se dejó secar a temperatura ambiente y se calcinó a 350 °C por una hora.

Cabe mencionar que algunos de estos materiales ya han sido probados en reacción y previamente estos se someten a un tratamiento de reducción a 350 °C por dos horas en atmosfera de hidrógeno.

Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (XRD), en un difractómetro marca Phillips, por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), en un microscopio Supra 55VP de Carl Zeiss, y Análisis elemental (SEM/EDS) en un microscopio Supra 55VP de Carl Zeiss, con detector EDX marca Oxford Instruments, Análisis de Termo-reducción Programada (TPR) en un analizador marca BEL Japan y por Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), en un espectrómetro marca Varian.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para los catalizadores Pd-Sn/TiO2 y Pd-Sn/Al_2O_3 preparados por el método de impregnación a humedad incipiente, sus espectros de XRD se presentan en la figura 1, se observa de manera general para ambas muestras que los principales picos de difracción son los correspondientes a sus respectivos soportes, sin embargo para el caso del catalizador A1 (Pd-Sn/TiO2), figura 1a, en el patrón de la muestra se observan unos picos con baja intensidad entorno a 2θ=62.25° probablemente

correspondiente al PdO, y en la muestra A2 (Pd-Sn/Al_2O_3), figura 1b, se observa una señal entorno a 2θ=40° correspondiente probablemente al Pd^0 (Franch, et al. 2012). Las muestras A3 (Pd-Sn/Al_2O_3) preparada por el método de co-impregnación y A4 (Pd-Sn/Al_2O_3), preparada por el método de impregnación secuencial, presentan también solo un pico de difracción que no corresponde con el patrón de difracción de la alúmina alrededor de 2θ=34°, que de acuerdo a lo reportado en la literatura corresponde a PdO (Sá et al., 2005; Franch et al., 2012).

En todos los difractogramas únicamente se logran observar con gran intensidad los picos del patrón de difracción de los soportes, o sea de la titania y de la alúmina, esto debido probablemente a que las nano partículas de metales impregnados deben de ser muy pequeñas y no difractan, aunado a que la cantidad de metales incorporados es mínima y esto promueve que las partículas se encuentran muy dispersas.

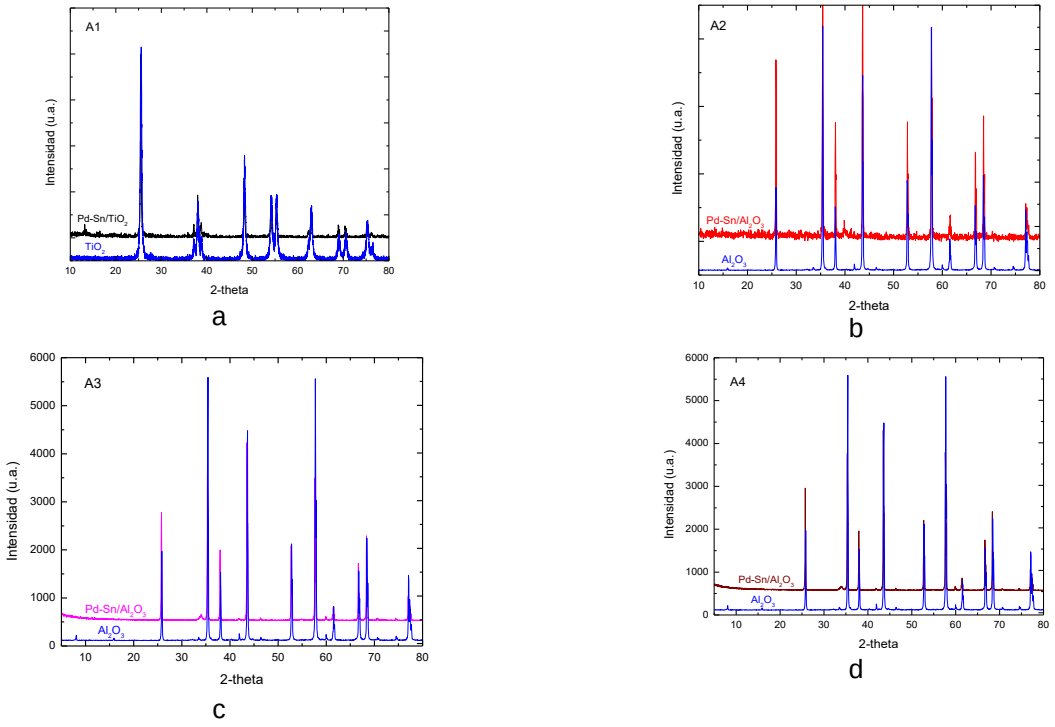
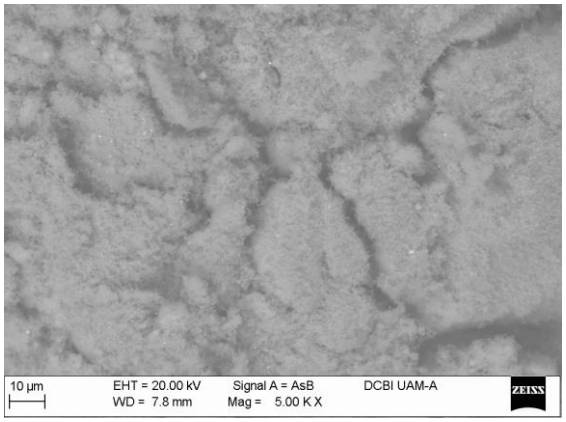
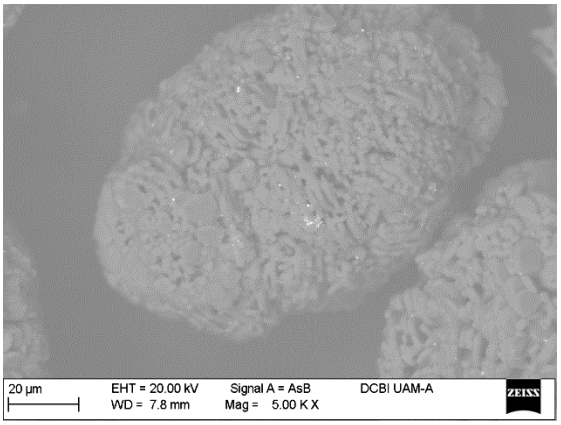


Figura 1. *Difractogramas de XRD de los catalizadores de Pd-Sn impregnados por métodos distintos comparando con el patrón de difracción de Al_2O_3.*

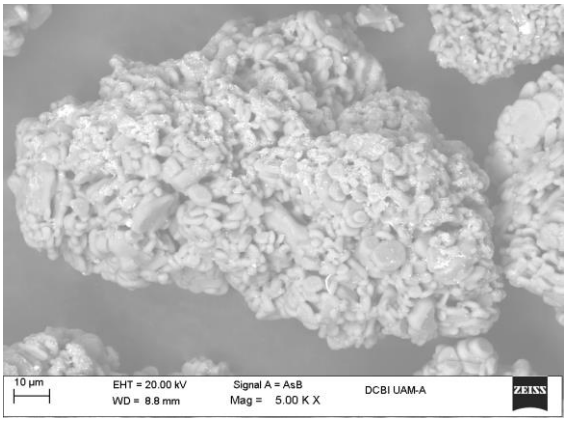
Se muestra en la figura 2 las micrografías de los catalizadores antes mencionados, el análisis fue realizado con electrones retro-dispersados que permite ver por diferencia de contraste la presencia de elementos de mayor peso atómico (en este caso los metales) sobre la superficie de los soportes. Se puede ver que en la muestra A1 (Pd-Sn/TiO2) y A2 (Pd-Sn/Al_2O_3), que fueron preparadas por el mismo método, muy poca presencia de metales sobre los distintos soportes, sin en cambio en la muestra A3 (Pd-Sn/Al_2O_3), preparada por co-impregnación se observa mayor presencia de metal y además, distribuido homogéneamente y en la muestra A4 (Pd-Sn/Al_2O_3), preparada por impregnación secuencial, también se observa la presencia de metal pero la distribución no es homogénea, ya que hay granos de alúmina totalmente recubiertos de metal o sea totalmente impregnados y otros con muy poco cantidad de metal, por lo que se puede decir que el método de impregnación secuencial no es adecuado para tener una buena dispersión de los metales sobre el soporte de alúmina.



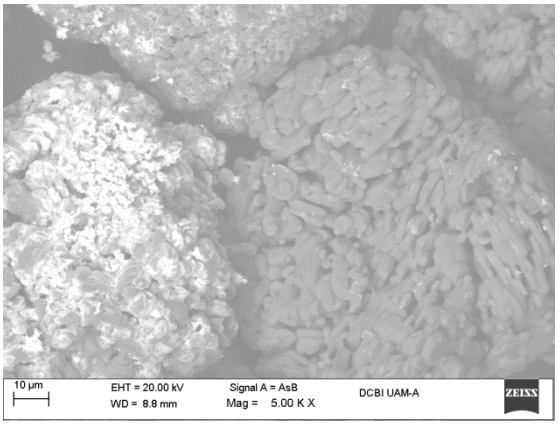
A1



A2



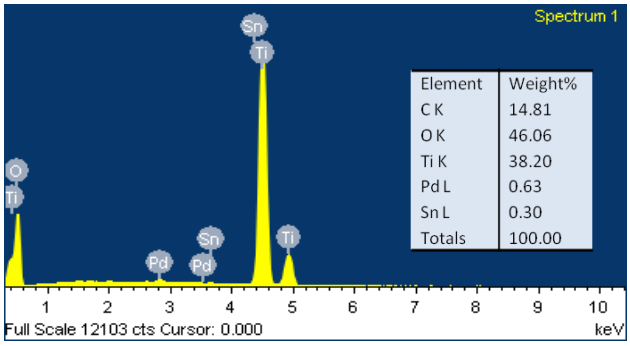
A3



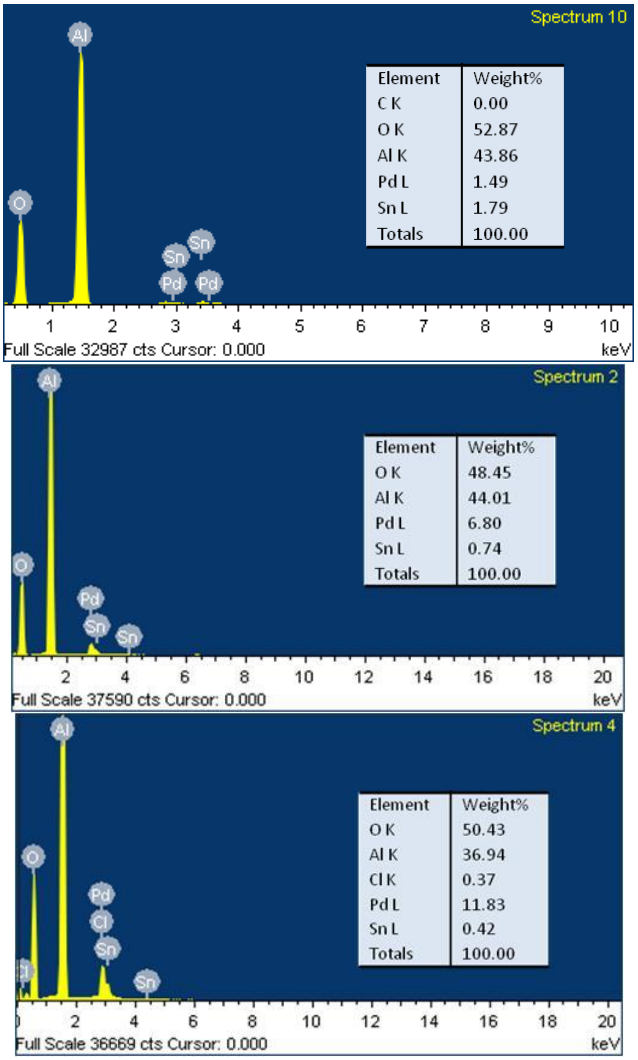
A4

Figura 2. *Micrografías de SEM de los catalizadores Pd-Sn/TiO2 y Pd-Sn/Al_2O_3 impregnados por distintos métodos*

En la figura 3 se muestran los resultados del análisis químico elemental, en todas las muestras se observa que en la superficie analizada hay la presencia tanto de paladio como de estaño y siempre el paladio en mayor proporción con respecto al estaño, y es importante resaltar para la muestra A4 el alto contenido metálico de Pd con respecto al Sn.



A1



A2

A3

A4

Figura 3. *Análisis elemental SEM/EDS de los catalizadores Pd-Sn/TiO2 y Pd-Sn/Al_2O_3 impregnados por distintos métodos*

El análisis de TPR realizado a la muestra A3 presenta 4 picos de consumo de hidrógeno y el TPR del soporte de alúmina solo uno muy ancho y con un máximo a temperaturas mayores a 600 °C, los picos de consumo de hidrógeno a bajas temperaturas en la muestra A3, podrían corresponder a la reducción de PdO a Pd^0, también esta reportado en la literatura que el Pd/Al_2O_3 presenta dos picos de consumo de hidrógeno debido a que se presenta la reducción de dos especies de óxido de paladio que interactúan con el soporte de alúmina (Valecillos *et al.*, 2006).

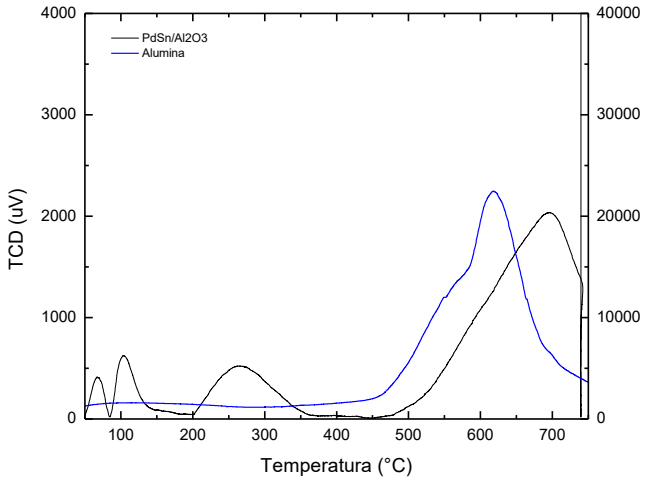


Figura 4. *Análisis TPR del soporte de Al_2O_3 y del catalizador A3 (Pd-Sn/Al_2O_3).*

Otra de las caracterizaciones que se realizaron a los catalizadores fue la de espectroscopia de infrarrojo (FTIR), en los que la radiación absorbida origina cambios en los estados de vibración y de rotación de los grupos funcionales presentes en las moléculas de la muestra sólida. En este caso los catalizadores no presentaron cambios con respecto al soporte, ni con la titania ni con la alúmina (Figura 5 a y b).

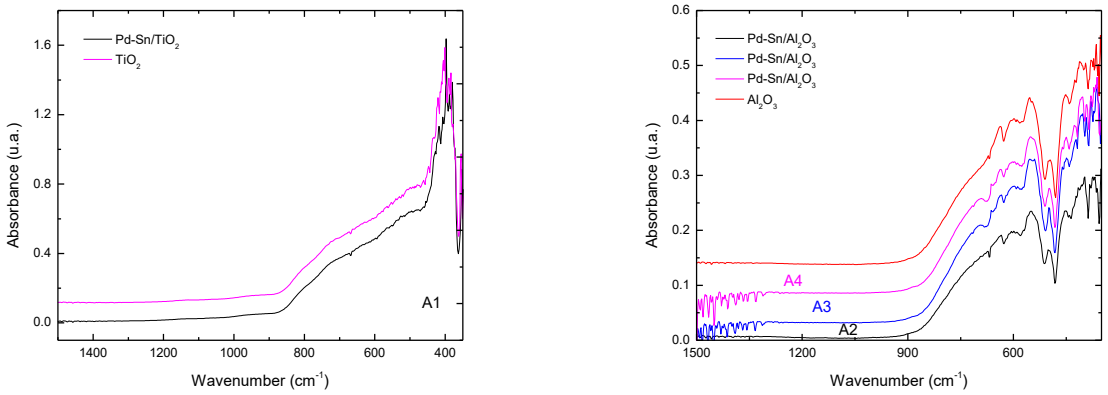


Figura 5. *Espectroscopia de FTIR a) soporte y catalizadores con titania, b) soporte y catalizadores con alúmina.*

CONCLUSIONES

Los resultados de XRD, SEM/EDS y FTIR han mostrado que los métodos de impregnación empleados para preparar los catalizadores a base de Pd-Sn se tienen materiales con diferentes propiedades y se ha podido discernir que el catalizador con una carga adecuada de metales es el A3, preparado por el método de co-impregnación y es por lo que este catalizador se sometió a análisis de TPR con el fin de conocer las temperaturas de consumo de hidrógeno y poder proponer las condiciones de reacción para este catalizador en la eliminación de nitratos presentes en agua.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A.

REFERENCIAS

Gao Wenliang, Guan Naijia, Chen Jixin, Guan Xinxin, Jin Ruicai, Zeng Haisheng, Liu Zhiguang, Zhang Fuxiang. (2003). Titania supported Pd-Cu bimetallic catalyst for the reduction on nitrate in drinking water. Applied Catalysis B: Enviromental, 46: 341-343.

Hörold S., Vörlop K., Tacke T., Sell M. (1993). Development of catalysts for a selective nitrate and nitrite removal from drink water. Catalysis Today, 17: 21.

Jenkis Ron, Snyder Robert. (1996). Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley and sons, Inc.,p. 138: 158.

Karanasios K. A., Vasiliadou I. A., Vayenas D. V. (2010). Hydrogenotrophic denitrification of potable wáter: Areview, Journal of hazardous materials, 180: 21-23.

NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994 (2000), Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-limites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, Mexico. Recuperado el 20 de mayo de 2015, de http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html.

Organizacion Mudial de la Salud (2008). Aspectos químicos, Guia para la calidad del agua potable, pp19, México. Recuperado el 20 de mayo de 2015, de http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3_es_8.pdf?ua=1

Palomares Antonio E., Franch Cristinam Corma Avelino. (2010). Nitrates removal from polluted aquifers using (Sn or Cu)/Pd catalysts in a continuous reactor. Catalysis Today, 149: 348-351.

Perego Carlo, Villa Pierluigi. (1997). Catalysts preparaton methods. Catalysis Today, 34: 281-305.

Pisduangdaw Sukanya, Panpranot Joongjai, Methastidsook Chatthip, Chaisuk Choowon., (2009). Characteristics and catalytic properties of Pt–Sn/Al2O3 nanoparticles synthesized by one-step flame spray pyrolysis in the dehydrogenation of propane. Applied catalysis A: general, 370.

Valecillos José, Rodnguez Douglas, Méndez Jonathan, Solano Roger, González Carlos, Acosta Thaís, Sánchez Jorge, Arteaga Geomar.(2006). Propane dehydrogenation over alumina-supported palladium and palladium-tin catalysts. CIENCIA (Special Number on Adsorption and Catalysis), 14: 125 – 134.

Vörlop K.D., Tacke T. (1989). Erste Schritte auf dem Weg zur edelmetallkatalysierten Nitrat- und Nitrit-Entfernung aus Trinkwasser, Chem. Ing. Tech., 61: 836.

Wada Kemnji, Hirata Tomoaki, Hosokawa Saburo, Iwamoto Shinji Inoue Masashi. (2012). Effect of supports on Pd–Cu bimetallic catalysts for nitrate and nitrite reduction in water. Catalysis Today, 185: 81-87.

Efecto de la incorporación de europio (Eu) a la red cristalina del catalizador de titania (TiO_2) dopado con tungsteno (W)

López Medina Ricardo, Rojas García Elizabeth, Maubert Franco Ana Marisela, Martínez Delgadillo Sergio Alejandro, May Lozano Marcos, Hernández Pérez Isaías

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

rilome@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El TiO_2 es un material que presenta un gran interés en varios campos de la ciencia y la tecnología, debido a su gran variedad de propiedades físicas y químicas con muchas aplicaciones específicas. Las aplicaciones fotocatalíticas como las fotoluminiscentes están recibiendo una gran atención debido a su naturaleza semiconductora, además de su baja toxicidad, su obtención relativamente sencilla y su bajo costo hacen que sea un material muy usado en distintos campos. El TiO_2 presenta ciertas limitaciones que pueden ser subsanadas con la introducción de dopantes o codopantes. Para el caso de las propiedades fotocatalíticas el objetivo es desplazar el límite de absorción desde el rango UV hacia la región visible del espectro electromagnético, mientras que en el caso de las propiedades fotoluminiscentes el dopante es el que las define, ya que el TiO_2 no presenta emisión a no ser que haya defectos tipo vacantes de oxígeno o iones Ti^{3+} intersticiales. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación de materiales de TiO_2 codopados con W y Eu^{3+} observando aplicaciones fotoluminiscentes y estudiando las diferentes propiedades estructurales con la incorporación de los dopantes a la red estructural del semiconductor.

Palabras clave: TiO_2, Eu^{3+}, fotocatálisis, luminiscencia, catalizadores.

ABSTRACT

TiO_2 is a material having a great interest in various fields of science and technology because of its wide variety of physical and chemical properties with many specific applications. The photo catalytic and photoluminescent applications are receiving a lot of attention due to its semiconductor nature, in addition to their low toxicity and their relatively simple addition to its low cost makes it a material widely used in various applications obtained. TiO_2 has certain limitations that can be remedied with the introduction of doping or codoping. In the case of photocatalytic properties is moving the target absorption edge of the UV range in the visible region of the electromagnetic spectrum, while in the case of photoluminescent properties which the dew-point is defined as no emission TiO_2 unless there is defects kind of oxygen vacancies or interstitial Ti^{3+} ions. In this work the synthesis, characterization and evaluation of materials TiO_2 codoping with Eu^{3+} and W and photoluminescent applications are observing and studying on the different structural properties with the addition of the dopants to the semiconductor structural network is presented.

Key words: TiO_2, Eu^{3+}, photocatalysis, luminiscense, catalysts.

INTRODUCCIÓN

La titania TiO_2 es un óxido semiconductor que en presencia de electrones libres puede alterar su estructura y así aparecer iones Ti^{3+} por la reducción de un ion Ti (Henderson, 2011). Al presentar semiconductividad tipo n, es decir, se introducen nuevas bandas de menor energía, donadoras de electrones por debajo de la banda de conducción, los electrones pueden saltar a la banda de conducción generando así conductividad. En el caso de la titania y de muchos óxidos de metales de transición en alto estado de oxidación la semiconducción se produce cuando se somete el material a temperaturas altas que generan vacantes de oxígeno quedando los electrones correspondientes atrapados en el hueco que ocupaba antes en la red cristalina es decir, generan un par electrón-hueco (*e/h*) o bien aplicando una energía mínima de 3.2 eV que es la longitud de onda de ~388 nm. Ópticamente, la titania solo presenta respuesta en el rango UV debido a que el Ti^{4+} no tiene electrones en los orbitales *d* y sólo existe transferencia de carga en el espectro UV-vis dependiendo de la fase cristalina en la que se encuentre. El rendimiento cuántico es un parámetro que permite saber si realmente se están recombinando los pares *e/h* o se están utilizando en la oxidación-reducción de otros compuestos (Nakata y Fujishima, 2012).

En el caso de los de TiO_2 dopado con Eu^{3+}, además de las propiedades fotoluminiscentes que presentan estos materiales, las propiedades fotocatalíticas están resultando de gran interés puesto que el Europio (III) aumenta la actividad de la titania (Li *et al.,* 2012).

METODOLOGÍA

La síntesis del TiO_2 se llevó a cabo por medio del método sol-gel para obtener una mezcla de fases anatasa-brookita. En una síntesis típica una cantidad de Butóxido de Titanio ($Ti(OBu)_4$) (Aldrich 97 % grado analítico) fue disuelto en butanol (Aldrich 99.4%) en un matraz de 3 bocas con agitación durante 30 minutos. una cantidad específica de Nitrato de Europio pentahidratado (Aldrich 99.99%) y de metatungstato de amonio hidratado (Aldrich 99.99%) fueron disueltos en agua desionizada (18 ml) y adicionados a la mezcla para obtener 0.5, and 1.0 % en peso de Eu-W. La mezcla fue agitada durante 24 h y después secada en una estufa a 100 °C por 12 h, para posteriormente calcinar los materiales a 450 ºC por 2 h en una atmósfera de aire estático y una rampa de calentamiento de 5 ºC/min. Para la identificación de los catalizadores se usó la nomenclatura siguiente *x*Eu*y*W-Ti donde *x* y *y* son el contenido en peso de Eu y W respectivamente. Los materiales fueron caracterizados por análisis de Difracción de Rayos X, Fisisorción de Nitrógeno, fotoluminiscencia, espectroscopia Raman y Uv-vis y la evaluación fotocatalítica se llevó a cabo en degradaciones de un colorante azo Orange II, en donde soluciones de 25 ppm y 25 ml fueron tratadas en reacciones fotocatalíticas con 50 mg de catalizador, la cinética de la reacción se fue siguiendo por medio del espectro de absorción UV-vis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha comentado anteriormente, el dopado con tierras raras como lo es el Eu^{3+} puede generar hasta tres sitios diferentes en los que se sitúen los iones Eu^{3+} en una red cristalina de anatasa-brookita obtenida mediante el método sol-gel polimérico. Dos de ellos provocan que las bandas de emisión sean estrechas y muy intensas debido a que los iones se encuentran en un entorno cristalino con simetrías de una distorsión de la red; sin embargo, cuando los iones se sitúan cerca de la superficie, las bandas son anchas, lo que indica que el Eu^{3+} se encuentra en un entorno más heterogéneo. Esto se observa directamente mediante medidas de espectroscopia UV-vis, fotoluminiscencia y Raman, donde se puede observar que para el primer borde de absorción se desplaza hacia el visible. Este desplazamiento va a ser mayor a medida que aumenta la cantidad de dopante.

En la Figura 1A se observan los resultados de Difracción de Rayos X en cuyos patrones se obtiene la fase anatasa-brookita como producto de la síntesis, independientemente de la presencia y de la concentración de dopante. Los picos obtenidos son muy anchos, indicando que el tamaño del cristal es muy pequeño, ~5 nm calculado a partir de la ecuación de Scherrer. Al aumentar la concentración de Eu y W las nanoestructuras de la fase decrecen gradualmente, ya que se observa que el pico 101 (el más intenso) se va haciendo más ancho progresivamente y su intensidad es menor. En la figura 1B se desarrolla la deconvolución del pico principal de mayor intensidad y con ello se puede calcular el porcentaje de fases presente en los materiales.

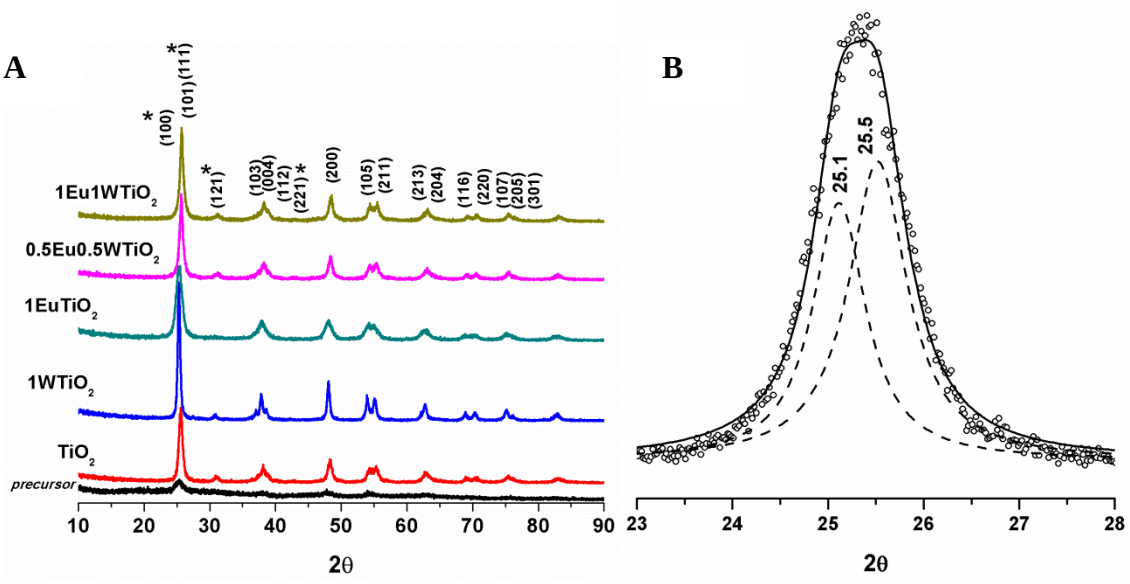


Figura 1. A) *Difracción de Rayos X de los catalizadores; B) análisis de deconvolución del plano (101)*

En las Figura 2 (A, B y C) se presentan los espectros Raman de los catalizadores que, en este caso, es más sensible para la detección de fases que la de difracción de rayos X no logra detectar. Los modos de vibración activos en Raman de las diferentes fases de TiO2 que han sido detectadas son, para la fase anatasa (Campos *et al.,* 2012): 144 ($Eg_{(1)}$), 197 ($Eg_{(2)}$), 400 (B_{1g}), 513 (A_{1g}), 520 (B_{1g}) y 640 ($Eg_{(3)}$) cm^{-1}. La fase brookita se ha podido detectar por las bandas a 128 (A_g), 153 (A_g), 247 (A_g), 328 (B_{1g}) y 636 (A_g) cm^{-1}. La banda a 962 cm^{-1} corresponde a la vibración W=O el cual presenta coordinación tetraédrica y octaédrica en la superficie del catalizador. Estos cambios en las frecuencias de los modos de vibración así como la mayor anchura de los mismos, son debidos a los efectos de relajación asociados al confinamiento cuántico de los fonones en el tamaño muy reducido de las nanoestructuras de TiO_2 en torno a 5 nm.

En la figura 3 es posible observar las bandas UV-vis por reflectancia difusa en las cuales aparecen en el rango visible para los catalizadores dopados con Eu^{3+}, estas son muy anchas lo cual es debido a que corresponden con transiciones de los electrones en los orbitales *f* desde el estado fundamental hasta los estados excitados. Los orbitales *f* son orbitales internos que no se ven muy influenciados por el entorno del ion a diferencia de los orbitales *d*, los cuales son altamente sensibles a su entorno de coordinación.

En la figura 3 se muestra la representación del cálculo de la banda de energía prohibida, la cual se define como la mínima energía necesaria para la generación de un par electrón-hueco, por extrapolación de la recta cuya pendiente es más pronunciada.

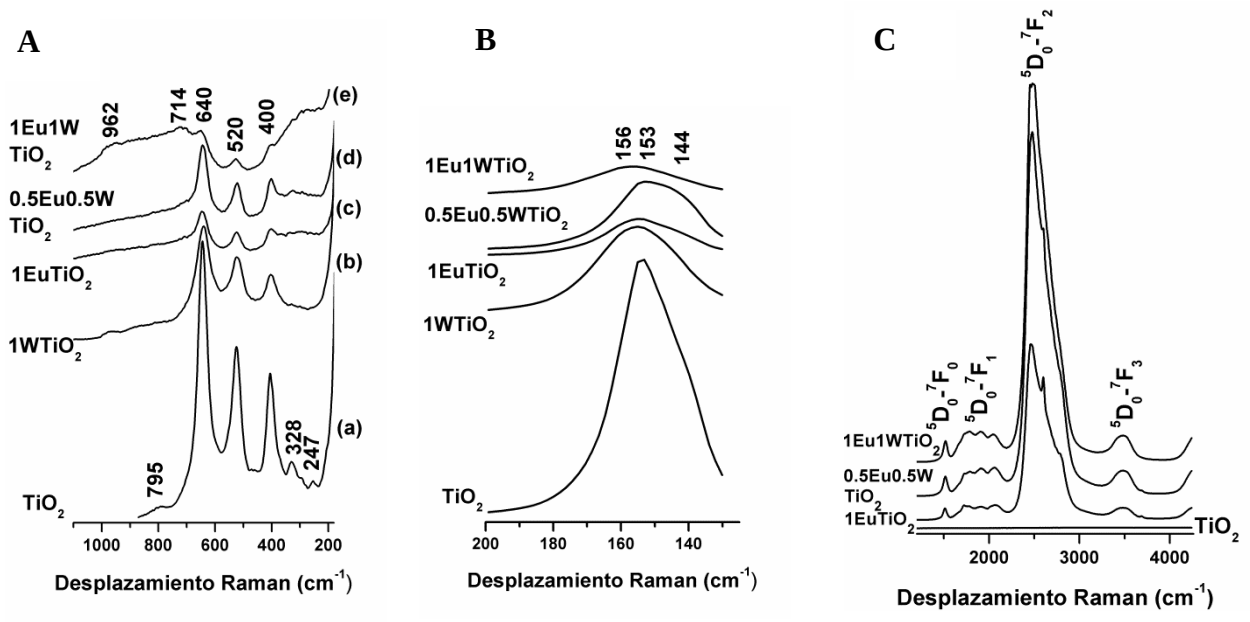


Figura 2. A) *Espectros Raman de los catalizadores; B) análisis del modo de vibración* 144 ($Eg_{(1)}$) y 153 (A_g) anatasa-brookita respectivamente y C*)luminiscencia en el espectro Raman*

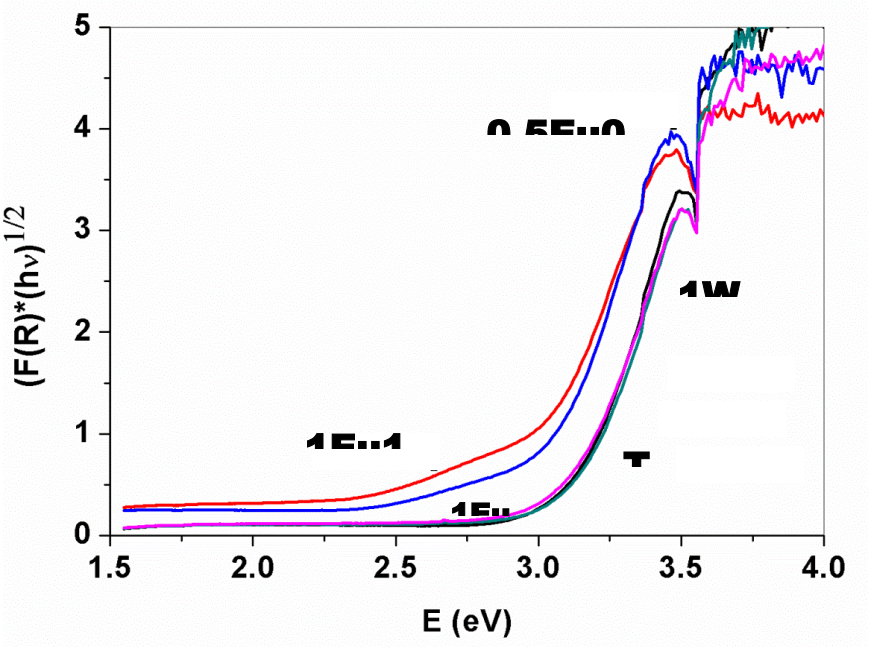


Figura 3. A) *Espectros UV-vis por reflectancia difusa de los catalizadores*

En la figura 4 se presentan los resultados de los análisis de fotoluminiscencia de los catalizadores. En todos los casos, las bandas obtenidas son las correspondientes a los espectros de emisión y excitación y son ligeramente diferentes, lo que está relacionado con cambios que afectan a los iones Eu^{3+} por la alteración de su entorno (Li *et al.,* 2012). La transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (578 nm) está asociada a la presencia de los iones Eu^{3+} que están localizados en entornos altamente heterogéneos con diferentes simetrías (Tachikawa el *al.,* 2012).

La banda a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, (592 nm) es la correspondiente a las transiciones debidas al dipolo magnético y la $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, (614 nm) es la banda del espectro de luminiscencia del Eu^{3+} correspondiente a las transiciones debidas al dipolo eléctrico. Esto sugiere la ocupación de los iones de Eu^{3+} en los sitios dentro del octaedro TiO_6 (Lou *et al.,* 2008)

Tabla 1. *Fases de TiO2 presentes (A) anatasa, (B) brookita, área específica, volumen y diámetro de poro*

Catalizador	Fases presente (%)	Tamaño de cristal (nm)	S_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)	Diámetro de poro (nm)
pre-TiO2	(A) 100	4	----	----	-----
TiO2	(A) 81.4 (B) 18.6	15 12	68.5	0.2995	17.493
1WTiO2	(A) 97.9 (B) 2.1	19 17	109.8	0.1881	6.856
1EuTiO2	(A) 91.5 (B) 8.5	8 6	77.3	0.2438	12.613
0.5Eu0.5WTiO2	(A) 75.2 (B) 24.8	12 8	73.8	0.3184	17.256
1Eu1WTiO2	(A) 74.4 (B) 25.6	11 4	87.5	0.3091	14.118

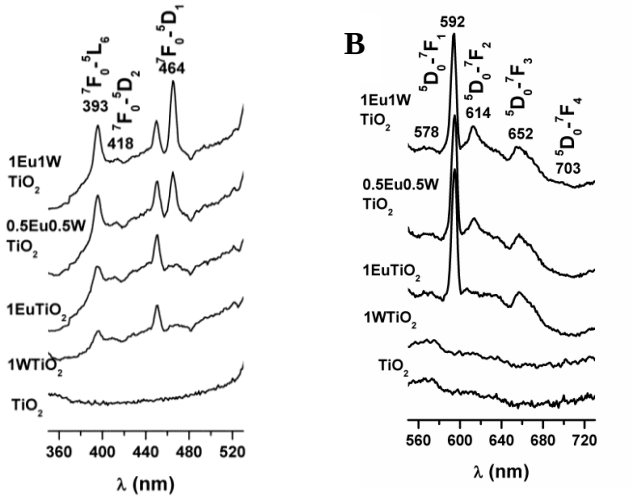


Figura 4. *Espectros de luminiscencia* A) emisión λ= 614 nm y B) exitación λ= 393 nm

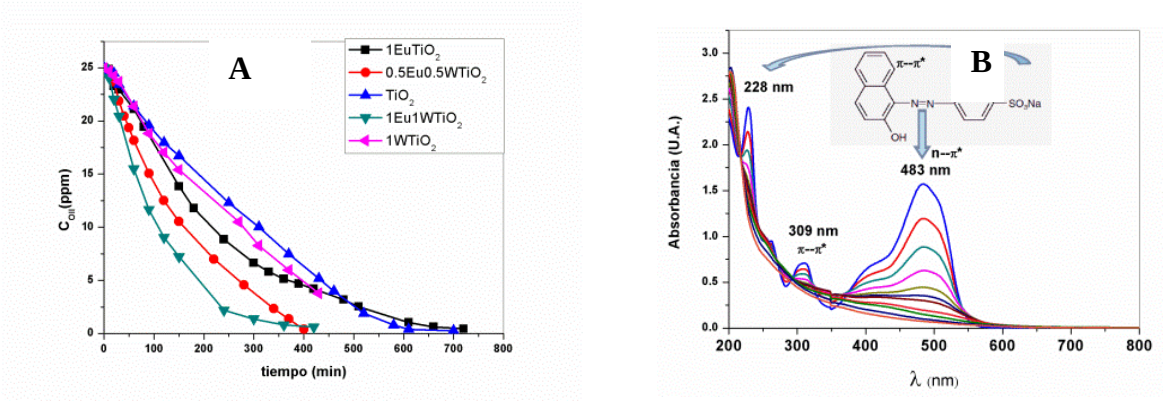


Figura 5. A) Cinética de degradación de Orange II, 25ml, 25 ppm y 50 mg de catalizador, luz visible LED 50 W; y B) proceso completo y seguimiento de la λ= 483 nm

Para conocer la actividad fotocatalítica de los catalizadores se estudió la influencia de los iones Eu^{3+} sobre el TiO_2 dopado con W en la degradación de Orange II. En las Figuras 5A y 5B se muestran las gráficas obtenidas como resultado del estudio fotocatalítico de degradación de 25 ml de una solución de 25 ppm de Orange II. En ella es posible observar que la degradación del colorante es prácticamente completa en presencia del catalizador 1Eu1WTiO2 usando una lámpara LED en la región visible con una potencia de 50W a 400 minutos. La actividad fotocatalítica se ve favorecida por la presencia de Eu^{3+} y W, la concentración de dopante afecta directamente a la actividad fotocatalítica, encontrándose que los valores más altos se obtienen cuando el catalizador se dopa con un 1% en peso de Eu y 1% en peso de W en la titania.

CONCLUSIONES

Se ha desarrollado un proceso de síntesis mediante la ruta sol-gel coloidal que permite la obtención de materiales de TiO_2 con mezcla de fases anatasa-brookita dopado con iones de Eu^{3+} y W. Se pudieron detectar las principales bandas de emisión de fotoluminiscencia correspondiente a los iones Eu^{3+} así como detectar y cuantificar las fases presentes mediante Difracción de Rayos X y espectroscopia Raman. La mayor actividad fotocatalítica la presentó el catalizador 1Eu1WTiO2 y los catalizadores dopados con iones Eu^{3+}, la concentración óptima de dopante es 1% en peso de Eu y 1% en peso de W lo cual mejora la actividad fotocatalítica del TiO_2 cuando presenta una transición de transferencia de carga en la región visible del espectro.

REFERENCIAS

Campos, C.S., Spada, E.R., de Paula, F.R., Reis, F.T., Faria, R.M., Sartorelli, M.L. (2012). Raman and XRD study on brookite–anatase coexistence in cathodic electrosynthesized titania. *J. Raman Spectrosc*. 43: 433–438.

Henderson, M.A. (2011). a surface science perspective on TiO2 photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66: 185-297.

Li, H., Yin, S., Wang, Y., Sato, T. (2012). Effect of phase structures of $TiO2_{-x}N_y$ on the photocatalytic activity of $CaAl_2O_4$:(Eu, Nd)-coupled $TiO2_{-x}N_y$. *J. Catal.* 286: 273-278.

Li, H., Zheng, K., Xu, X., Zhao, H., Song, Y., Sheng, Y., Huo, Q., Zou, H. (2012). Facile synthesis of TiO2:Eu^{3+} spindle shaped nanoparticles from titanate nanobelt precursors. *Powder Technol.* 228: 277–283.

Luo, W., Li,R., Liu, G., Antonio, M.R., Chen, X. (2008). Evidence of Trivalent Europium Incorporated in Anatase TiO2 Nanocrystals with Multiple Sites. *J. Phys. Chem. C* 112, 10370–10377.

Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO2 photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C.* 13: 169-189.

Tachikawa, T., Ishigaki, T., Li, J.G., Fujitsuka, M., Majima, T. (2008). Defect-Mediated Photoluminescence Dynamics of Eu^{3+}-Doped TiO2 Nanocrystals Revealed at the Single-Particle or Single-Aggregate Level. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47; 5348 –5352.

Síntesis y evaluación fotocatalítica de boro-titania (B-TiO_2) dopado con europio (Eu) y plata (Ag) en reacciones de degradación

González Zimbrón Juan Pablo, López Medina Ricardo, Rojas García Elizabeth, Maubert Franco Ana Marisela, May Lozano Marcos, Hernández Pérez Isaías

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

rilome@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 3 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El TiO_2 se utiliza en una gran cantidad de aplicaciones en la vida cotidiana, en los laboratorios y en la industria. Entre otras, cabe destacar su aplicación como material de almacenamiento de hidrógeno, conductor protónico, sensor de gases y fotocatalizador. En la actualidad, se vienen realizando investigaciones aplicando procesos de oxidación avanzada, entre los cuales se encuentra la fotocatálisis homogénea y heterogénea. Se entiende como fotocatálisis el proceso que utiliza la luz (ultravioleta o visible) y un material sólido inorgánico semiconductor para promover una transformación química. Para que las propiedades fotocatalíticas sean las idóneas, es necesaria la aplicación de una energía en forma de cuantos de luz mayor o igual que la de la banda de energía prohibida de la titania, para generar un par electrón-hueco *e/h*. El objetivo del presente trabajo es evaluar la eficiencia en la degradación del catalizador boro-dióxido de titanio (B-TiO_2) co-dopado con Europio (Eu) y Plata (Ag) en el colorante Orange II y el antibiótico amoxicilina, ambos comunes en aguas residuales de las industrias textiles y farmacéuticas respectivamente.

Palabras clave: B-TiO_2, europio, plata, fotocatálisis, degradación de Orange II, amoxicilina.

ABSTRACT

TiO2 is used in a host of everyday applications, in laboratories and in industry. On the other hand the most relevant uses as hydrogen storage materials, proton conductor gas sensor and photocatalysts. At present, investigations are being carried out using advanced oxidation processes, including homogeneous and heterogeneous photocatalysis. Photocatalysis is understood as the process that uses light (ultraviolet or visible) and a solid inorganic semiconductor material to promote a chemical transformation. For the photocatalytic properties are the best, the application of energy quantum could be greater or equal to the energy of the forbidden band of light titania is necessary to generate an electron-hole pair e/h. The aim of this study is to evaluate the efficiency of catalyst degradation boron-titanium dioxide (B-TiO_2) co-doped with Europium (Eu) and Silver (Ag) in the Orange II dye and the antibiotic amoxicillin degradation reactions, both are common in wastewater from the textile and pharmaceutical industries respectively.

Key words: B-TiO_2, europium, silver, photocatalysis, Orange II, amoxicillin degradation.

INTRODUCCIÓN

La fotocatálisis heterogénea es parte de un proceso fotoquímico que hace uso de las nuevas tecnologías avanzadas de oxidación. Tal tecnología se basa en una reacción catalítica que involucra la absorción de luz por parte de un semiconductor llamado fotocatalizador con el fin de degradar los contaminantes orgánicos, asegurando la completa mineralización a dióxido de carbono CO_2, agua y ácidos minerales, inocuos para el ambiente (Henderson, 2011). La actividad del fotocatalizador depende de varios parámetros tales como absorción de la luz, cinética de reducción y oxidación en la superficie debido al par *e/h*, velocidad de recombinación del par e/h, naturaleza de los dopantes por ende su cristalinidad y fases cristalinas formadas y su comportamiento a efectos de confinamiento cuántico. Por este motivo uno de los objetivos primordiales en la actualidad es el desplazamiento del borde de absorción hasta el rango visible para así poder aprovechar la luz solar (Nakata y Fujishima, 2012). De acuerdo con la literatura, un adecuado dopaje potencializa la eficiencia fotocatalítica, por ejemplo, el co-dopaje con 1% en peso de Fe^{3+} y 0.5% en peso de Eu^{3+} de TiO_2 aumenta las propiedades catalíticas del catalizador en comparación con el TiO_2 sin dopar porque mejora la transferencia de carga interfacial. Por otra parte, el estudio de la combinación entre Boro y Europio se ha estudiado muy poco, por lo que es muy novedoso el realizar experimentos con estos sistemas. En el caso de la Plata, ésta ha sido probada como parte del TiO_2, mostrando buenas propiedades en la degradación de contaminantes y desinfección, una de las ventajas de la Plata es que es un elemento relativamente barato. Esta investigación está enfocada al co-dopaje con algunos metales y no metales en el TiO_2 y su evaluación en la degradación fotocatalítica de un colorante Orange II y el antibiótico amoxicilina.

METODOLOGÍA

Las síntesis de los catalizadores TiO_2, TiO_2 Ag, TiO_2 Eu, TiO_2 Ag-Eu, B-TiO_2, (B-TiO_2) Ag, (B-TiO_2) Eu, (B-TiO_2) Ag-Eu se realizaron mediante el método de sol-gel. Se añadieron 100 mL de butóxido de titanio al reactor en agitación para posteriormente agregar 150 mL de butanol teniendo una relación Alcohol/Alcóxido= 5. Se añadieron 45 mL de agua desionizada teniendo una relación Agua/Alcóxido= 8, además de agregar 4.26 g de ácido bórico, con ello se obtuvo 5% de boro en el sistema. La solución coloidal de mantuvo en agitación por 24 horas más en el reactor. Se impregnaron tanto el 1% wt de Europio como 1% wt de Plata según el catalizador que se sintetizó, usando Eu $(NO_3)_3$•$5H_2O$ (Nitrato de Europio pentahidratado) y $AgNO_3$ (Nitrato de Plata) como fuente de Eu y Ag respectivamente. Posteriormente, se colocó las muestras en la mufla para su secado a una temperatura de 100 °C durante 24 horas y por último las muestras se calcinaron en la mufla a 450 °C por un tiempo de 2 horas. Los catalizadores fueron caracterizados por Difracción de Rayos X, espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier, fotoluminiscencia y Reflectancia Difusa UV-Vis. La evaluación de la actividad de los materiales sintetizados como fotocatalizadores se probó siguiendo la absorción de luz en la longitud de onda característica de cada contaminante (483 nm para Orange II y 228 nm para la amoxicilina), por medio de un espectrofotómetro UV-Vis. Se registró el espectro de absorción a distintos tiempos de las soluciones problema en cada reacción, degradando 25 mL de 25 mg/L con 50 mg de catalizador.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1A y 1B se presentan los resultados de la Difracción de Rayos X para los catalizadores TiO_2 y B-TiO_2 codopados respectivamente, la introducción de los iones Eu^{3+} en la matriz de TiO_2 provoca pequeños desplazamientos del ángulo de difracción, observándose que a mayor concentración de dopante, mayor es la estabilidad y presencia de la fase brookita.

Existen parámetros que influyen en la formación de fases al utilizar dopantes catiónicos, entre los que cabe destacar el radio iónico y el estado de oxidación. En la Tabla 1 se reporta el tamaño de cristal así como la composición de fases presentes para cada catalizador.

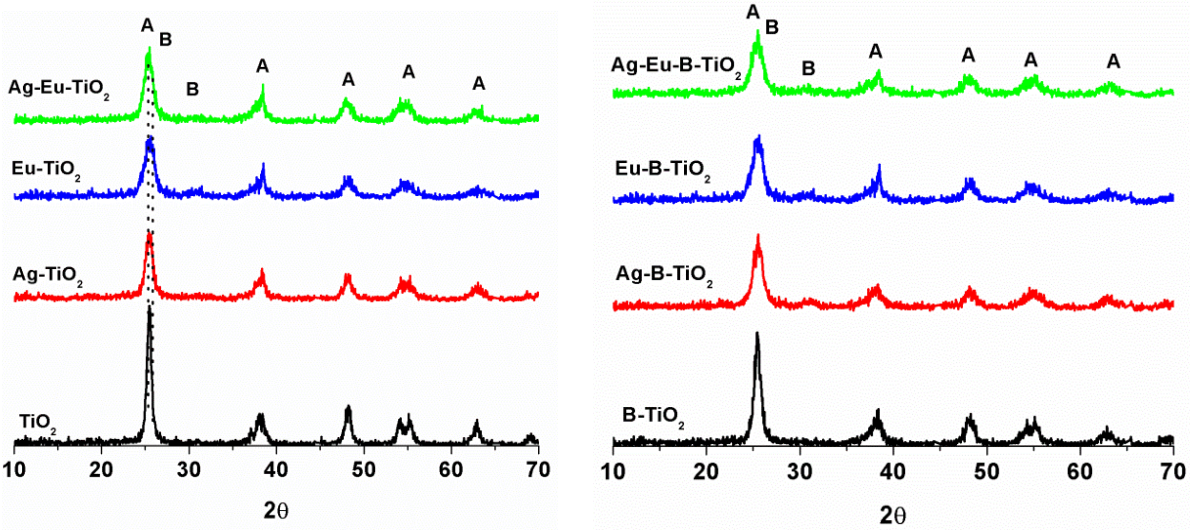


Figura 1. *Difracción de Rayos X de la serie A) sin Boro; B) con Boro. (A) anatasa; (B) brookita*

Tabla1. *Tamaño de cristal (nm) y porcentaje de fases presente en los catalizadores.*

Catalizador	Tamaño de cristal (nm)	% Fase
TiO2	10.6	Anatasa 96.9 Brookita 3.1
Ag-TiO2	8.2	Anatasa 81.1 Brookita 18.9
Eu-TiO2	6.8	Anatasa 82.0 Brookita 18.0
Ag-Eu -TiO2	6.7	Anatasa 80.8 Brookita 19.2
B-TiO2	9.9	Anatasa 76.5 Brookita 23.5
Ag-B-TiO2	6.5	Anatasa 71.7 Brookita 28.3
Eu-B-TiO2	6.3	Anatasa 68.0 Brookita 32.0
Ag-Eu-B-TiO2	4.7	Anatasa 69.1 Brookita 30.9

En la Figura 2A se presentan los FTIR en donde es posible identificar las bandas características de tensión de los grupos hidroxilo (v1 = 3700-3300 cm^{-1}), la de flexión del grupo hidroxilo del agua (δ1 = 1630 cm^{-1}) y la correspondiente a la tensión de los enlaces Ti-O que es ancha e intensa a v4 = 1000-650 cm^{-1}. Para los catalizadores que contienen Boro (Figura 2B) además de las bandas ya citadas, es posible identificar una banda a 1398 cm^{-1} característica de B^{3+} intersticial y otra a 1280 cm^{-1} debida a la vibración de extensión del enlace B-O (May *et al.,* 2014).

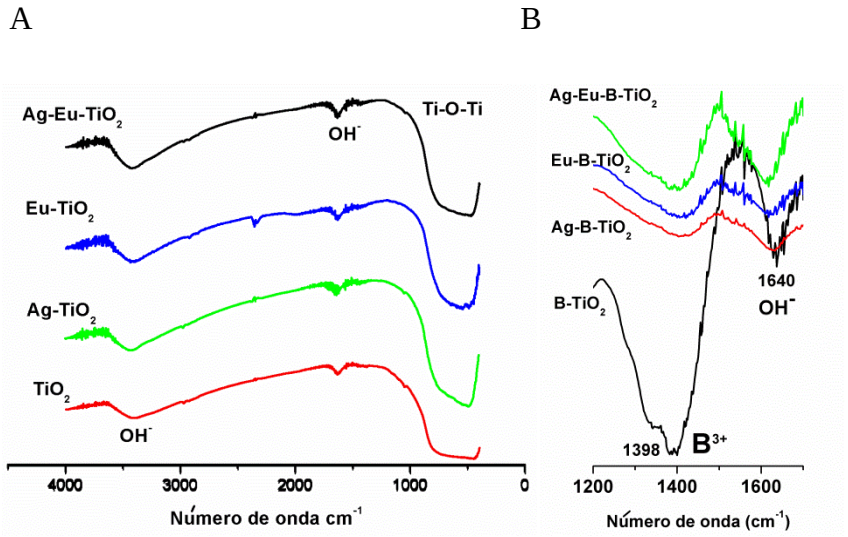


Figura 2. *FTIR de los catalizadores A) sin Boro y B) ampliación de la zona 1200-1700 cm^{-1} de materiales con Boro.*

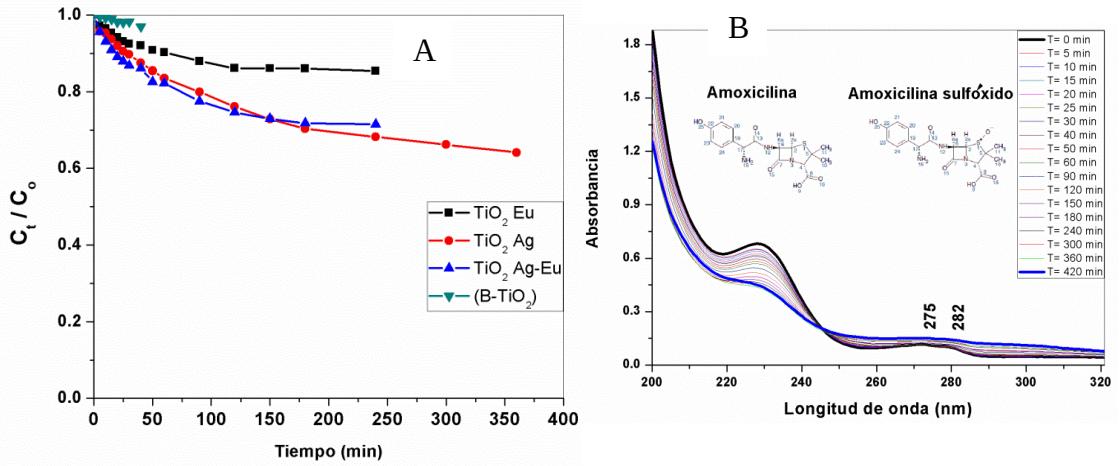


Figura 3. A) *Cinética de degradación de amoxicilina; B) Espectro luz visible LED con 50 W de potencia 25 mL de 25 mg/L con 50 mg de catalizador.*

En la Figura 3 se presentan los resultados de la degradación de amoxicilina usando el catalizador Ag-Eu-TiO_2, en presencia de una lámpara de LED's de luz visible y 50W de potencia; la banda a 228 nm en el espectro de absorción de la amoxicilina sirvió para determinar la concentración con respecto al tiempo; y también registrando el cambio de intensidad de las bandas a 275 y 282 cm^{-1} asociadas al producto de la oxidación de la amoxicilina; amoxicilia sulfóxido que prácticamente desde el inicio de la reacción se ve la formación de este compuesto (Gozlan et al., 2010).

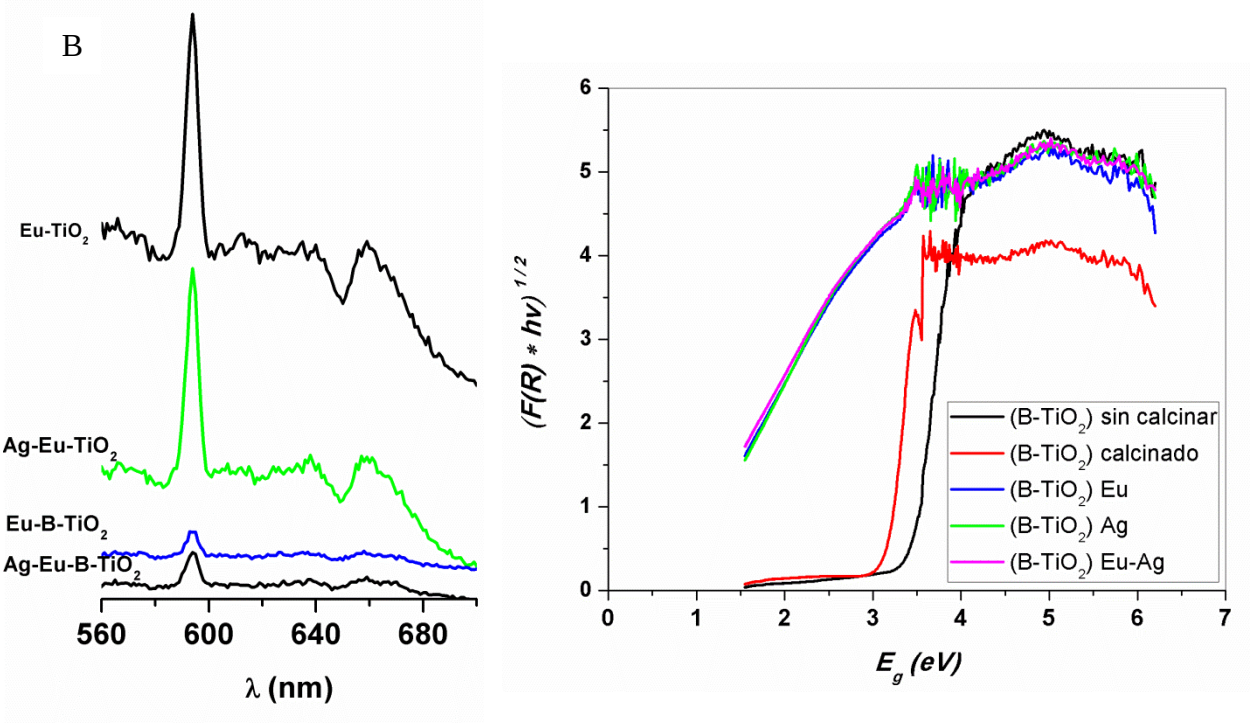


Figura 4. *Espectro de A) luminiscencia,* exitación λ= 393 nm y B) reflectancia difusa UV-vis

En las Figuras 4A y 4B se pueden observar los espectros de luminiscencia y reflectancia difusa UV-Vis respectivamente, de los catalizadores sintetizados. En el espectro de fotoluminiscencia la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ (578 nm) está asociada a la presencia de los iones Eu^{3+} que están localizados en entornos altamente heterogéneos con diferentes simetrías. Las bandas, correspondiente a $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, (592 nm) es la correspondiente a las transiciones debidas al dipolo magnético y la $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, (614 nm) es la banda del espectro de luminiscencia del Eu^{3+} correspondiente a las transiciones debidas al dipolo eléctrico. Esto sugiere la ocupación de los iones de Eu^{3+} en los sitios dentro del octaedro TiO_6. Los espectros de reflectancia difusa muestran un valor de la banda de energía prohibida (E_g) que depende del tamaño de partícula: cabe señalar que por debajo de un valor puede ocurrir el denominado efecto de confinamiento cuántico donde el tamaño de partícula es comparable al tamaño del excitón, los valores con la matriz codopada comienzan a disminuir hasta cierto valor donde una vez que el cristal tiene cierto valor crítico, comienza a aumentar la magnitud de E_g.

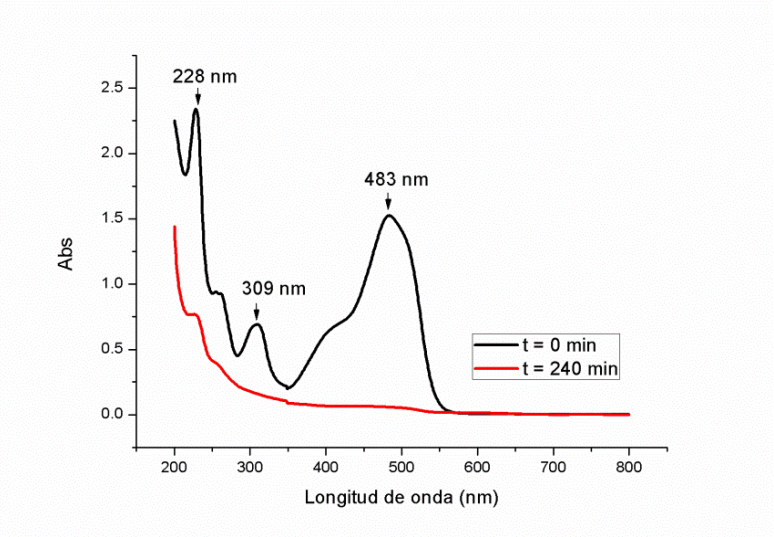


Figura 5. *A) Cinética de degradación del Orange II; 25 mL con una concentración de 25 mg/L y usando 50 mg de catalizador Ag-Eu-TiO2 con luz LED visible 50 W, B) molécula de Orange II, grupos funcionales y longitudes de onda asociadas al espectro de absorción UV-Vis.*

En la Figura 5 se muestran los resultados a 240 minutos en la degradación del colorante azo Orange OII; la cual muestra que a este tiempo y usando una lámpara LED en la región visible es posible degradar completamente la solución a tratar.

CONCLUSIONES

El dopaje de la titania ha demostrado nuevamente ser un método adecuado para mejorar sus propiedades fotocatalíticas, observándose la mejoría en condiciones de degradación con luz visible. Los materiales evaluados son capaces de degradar el Orange II y el antibiótico amoxicilina por medio de reacciones fotocatalíticas cuando son irradiados por medio de luz visible y utilizando agitación como proceso de oxidación.

REFERENCIAS

Henderson, M.A. (2011). A surface science perspective on TiO2 photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.* 66: 185-297.

Gozlan, I., Rotstein, A., Avisar, D. (2010). Investigation of an amoxicillin oxidative degradation product formed under controlled environmental conditions. *Environ. Chem. 7*: 435–442.

May-Lozano, M., Ramos-Reyes, G.M., López-Medina, R., Martínez-Delgadillo, S.A. Flores-Moreno, J., Hernández-Pérez, I. (2014). Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO2: Orange II Photodegradation. *Inter. J. Photoc.* 1-8.

Nakata, K., Fujishima, A. (2012). TiO2 photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C.* 13: 169-189.

Óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ como catalizadores en la eliminación simultánea de negro de carbón y óxidos de nitrógeno

Aduna Espinosa Enrique, Delgadillo Hernández Luis Ángel, Flores Moreno Jorge Luis, Soteno Arano Susana Guadalupe, Soto Portas María Lídice, Santana Cruz Alejandra

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

jflores@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 3 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) y el hollín (negro de carbón), que son los principales gases contaminantes provenientes de los motores Diésel, han incrementado los índices de contaminación ambiental en los últimos años. La presencia de estos agentes contaminantes en la atmósfera provoca enfermedades relacionadas con el sistema respiratorio, afectando principalmente a niños y adultos mayores. La eliminación de estos contaminantes se puede realizar vía catalítica mediante óxidos u óxidos mixtos con fuerte carácter oxidante. En este trabajo, se sintetizó una serie de óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ (x = 0, 0.15, 0.10, 0.05 y 0.2) mediante el método de combustión utilizando glicina como combustible. Los sólidos se caracterizaron por difracción de rayos-X y reducción a temperatura programada. En la evaluación catalítica el sólido con composición $Ce_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ mostró el mejor desempeño presentando un máximo de formación de CO_2 a 397 °C con 100 % de selectividad hacia el CO_2 y 6 % de remoción de NO_x.

Palabras clave: negro de carbón, óxidos mixtos, combustión catalítica, NO_x.

ABSTRACT

Nitrogen oxides (NO_x) and soot are the main pollutant gases from diesel engines. In recent years they are responsible for increasing the levels of environmental pollution. Their presence in the atmosphere causes respiratory diseases, affecting mainly children and elderly people. For simultaneous removal of NOx and soot many catalysts have been studied, mainly oxides and mixed oxides. In this work, a series of mixed oxides $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ (x = 0, 0.15, 0.10, 0.05 y 0.2) was synthesized by the combustion method using glycine as fuel. The solids were characterized by XRD and TPR, finally catalytic tests were conducted. The catalyst $Ce_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ exhibited the best performance in simultaneous removal of NOx and soot showing high selectivity to CO_2 at 397 °C, and 6 % of NOx removal.

Key words: soot, mixed oxides, catalytic combustion, NOx.

INTRODUCCIÓN

La situación ambiental del planeta ha llevado a una preocupación de toda la sociedad. La contaminación atmosférica es uno de los factores que más daño ha causado. El aire es el recurso natural que más interactúa con los seres vivos y la alteración en su naturaleza es el primer causante de las molestias y riesgos que perjudican a las personas en su ambiente.

El automóvil se ha convertido en uno de las principales fuentes contaminantes debido a que para su funcionamiento necesitan de gasolina o diésel lo que provoca la formación de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno y partículas de hollín que son compuestos muy peligrosos para la salud de las personas.

El diésel en comparación con la gasolina tiene un mejor rendimiento, esto quiere decir que se necesita menor cantidad de diésel para recorrer una distancia determinada comparado con la gasolina. Sin embargo los contaminantes que arroja el motor diésel son más difíciles de controlar y eliminar que el motor de gasolina.

Por las razones anteriormente descritas se ha intentado eliminar los contaminantes de los motores Diésel, principalmente los óxidos de nitrógeno y el hollín. Las técnicas para realizar dicha tarea han sido variadas, pero una de las que más futuro presenta es la remoción catalítica simultánea de NO_x y hollín. En este sentido, los catalizadores a base de cerio y sus derivados dopados con distintos metales se han mostrado prometedores para esta reacción (Hernández-Giménez *et al*., 2013; Prasad y Bella, 2011). En este trabajo se estudió el efecto de la composición de óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ sobre la conversión simultánea del hollín y de los NOx.

METODOLOGÍA

Los catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ (x = 0, 0.15, 0.10, 0.05 y 0.2) se prepararon por el método de combustión utilizando glicina como combustible (Moore et al., 1995). Se usó una relación molar $combustible/M_{total}^{n+} = 5$, donde M_{total}^{n+} es la cantidad de moles de metal utilizados para cada óxido. La cantidad necesaria de los precursores metálicos fue disuelta en agua y la solución obtenida se calentó a 80 °C para evaporar una parte del agua hasta obtener una pasta de consistencia gelatinosa. La pasta se introdujo a una mufla a 500 °C y la combustión inició dentro de los primeros segundos. El sólido se dejó en total 5 minutos en la mufla.

Con el fin de evitar cualquier presencia de residuos carbonosos, provenientes de una eventual combustión incompleta, los óxidos mixtos obtenidos se trataron térmicamente a 700 °C (10 h, 5 °C/min, flujo de aire).

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante difracción de rayos-X (DRX) y por reducción a temperatura programada (TPR). Los difractogramas se obtuvieron en el rango 20-80 (2θ) en un equipo X'PERT PRO (Philips) equipado de un ánodo de Cu operando a 45 kV y 40 mA. La caracterización por TPR se realizó en un equipo BELCAT (BEL JAPAN). Se empleó una masa de 20 mg de óxido mixto. Los sólidos fueron previamente tratados térmicamente a 500 °C en O_2 (1h, 10 °C/min). La TPR se efectuó en presencia de una mezcla H_2/Ar (5% v/v) de 30 a 750 °C (10 °C/min).

Para prevenir eventuales problemas de difusión y para obtener una mejor reproducibilidad, la actividad catalítica de los materiales se estudió en el llamado contacto íntimo. Las condiciones reales de contacto hollín-catalizador en una trampa catalítica son menos intensos y se refieren a condiciones en "contacto pobre" (Fino *et al.*, 2006). Para lograr el contacto íntimo, 0.1 g de catalizador y 0.01 g hollín se mezclan y se muelen en mortero de ágata durante 10 minutos. Se utilizó un hollín modelo comercialmente denominado Printex U de Evonik Industries (área de BET de 95 m^2/g, contenido <1% de cenizas, 5% de materia volátil, 92.2% de C, 0.6% H, 0.2% N y 0.4 % S (Krishna *et al*., 2007). Para la evaluación

catalítica, se pesaron 0.1 g de la mezcla catalizador/hollín y se mezclaron con 0.1 g de diluyente (SiC) con la finalidad de reducir las caídas de presión y evitar las inestabilidades térmicas (favorecer la transferencia de calor y evitar los puntos calientes). Le mezcla final se colocó en un reactor de cuarzo en forma de "U" equipado de una pastilla porosa colocar la mezcla.

En todos los análisis de remoción catalítica simultánea de hollín y NO el flujo total del gas que circuló por el reactor fue de 200 mL/min de una mezcla constituida de 1000 ppm de NO y 10% de O_2 usando He como gas balance. La actividad catalítica se evaluó en un rango de temperatura de 25 a 650 °C (10 °C/min). El análisis de la composición de los efluentes del reactor se llevó a cabo en línea con ayuda de diferentes equipos. El análisis de los óxidos de nitrógeno (NO, NO_2 y NO_x) se realizó en un analizador de NO_x por quimioluminiscencia 42i-HL (Thermo Scientific); la concentración del CO se determinó mediante un equipo analizador de gases de combustión 900 Plus (KANE). Por último el CO_2 se detectó en un espectrómetro de masas HPR-20 (Hiden Analytical).

Por otro lado, con el fin de obtener más información en relación al mecanismo de reacción, algunos sólidos se evaluaron en la reacción de oxidación de NO a NO_2. La composición de la mezcla de usada fue de 1000 ppm de NO y 10% de O_2 usando He como gas balance. El flujo total fue de 200 mL/min. La rampa de temperatura y el rango de estudio fue el mismo que se usó en las evaluaciones de eliminación simultánea de hollín y NO.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de la serie de muestras $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$. Para toda la serie se observan reflexiones alrededor de 28.8°, 33.3°, 47.7°, 56°, 59.6°, 70.1° y 77.4° (2θ) correspondientes a las reflexiones observadas sobre el CeO_2 (PDF 34-0394).

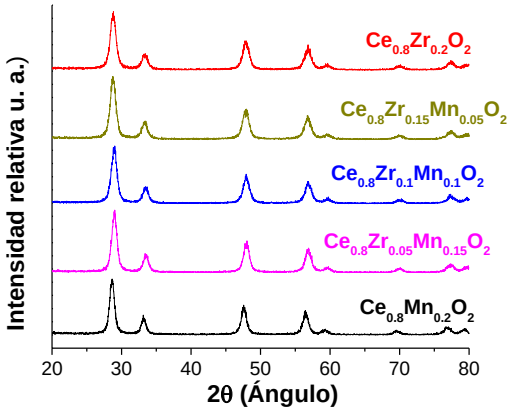


Figura 1. *Difractogramas las muestras* $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-}$

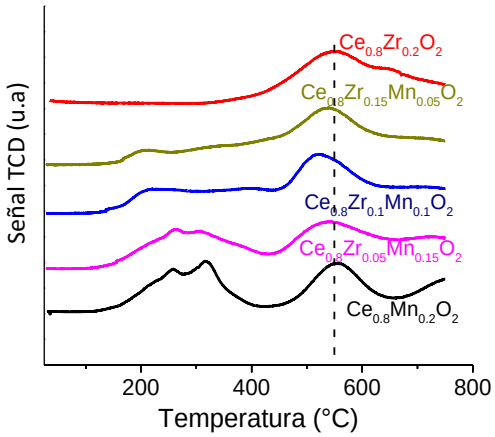


Figura 2. *Perfiles de TPR para las muestras* $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$

Los difractogramas se pudieron indexar adecuadamente según la estructura tipo fluorita del CeO_2 con grupo espacial Fm3m. No se observan reflexiones correspondientes a fases de los óxidos de manganeso Mn_yO_x lo que indica que las especies de Mn están en un estado altamente disperso. Un análisis más exhaustivo de la reflexión *001* (2θ ≈ 28.8°) para los cinco óxidos mixtos muestra un desplazamiento hacia valores más elevados de 2θ (con respecto al CeO_2 puro) lo que indica una disminución en el valor del parámetro de red a cuando se incorpora Mn o Zr, o ambos simultáneamente. Este resultado es congruente con el hecho de que los radios iónicos del manganeso (Mn^{2+} = 0.83 Å, Mn^{3+} = 0.645 Å, Mn^{4+} = 0.53 Å) y del zirconio (Zr^{4+} = 0.84 Å son más pequeños que el del cerio (Ce^{4+}

= 1.01 Å), lo que conlleva a una contracción de tamaño en la red. Sin embargo, hay que mencionar que la disminución del valor del parámetro de red a no fue lineal con respecto al contenido de Mn incorporado. Esto puede sugerir que una parte del Mn no se incorporó en la red; sin embargo la presencia de fases segregadas de Mn fue indetectable en las condiciones del análisis de DRX.

En el análisis de la TPR (Figura 2), el consumo de H_2 observado en el óxido mixto $Ce_{0.8}Zr_{0.2}$ después de los 300 °C se atribuye a la reducción de los iones cerio del estado de oxidación Ce^{4+} al estado Ce^{3+}. Sin embargo la pobre cantidad de H_2 consumido indica que solamente una fracción de los iones Ce^{4+} fue reducida. De hecho en algunos estudios, este pico de reducción se ha atribuido únicamente a la reducción de los iones Ce^{4+} de superficie (Kuznetsova *et al.,* 2006, Srinivas *et al*., 2005, García *et al.*, 2005). La reducción de los iones Ce^{4+} del "bulk" ocurre a temperaturas superiores a 700 °C (región no explorada en este estudio). Por su parte, el perfil del consumo de H_2 en la región de bajas temperaturas se ve modificado con la adición de Mn al observarse un consumo de H_2 que inicia desde 110 °C mostrando diferentes máximos que dependen de la cantidad de Mn adicionado. Según se ha reportado los óxidos de Mn puros, MnO_x, muestran un pico de reducción ancho resultante del traslape de dos procesos de reducción que ocurren a 380 y 480 °C (Xingyi G., *et al.,* 2009). El pico a 380 °C se atribuye a la reducción de MnO_2/Mn_2O_3 a Mn_3O_4 y el de 480 °C se atribuye a la reducción de Mn_3O_4 a MnO. En el caso de este trabajo, en los óxidos con el más bajo contenido de Mn se observa un pico de reducción muy ancho con un máximo a 213 °C. Esta temperatura está por debajo de la temperatura de reducción del Mn en cualquiera de los óxidos puros mencionados arriba y se asigna a la reducción de especies de Mn, que por su interacción en la red del CeO_2, resultan fácilmente reducibles. Esto demuestra que no existe formación de grandes cristales individuales ni de islas de óxidos MnO_x en estos materiales. Sin embargo, en los óxidos con contenidos de Mn más importantes, además del pico a 213 °C, se observa la aparición de dos picos de reducción importantes situados a 262 °C y 317 °C. El segundo pico es más importante cuando el contenido de Mn es más elevado. El pico a 262 °C se atribuye a la reducción de clústeres de MnO_2 muy pequeños en donde la interacción con la matriz es tal, que los hace más fácilmente reducibles. Por su parte, el pico observado a 317 °C puede atribuirse a la reducción del Mn en el MnO_2 igualmente en forma de clústeres muy pequeños pero con poca o nula interacción con la matriz $CeZrO_x$. (Kuznetsova *et al.,* 2006). Este segundo pico se vuelve más prominente al aumentar la cantidad de Mn lo cual podría sugerir que existe un límite de solubilidad de los iones de Mn en la matriz $CeZrO_x$. El Mn que no entra en la red formaría especies de superficie MnO_x. Sin embargo, como ya se mencionó, por DRX no se pudo poner en evidencia ninguna especie MnO_x, lo que sugiere que, de existir, se encuentran altamente dispersas.

Los resultados de la actividad catalítica se representan mediante curvas de formación de CO_2 (Figura 3) en función de la temperatura teniendo en cuenta la señal proporcionada por el espectrómetro de masas. Es necesario mencionar que el objetivo principal de la combustión catalítica de hollín es el de abatir la temperatura de combustión; si es posible a temperaturas por debajo de 350 °C con la selectividad hacia el CO_2 más alta posible. Conviene recordar que lo anterior obedece al hecho que la temperatura de funcionamiento de un motor Diésel oscila entre 300 y 400 °C en régimen continuo.

En los resultados que a continuación se describen, la selectividad de la reacción de oxidación del hollín con respecto al CO_2 a la salida del reactor se define como:

$$S_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2]} x100$$

Donde, [CO] y [CO_2] son las concentraciones del CO y del CO_2, respectivamente, a la salida del reactor. Hay que recordar que el CO es un contaminante sumamente dañino que incluso en concentraciones bajas y altos tiempos de exposición llega a ser mortal; por esto, mientras más elevada sea la S_{CO_2} mostrada por un catalizador, más eficiente es el proceso.

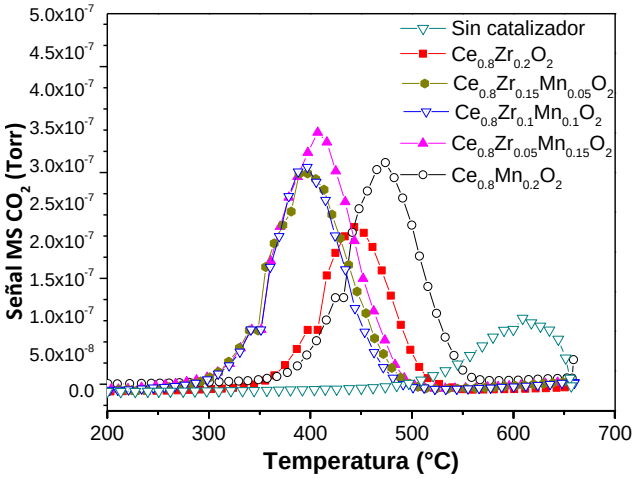


Figura 3. *Actividad catalítica de los sólidos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ en la eliminación de hollín en presencia de NO. Formación de CO_2 en función de la temperatura. Mezcla de reacción: 1000 ppm de NO+10% O_2 (He balance). Flujo total 200 mL/min. Contacto íntimo.*

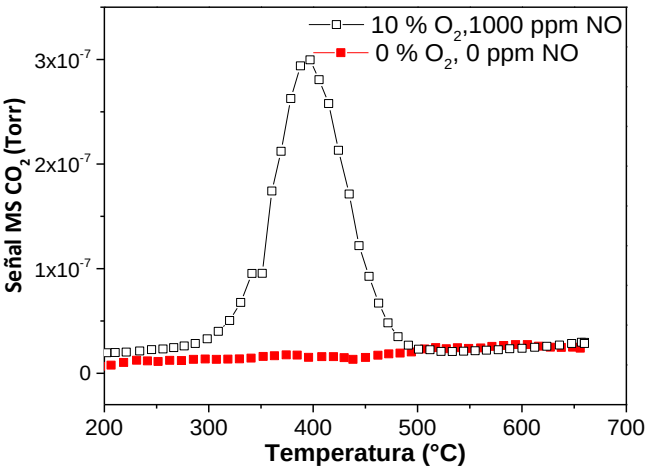


Figura 4. *Actividad catalítica del sólido $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$. Formación de CO_2 en función de la temperatura. Efecto de la concentración de oxígeno y NO. Mezcla de reacción: 1000 ppm de NO+10% O_2 (He balance), Flujo total 200 mL/min. Contacto íntimo.*

En la Figura 3 se observa que la combustión no catalítica del hollín inicia alrededor de los 500 °C y muestra un máximo de formación de CO_2 a 609 °C con solamente 50 % de selectividad hacia CO_2 (Tabla 1). Las curvas de formación de CO_2 obtenidas en la evaluación de la serie de catalizadores están desplazadas hacia la región de baja temperatura indicando que éstos son activos para la reacción estudiada. De lo anterior, resulta obvio que la combustión no catalítica del hollín en un filtro de partículas diésel no es una solución al problema, puesto que la temperatura de combustión resulta muy alta y nunca es alcanzada por los gases de combustión provenientes del motor; además la selectividad es muy baja. La idea es poder aprovechar la temperatura de los gases provenientes del motor para poder lograr la combustión del hollín sin tener que instalar equipo adicional para calentar.

Es interesante observar que el máximo de formación de CO_2 obtenido con los óxidos binarios $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ y $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ se sitúa entre 450 y 500 °C. Sin embargo, para los óxidos ternarios $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ los máximos de las curvas se encuentran a temperaturas inferiores, lo cual sugiere un efecto sinérgico entre el Zr y el Mn. Esto quiere decir que al encontrarse el óxido de Ce dopado con ambos metales se observa una mejora en la actividad catalítica para la conversión del hollín. Así los catalizadores más activos fueron $Ce_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.05}O_2$ y el $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, los cuales mostraron una temperatura idéntica de 397 °C, que es 212 °C menor que la temperatura máxima de conversión del hollín sin catalizador y aproximadamente 50 °C menor que la temperaturas del mejor de los catalizadores binarios. Según los resultados expuestos en la Tabla 1, se puede notar que en todos los sólidos donde está presente el Mn se obtuvo una selectividad del 100%. Sin embargo, la conversión de los NOx obtenida con toda la serie de catalizadores resultó ser baja (< 10%); aunque en la literatura se pueden encontrar resultados para la remoción de NOx, en las mismas condiciones, no mayores al 25 % (Qian *et al., 2010*).

Tabla 1. *Actividad catalítica de los sólidos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ en la remoción simultánea de hollín y NO. Mezcla de reacción: 1000 ppm de NO + 10 % O_2 en He como gas balance, flujo total 200 mL/min.*

Catalizador	Formación de CO_2		Conversión de NO_x	
	T_{max} [°C]	S_{CO_2} [%]	T_{max} [°C]	Conversión [%]
Blanco	609	50	588	9.19
$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	443	97.7	459	2.98
$Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$	473	100	400	7.62
$Ce_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.05}O_2$	397	100	410	6.12
$Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	397	100	420	4.26
$Ce_{0.8}Zr_{0.05}Mn_{0.15}O_2$	407	100	420	7.64

En resumen, los catalizadores ternarios con bajo contenido de Mn presentan actividades máximas en la oxidación del hollín a temperaturas cercanas a 400 °C. La selectividad hacia el CO_2 fue de 100%, aunque la conversión de los NO_x resultó baja. De esta forma, los catalizadores más eficientes fueron elegidos para estudios posteriores cuyos resultados se presentan más adelante.

Le eficiencia de los catalizadores comúnmente usados en reacciones de oxidación puede depender de la movilidad del oxígeno de la red; es decir, que este oxígeno puede participar en el mecanismo de reacción. La figura 4 muestra la actividad catalítica del sólido $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ en la oxidación de hollín, en presencia y en ausencia de NO-O_2. Como se puede observar, en ausencia de NO-O_2 la formación de CO_2 es despreciable por lo que se puede afirmar que los átomos de oxígeno de la red no participan en el mecanismo de la reacción para oxidar el carbono, dejando el papel principal de agente oxidante al oxígeno de la mezcla de reacción (Krishna *et al.,* 2007). Este resultado puede suponer que es necesaria la presencia de los NO_x o el O_2 de la corriente gaseosa para que el hollín reaccione permitiendo descartar al mecanismo propuesto por Mars y Krevelen (Mars y Van Krevelen, 1954) el cual sugiere que el hollín se oxida por medio del oxígeno de red del catalizador; y a la vez, para poder regenerar el sitio, el catalizador restaura el oxígeno de red tomando el oxígeno de la fase gas. Por otro lado el NO_2 es un agente oxidante más fuerte que el propio oxígeno; por lo tanto al haber NO y O_2 en la corriente gaseosa (de hecho, en la corriente de entrada siempre hay una cantidad mínima de 25 ppm de NO_2 correspondientes al equilibrio termodinámico), no se puede descartar la formación de NO_2 y su eventual participación en la reacción de oxidación del hollín. Para elucidar una probable participación del NO_2 formado durante la reacción como agente oxidante del hollín se efectuaron experimentos de oxidación de NO en presencia de O_2 sobre los catalizadores estudiados. Los resultados se presentan en la Figura 5.

Así, el NO se puede oxidar con el oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción: $NO + 1/2O_2 \rightleftharpoons NO_2$. La concentración de NO_2 predicha considerando el equilibrio termodinámico de esta reacción se muestra como una línea punteada en la Figura 5. En las curvas mostradas, se puede observar que los tres catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ son muy efectivos para la oxidación del NO en NO_2 desde los 125°C. Los perfiles del NO_2 obtenidos para los tres catalizadores estudiados en esta sección son semejantes y la conversión muestra un aumento con la temperatura, hasta alcanzar prácticamente el límite termodinámico; luego los perfiles decrecen a altas temperaturas siguiendo la termodinámica. Este perfil de concentración ha sido comúnmente observado en varios estudios (Atribak *et al*., 2007; Atribak *et al*., 2008; Guillén *et al*., 2010). La concentración más elevada de NO_2 se observa alrededor de 310 °C para los sólidos $Ce_{0.8}Mn_{0.2}O_2$ y $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ y alrededor de 332°C para el sólido $Ce_{0.8}Zr_{0.05}Mn_{0.15}O_2$. A diferencia de otros estudios, en el caso de los catalizadores aquí estudiados no se observó almacenamiento de los NO_x en el rango de temperatura estudiado. Tampoco se observó la desorción de estos NO_x, incluso a la alta temperatura estudiada de 650 °C. Estos resultados permiten

suponer que durante la reacción de combustión del hollín, al existir NO y O_2 en la mezcla de reacción, también se forma NO_2 que contribuiría a la oxidación de éste. Cuando la formación de CO_2 es máxima, la reacción de oxidación de NO aseguraría la presencia de NO_2 necesaria para mejorar la oxidación del hollín.

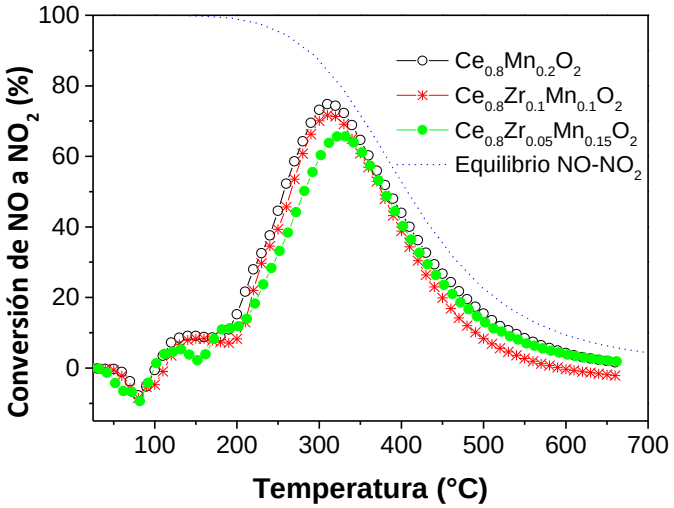


Figura 5. *Actividad catalítica de los sólidos $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ en la reacción de oxidación de NO. Conversión de NO a NO_2 en función de la temperatura. Mezcla de reacción: 1000 ppm de NO+10% O_2 en He como gas balance, Flujo total 200mL/min.*

Por último se realizaron pruebas de reproducibilidad con el objetivo de conocer si el comportamiento de los catalizadores es el mismo en cualquier circunstancia. De esta forma, se realizaron tres experimentos con el catalizador $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$. Como se puede ver en la tabla 2, existe una marcada variación entre las temperaturas de formación máxima de CO_2 e incluso en las temperaturas de conversión máxima de los NO_x. En el caso de la formación máxima de CO_2, la diferencia entre la temperatura más alta y la más baja es de 37 °C dando una incertidumbre de ±18.5 °C en otros trabajos tal incertidumbre es de sólo ±5 °C.

La diferencia de actividad observada puede deberse a dos factores principales: a) a una alta heterogeneidad en la composición de los catalizadores preparados; b) a una alta heterogeneidad de la mezcla catalizador-hollín al momento de la molienda manual para lograr el contacto íntimo.

Tabla 2. *Reproducibilidad de la actividad catalítica de los sólidos $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ en la eliminación de hollín en presencia de NO. Mezcla de reacción: 1000 ppm de NO+10% O_2 en He como gas balance, flujo total 200 mL/min. Contacto íntimo.*

Experimento	Formación de CO_2		Conversión de NO_x	
	$T_{max.}$ [°C]	S_{CO_2} [%]	T_{max} [°C]	Conversión [%]
1	397	100	420	4.26
2	374	100	360	8.03
3	411	100	410	5.97

La actividad de los catalizadores de oxidación puede mejorarse considerablemente cuando se combinan con algunos promotores. En este sentido, es conocido que cuando el K se incorpora en los catalizadores de oxidación se favorece el proceso de combustión; en este caso del hollín. De esta forma, el catalizador $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ se modificó adicionando 5%w de potasio desde la síntesis, por el método de combustión utilizándose utilizó KNO_3 como fuente de K. El resultado se muestra en la

Figura 6. Se puede ver claramente que la incorporación del potasio al catalizador favorece la formación de CO_2 provocando que la temperatura del máximo de formación se desplace cerca de 50 °C hacia la región de baja temperatura, manteniendo la misma selectividad hacia el CO_2 del sólido desprovisto de K. Es importante señalar que la temperatura de la formación máxima de CO_2 cae en el rango de temperatura de los gases de combustión provenientes de un motor diésel (350-400 °C).

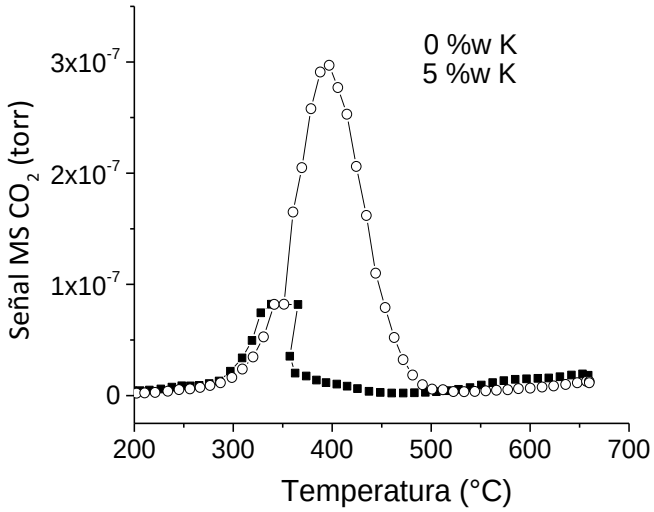


Figura 6. *Actividad catalítica del sólido $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ en la eliminación de hollín en presencia de NO. Formación de CO_2 en función de la temperatura. Efecto de la adición de 5%w de K (adición de K desde síntesis). Mezcla de reacción: 1000 ppm de NO+10% O_2 en He como gas balance, flujo total 200 mL/min.*

CONCLUSIONES

Los óxidos mixtos tipo $Ce_{0.8}Zr_xMn_{0.2-x}O_2$ que fueron sintetizados por el método de combustión y caracterizados por TPR, mostraron una buena actividad catalítica en la eliminación simultánea de NO_x y hollín, ya que en promedio redujeron la temperatura de formación de CO_2 cerca de 200°C, en relación con la reacción no catalítica. El catalizador considerado con mejor actividad en este estudio fue $Ce_{0.8}Zr_{0.15}Mn_{0.05}O_2$, aunque el sólido $Ce_{0.8}Zr_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ muestra prácticamente la misma actividad. Los óxidos mixtos que contienen Mn mostraron una selectividad hacia la formación de CO_2 del 100%. Sobre estos sólidos la participación del oxígeno de red en la reacción de combustión es despreciable; sin embargo, la alta formación de NO_2 observada en los experimentos de oxidación de NO a NO_2 deja suponer que la presencia del NO_2 formado durante la reacción contribuye al proceso de oxidación del hollín debido a su poder oxidante más elevado que el del oxígeno. La presencia de potasio mejora aún más la actividad catalítica y reduce considerablemente la ventana de actividad, a la vez que mantiene la selectividad de 100 % hacia CO_2.

La reproducibilidad en la evaluación catalítica de los catalizadores no fue buena, este comportamiento puede deberse a su vez a problemas de reproducibilidad durante proceso de molienda luego de la preparación de la mezcla hollín/catalizador, que es un proceso manual. Finalmente, la adición de potasio a los óxidos mixtos disminuyó la temperatura de formación máxima de CO_2 favoreciendo las propiedades de oxidación del hollín. Como perspectivas de este trabajo quedaría la opción de reciclar los catalizadores que contienen potasio para verificar que conserven su actividad catalítica luego de varios ciclos de reacción.

REFERENCIAS

Atribak I., Such B. I., Bueno L. A., García G. A., (2007). Comparison for the catalytic activity of MO_2 (M= Ti, Zr, Ce) for soot oxidation under NO_x/O_2, *J. Catal.*, 250: 75-84.

Atribak I., Bueno L. A., García G. A., (2008). Combined removal of diesel particulates and NO_x over CeO_2-ZrO_2 mixed oxides, *J. Catal.*, 259: 123-132.

Fino D., Russo N., Saracco G., Specchia V., (2006). Catalytic removal of NO_x and diesel soot over nanostructured spinel-type oxides, *J. Catal.*, 242: 38-47.

García M. F., Arias A. M., Hanson, J. C., Rodriguez, J. A**.** (2005). The structural and electronic properties of nanostructured Ce_x y Zr_x Tb y O2 Ternary oxides: Unusual Concentration of Tb^{3+} and metal oxygen metal interactions, *J. Chem. Phys.,* 122: 1-9.

Guillén H. N., Atribak I., Bueno L. A., García G. A., (2010). Influence of cerium precursor on the physico-chemical features and NO to NO_2 oxidation activity of ceria-zirconia catalysts, *J. of Mol. Catal. A: Chemical*, 323: 52-58.

Hernández-Giménez, Ana M., Dolores Lozano Castelló, and Agustín Bueno-López. 2013. “Diesel Soot Combustion Catalysts: Review of Active Phases.” *Chemical Papers* 68 (9): 1154–68.

Krishna K., Bueno L. A., Makkee M., Moulijn A., (2007). Potential rare-earth modified CeO_2 catalysts for soot oxidation, *Topics in Catal.,* 42, 43: 221-228.

Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L. Moroz E., Burgina E., Rogov V., Kriventsov V., Kochubey D., (2006) Modified Ceria-Zirconia Fluorite-Like Catalysts for the Combustion of Methane, *J. Nat. Gas Chem*., 15: 149-163.

Mars P., Van Krevelen D. W., (1954). Oxidations carried out by means of vanadium catalysts, *Special Supplement of Chem. Eng. Sci.*, 3: 284-287.

Moore J. J., Feng J. H., (1995). Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters. Progress in Mater. Sci. 39: 243-273.

Prasad, R., and Venkateswara R. Bella. 2011. “A Review on Diesel Soot Emission, Its Effect and Control.” B*ulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis* 5 (2): 69–86.

Qian L., Ming M., Hui X., Noritatsu T., Xingang L., Yaning X., Tiandou H. and Jing Z., (2010). Hydrotalcite-Derived MnxMg3−xAlO Catalysts Used for Soot Combustion, NOx Storage and Simultaneous Soot-NOx Removal, *Environ. Sci. Technol*., 44: 4747-4752.

Setiabudi A., Chen J., Mul G., Makkee M., Moulijn J. A., (2004). CeO_2 catalysed soot oxidation the role of active oxygen to accelerate the oxidation conversion, *Applied Catal. B: Environ.*, 51: 9-19.

Srinivas D., Gopinath C. S., Ramaswamy V. (2005). Nature of Manganese in $Ce_{1-x}Mn_xO_{2-\delta}$ Solid Solutions Synthesized by the Solution Combustion Route, *Chem. Matter*., 17: 3983-3993.

Xingyi W., Qian K., Dao L., (2009) Catalytic combustion of chlorobenzene over MnO_x–CeO_2 mixed oxide catalysts. *Applied Catal. B: Environ.,* 86: 166-175.

Remoción del colorante azo orange II de soluciones acuosas usando el MOF Fe-BTC

Rojas García Elizabeth[1*], López Medina Ricardo[1], May Lozano Marcos[1], Hernández Pérez Isaías, Valero María José[2], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

[2]Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica
CSIC, Marie Curie 2, Madrid, España. CP 28049.

*elroga@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Un material metal-orgánico llamado bencenotricarboxilato de hierro (Fe-BTC) ha sido estudiado en la remoción del colorante azo Orange II de soluciones acuosas. Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción del Fe-BTC es superior a la del carbón activado utilizado como referencia, aun cuando ambos mostraron propiedades texturales muy similares. Los datos experimentales se ajustaron mejor al modelo de isoterma de Langmuir debido a que presentaron elevados factores de correlación (R^2= 0.997). El Fe-BTC mostró que es capaz de adsorber 435 mg por gramo de adsorbente a las condiciones óptimas. La cinética de adsorción del Orange II sigue el modelo cinético de pseudo segundo orden indicando la coexistencia de procesos de fisisorción y quimisorción, siendo este último significativo. Por otro lado, el estudio termodinámico mostró que la adsorción es fácil, espontánea y un proceso exotérmico (−25.53 kJ/mol). La elevada eficiencia que mostró el Fe-BTC aún después de tres ciclos de reutilización indica que el Fe-BTC podría ser empleado como un adsorbente efectivo y reusable para la remoción del Orange II en soluciones acuosas.

Palabras claves: Fe-BTC, adsorción, Orange, colorantes azo, bencenotricarboxilato de hierro.

ABSTRACT

A Metal-Organic Framework (MOF), iron-benzenetricarboxylate (Fe(BTC)), has been studied for the adsorptive removal of azo-dye Orange II from aqueous solutions. The adsorption capacities of Fe(BTC) were much higher than those of an activated carbon. The experimental data can be best described by the Langmuir isotherm model (R^2> 0.997) and revealed the ability of Fe(BTC) to adsorb 435 mg of Orange II per gram of adsorbent at the optimal conditions. The kinetics of Orange II adsorption followed a pseudo-second-order kinetic model, indicating the coexistence of physisorption and chemisorption, with intra-particle diffusion being the rate controlling step. The thermodynamic study revealed that the adsorption of Orange II was feasible, spontaneous and exothermic process (-25 kJ/mol). The higher covery of the dye showed that Fe(BTC) can be employed as an effective and reusable adsorbent for the removal of Orange II from aqueous solutions and showed the economic interest of this adsorbent material for environmental purposes.

Key words: iron-benzenetricarboxylate; Orange II; azo-dye; adsorption; Fe-BTC.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, como una consecuencia de la industrialización, el mundo enfrenta problemas de contaminación de aire, suelos y agua. Este problema se vuelve cada día más importante a pesar de que existen tratamientos de remoción de contaminantes y programas de reducción y disposición de residuos; en muchos de estos procesos, el problema se elimina solo parcialmente. Sin embargo, no ha sido suficiente dado que la contaminación de ríos y mares va en incremento y el daño que esto está provocando es de una magnitud inimaginable. Por ello es necesario el estudio de nuevos procesos que permitan eliminar de manera eficiente los contaminantes que tanto están afectando al medio ambiente, a los seres humanos y animales. Los colorantes en las aguas residuales actualmente están siendo un grave problema, dado que las industrias como la textil utilizan grandes volúmenes de agua en su proceso, por lo tanto, se generan grandes cantidades de agua residual con una alta carga de contaminantes. Sin embargo, las industrias las desechan a los ríos dañando considerablemente al medio ambiente. Actualmente cerca de 40,000 colorantes y pigmentos son listados en el Color Index, los cuales consisten de alrededor de 7,000 diferentes estructuras químicas (Demirbas, 2009). El colorante tipo azo es la familia más enorme y la clase más versátil de contaminantes orgánicos y son ampliamente utilizados en diferentes sectores industriales como la fabricación de textiles, alimentos, cosméticos y fármacos. La descarga de los colorantes azo al ambiente representa un serio problema por las implicaciones que tienen a la salud pública como a los ecosistemas.

Actualmente, varios métodos de remoción de colorantes están siendo estudiados como la coagulación-floculación, procesos de oxidación avanzada, reducción química, electrólisis, fotocatálisis, entre otros (Kornaros y Lyberatos, 2006; Hall et al., 1996). Sin embargo, se ha comprobado que estos procesos son pocos eficientes dados que producen lodos tóxicos y presentan limitaciones técnicas entre otras desventajas. Otro método que está siendo ampliamente estudiado es la adsorción física, conocido como un método útil para la remoción de contaminantes dado que es económico y amigable al medio ambiente. En este proceso es necesario el uso de adsorbentes sólidos como las zeolitas naturales, materiales mesoporosos y carbones activados, siendo estos últimos los más estudiados, sin embargo su uso está siendo restringido por su alto costo.

Actualmente, una nueva clase de materiales denominados metal-orgánicos (MOFs, del inglés Metal-Organic Framework) han recibido gran atención y han encontrado numerosas aplicaciones en diversas áreas como el almacenamiento y separación de gases, intercambio iónico, catálisis, adsorción de contaminantes, entre otras (Li et al., 2009; Morris et al., 2008; Kitagawa et al., 2004). Los MOFs son compuestos de coordinación que están formados por la unión de centros metálicos a través de ligandos orgánicos para generar estructuras que se extienden en el espacio en varias dimensiones. A pesar de que las redes extensas formadas por compuestos de coordinación son conocidas desde hace décadas, los MOFs empezaron a generar mayor interés en los años 90. Estos materiales pueden exhibir porosidad permanente, y por ello en la actualidad son objeto de estudio por numerosos grupos de investigación alrededor de todo el mundo. A diferencia de otros materiales porosos sintéticos como por ejemplo las zeolitas, que en general se preparan como compuestos de intercalación con el uso de moléculas plantilla o agentes directores de estructura, los poros y cavidades de los MOFs están determinados únicamente por las características geométricas de sus unidades básicas de construcción, es decir, los ligandos orgánicos y los agregados metálicos. Merece la pena destacar que gracias a su naturaleza modular, los MOFs poseen una riqueza química y estructural difícil de encontrar en otra clase de materiales. El enorme número de posibles variaciones en sus componentes da lugar a materiales que encuentran aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia de materiales, como la catálisis heterogénea, la adsorción de gases, óptica, magnetismo, etc.

METODOLOGÍA

Síntesis del Fe-BTC

El Fe-BTC fue sintetizado siguiendo el método descrito en la bibliografía (Demirbas, 2009; Petit et al., 2011). Brevemente, el método consiste en pesar una cantidad exacta del nitrato de hierro nanohidratado (3.52 g, 8.7 mmol) y ácido trimesico (H_3BTC, 1.76 g, 8.3 mmol). Posteriormente se disuelven en 30 ml de dimetilformamida (DMF) con agitación vigorosa. Esta solución es colocada en ultrasonido por 5 min y posteriormente se adicionaron 30 ml de etanol y se dejó 5 min más en ultrasonido, finalmente, se adicionan 30 ml de agua desionizada y se deja por 30 min más en el ultrasonido. La solución resultante es colocada en un baño de arena a 85 ºC por 24 horas en agitación vigorosa. El sólido resultante se filtra y lava con metanol por 24 horas durante tres días. Finalmente, el sólido es secado en una estufa a 150 ºC por 24 h. El carbón activado que se usará como referencia ha sido obtenido de la compañía Merck Chemical y fue usado como se adquirió sin ningún tratamiento.

Caracterización de los materiales

Los difractogramas de rayos-X fueron obtenidos en un difractómetro Philips X'Pert (Almelo, Holanda) usando la radiación CuKα(λ= 0.154178 nm) como haz incidente. Los análisis fueron escaneados en el rango de 4-80 º (2θ) con una velocidad de scan de 0.02 º s^{-1}. Las áreas BET fueron obtenidas en un equipo Micromeritics ASAP-2000 (Norcross, GA, USA). Previo a los experimentos de adsorción, la muestra fue desgasificada a 140ºC por 16 horas. Las áreas BET fueron determinadas de la isoterma de adsorción (0.05 < P/P0 < 0.27), tomando un valor de 0.164 nm^2 de diámetro de la molécula de N_2 a 77 K. Los espectros FTIR fueron obtenidos en un espectrómetro Thermo Nicolet 750 FTIR (Champaign, IL, USA) usando la técnica de pellet, utilizando KBr para diluir la muestra y obtener las pastillas. Las morfologías de los materiales fueron obtenidas en un microscopio electrónico de Barrido (MEB, LEO 440, Cambridge, UK) operado a 25 kV. La determinación de la concentración de la solución resultante fue determinada en un espectrofótometro UV-Vis (Varian, Cary 1G).

Pruebas de adsorción

Las pruebas de adsorción se realizaron de la siguiente manera: Se pesa la cantidad exacta del adsorbente, posteriormente éste se adiciona en la solución del colorante (concentraciones iniciales 10-250 ppm) en agitación magnética continua, manteniendo la temperatura. Se realizaron las pruebas a diferentes temperaturas 25, 35 y 45 ºC. Después de determinado tiempo se toma una alícuota de aprox. 2.5 ml que se centrifuga y analiza en un espectrofotómetro UV-Vis (Varian, Cary 1G). La concentración del colorante restante en la solución se determina del espectro UV-Vis obtenido, siguiendo la absorbancia de la banda de absorción localizada a una longitud de onda de 485 nm y aplicando la ley de Beer-Lambert (A = εbC). Previamente, el espectrofotómetro Uv-Vis es calibrado con soluciones del colorante Orange II de diferentes concentraciones (10 – 250 ppm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del Fe-BTC

La Figura 1A muestra el patrón de difracción de rayos-X del Fe-BTC del cual se observan picos bien definidos que proveen evidencia de la formación de una estructura ordenada indicativo de una elevada cristalinidad de la estructura del Fe-BTC fue obtenida, la cual está de acuerdo con estudios previamente reportados (Opanasenko et al., 2013). La Figura 1B muestra que el Fe-BTC presenta una isoterma tipo IV según la clasificación de la IUPAC, característica de materiales mesoporosos, con área específica

de 877 m^2/g y un volumen de poro de 0.565 cm^3/g, además presenta una distribución de poro unimodal con un tamaño promedio de los poros de 3.5 nm. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en previos trabajos, mostrando que la elevada área BET y el gran volumen de poro nos permiten decir que el Fe-BTC podría ser un buen candidato como adsorbente. Por otro lado, también se utilizó carbón activado comercial como material de referencia el cual presenta un área BET de 974 m^2/g y un volumen de poro de 0.945 m^2/g.

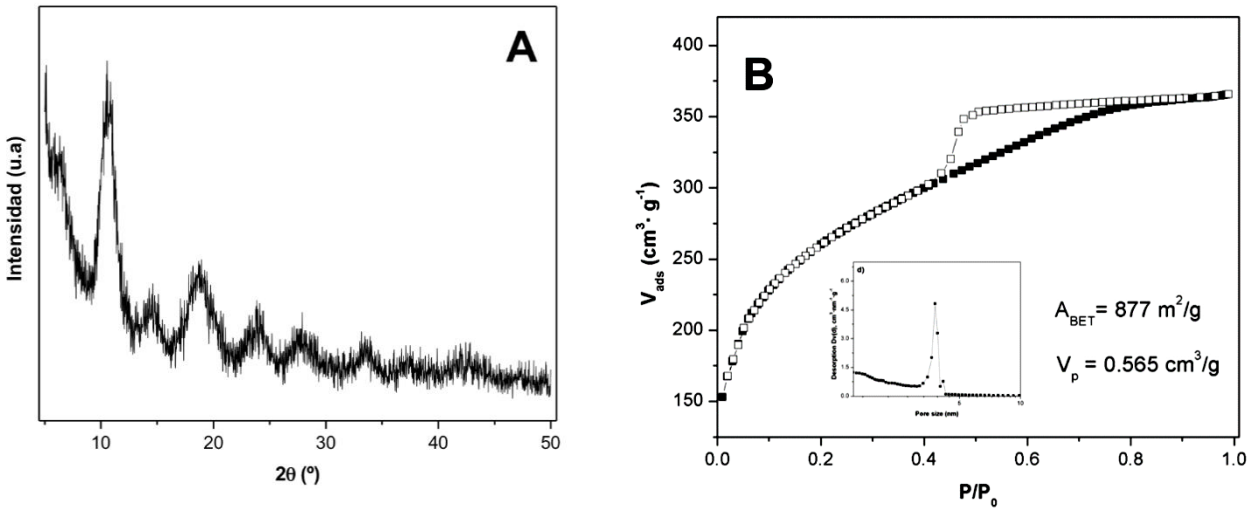


***Figura 1**. A) Patrón de difracción de rayos-X, B) Isoterma de adsorción/desorción De N_2 y distribución del tamaño de poro (figura insertada) del Fe-BTC.*

Pruebas de adsorción del colorante azo Orange II

En la Figura 2 se observa que el Fe-BTC a la misma concentración (50 mg/L), presenta una mayor capacidad de adsorción del colorante Orange II que el carbón activado. También se observa en el Fe-BTC que al incrementar la concentración inicial del colorante en la solución de 10 a 50 mg/L, la cantidad adsorbida incrementa. La cantidad adsorbida en el equilibrio incrementa de 43.96 a 207.54 mg/g con un incremento en la concentración inicial de 10 a 50 mg/l. La adsorción del colorante Orange II a diferentes concentraciones muestra ser rápida en la etapa inicial, la que disminuye gradualmente con el progreso de la adsorción hasta alcanzar el equilibrio entre 80 y 140 min. La rápida adsorción en la etapa inicial del proceso es debida a una elevada disponibilidad de los sitios activos en la superficie del Fe-BTC, los cuales van disminuyendo al incrementarse el tiempo de adsorción debido a que estos están siendo ocupados por la molécula del colorante.

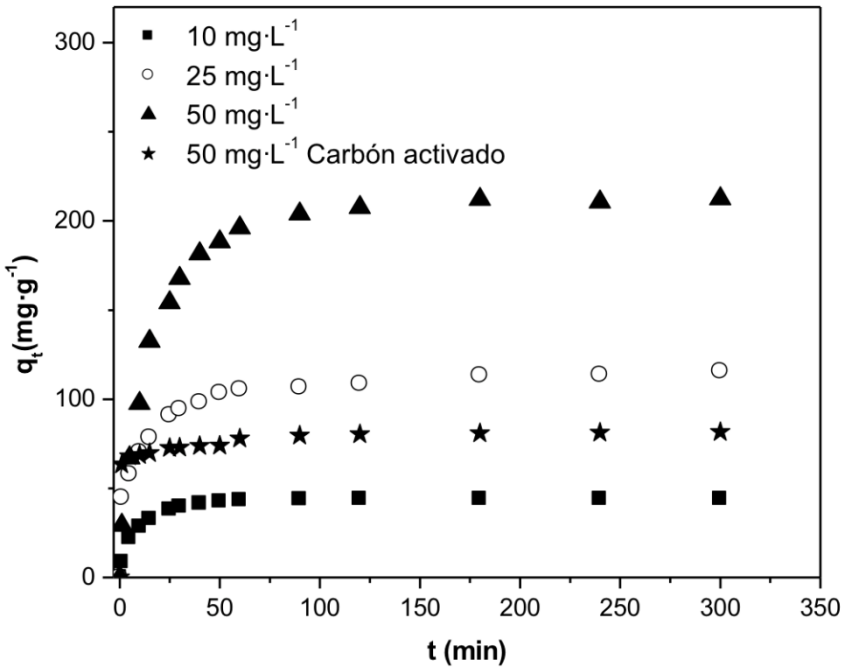


***Figura 2**. Efecto del tiempo de contacto y la concentración inicial del colorante Orange II (masa adsorbente: 10 mg; temperatura : 35 ºC y pH: 7).*

Resultados similares han sido observados para otros adsorbentes, como la adsorción de remazol black 5 y anaranjado de metilo en bio-adsorbentes (Hamzeh et al., 2012)) y azul de metileno en tereftalato de hierro (MOF-235) (Haque et al., 2011).

Isotermas de adsorción

En los procesos de adsorción la distribución de la molécula entre la fase líquida y el adsorbente, es una medida de la posición de equilibrio y puede ser expresada generalmente por una o más series de modelos de isotermas de adsorción. Para este estudio se utilizaron cuatro modelos de isotermas de adsorción: el modelo de Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich y Tempkin. La Tabla 1 muestra los parámetros determinados para cada uno de estos modelos. Se observa que los datos experimentales se ajustan mejor con la isoterma de Langmuir dado que los coeficientes de correlación obtenidos para este modelo son superiores a 0.997. El modelo de Langmuir predice que la adsorción es en monocapas con una distribución homogénea de los sitios de adsorción. También de la Tabla 1 se observa que su capacidad máxima de adsorción (Q_0) en el Fe-BTC disminuye al incrementar la temperatura de 435 mg/g a 25 ºC, 417 mg/g a 35 ºC y 333 mg/g a 45 ºC. Además, la mayor capacidad de adsorción obtenida a 25 ºC para el Fe-BTC es de alrededor de tres veces mayor que la del carbón activado a la misma temperatura (85 mg/g a 25 ºC). A pesar de que ambos adsorbentes presentan áreas muy similares, el Fe-BTC es más activo que el carbón activado. Esta baja capacidad de adsorción del carbón activado podría relacionarse con la presencia de fuerzas electrostáticas repulsivas entre el carbón y la molécula del colorante, lo que conlleva a una resistencia a la adsorción del Orange II en la superficie del carbón activado.

***Tabla 1**. Constantes de las isotermas de Langmuir, Freundlich, Dubinin–Radushkevich (D-R) y Tempkin.*

T (ºC)	Langmuir				Freundlich		
	Q_0 (mg·g^{-1})	b (L·mg^{-1})	R_L	R^2	n	K_F (mg·g^{-1})	R^2
25*	85	0.3656	0.011–0.215	0.999	5.59	41.10	0.968
25	435	0.1643	0.024–0.378	0.998	3.06	95.61	0.914
35	417	0.1154	0.033–0.148	0.997	2.78	77.41	0.857
45	333	0.0860	0.044–0.538	0.999	2.57	51.05	0.840

T (ºC)	Dubinin–Radushkevich			Tempkin		
	E (kJ·mol^{-})	Q_{D-R} (mg·g^{-1})	R^2	b_T	K_T (L·mg^{-1})	R^2
25 *	1.469	76.13	0.804	246.16	54.538	0.953
25	1.469	336.46	0.899	39.06	5.596	0.985
35	1.519	335.89	0.937	37.55	2.754	0.977
45	1.568	265.79	0.937	44.50	1.456	0.971

La Figura 3 muestra los espectros UV-Vis del proceso de adsorción del Orange II en el Fe-BTC en función del tiempo. En los primeros minutos (0 – 15 min) se puede observar una rápida adsorción del colorante en el Fe-BTC, que disminuye al incrementar el tiempo hasta llegar al equilibrio en aprox. 180 min. Este comportamiento podría ser explicado debido a que en los primeros minutos se tiene un mayor número de sitios activos que disminuyen al incrementar el tiempo hasta llegar al equilibrio. También se puede observar la ausencia de nuevas bandas de absorción durante todo el proceso de adsorción indicando que el colorante no sufre ningún tipo de degradación que dé lugar a la formación de productos.

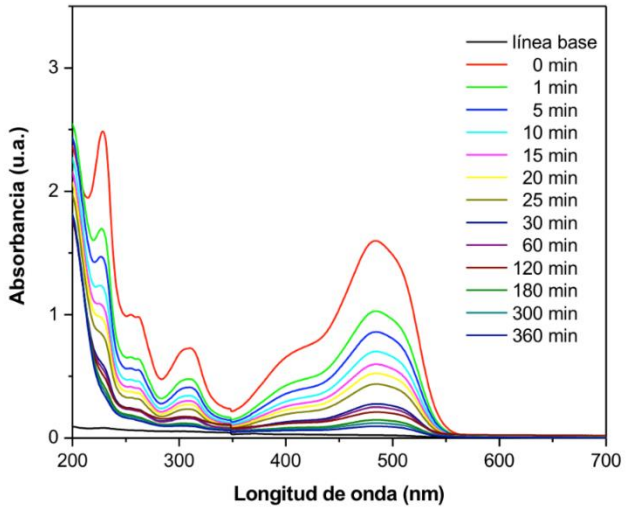


***Figura 3**. Espectros UV-Vis de la adsorción del Orange II en el Fe-BTC a diferentes tiempos de adsorción (condiciones de reacción: conc. inicial; 50 ppm, masa del adsorbente: 10mg, temperatura: 35 ºC y pH;7)*

Estudios cinéticos

La determinación de los parámetros cinéticos en los procesos de adsorción es muy importante dado que nos permite seleccionar las condiciones de operación óptimas para procesos en planta piloto. En este trabajo se utilizaron dos tipos de modelos cinéticos: pseudo primero orden y pseudo segundo orden. En la Tabla 2 se observan los parámetros cinéticos de la adsorción del colorante Orange II en el Fe-BTC obtenidos para ambos modelos a diferentes concentraciones iniciales (10, 25 y 50 mg/L). Se observa que los valores experimentales se ajustan mejor al modelo pseudo segundo orden, dado que los coeficientes de correlación (R^2) son mayores a los observados para el modelo cinético de pseudo primer orden. Debido a lo anterior, la cantidad adsorbida en el equilibrio ($q_{e,cal}$) determinada por el modelo pseudo segundo orden es muy similar a la cantidad adsorbida en el equilibrio experimental ($q_{e,exp}$).

Tabla 2. *Parámetros cinéticos para la adsorción de Orange II en el Fe-BTC a diferentes concentraciones (masa del adsorbente: 10 mg; temperatura: 308 K; pH 7).*

C_0 (mg/L)	$q_{e,exp}$ (mg·g^{-1})	Pseudo-primer-orden $\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$			Pseudo-segundo-orden $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$		
		$q_{e,cal}$ (mg·g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2	$q_{e,cal}$ (mg·g^{-1})	k_2 (g·mg·$^{-1}$·min^{-1})	R^2
10	43.98	10.67	1.24×10^{-2}	0.611	44.64	4.14×10^{-3}	0.999
25	115.49	45.91	1.31×10^{-2}	0.820	117.09	1.46×10^{-3}	0.999
50	212.49	91.94	1.08×10^{-2}	0.750	220.26	5.64×10^{-4}	0.999

Estudios termodinámicos

En la Tabla 3 se muestran los parámetros termodinámicos obtenidos para la adsorción del Orange II en el Fe-BTC. Se observa que el valor negativo de la energía libre de Gibbs indica la facilidad del proceso y la naturaleza espontánea de la adsorción bajo las condiciones experimentales usadas. Kara et al. Sugiere que el proceso es considerado como fisisorción cuando los valores de ΔH^o son menores a 40 kJ/mol. Por lo tanto en nuestro estudio podemos decir que el proceso que se está llevando a cabo es la fisisorción y el valor negativo en la entropía confirma que es un proceso exotérmico. También, el valor negativo en la entropía refleja una disminución en el desorden del sistema entre la interface sólido-líquido y ningún cambio ocurre en la estructura interna del adsorbente durante el proceso de adsorción.

Tabla 3. *Parámetros termodinámicos en la adsorción del Orange II en el Fe:BTC a diferentes temperaturas.*

Temperatura (ºC)	ln b (L·mol^{-1})	$\Delta G°$ (kJ·mol^{-1})	$\Delta H°$ (kJ·mol^{-1})	$\Delta S°$ (J·mol^{-1}·K^{-1})
25	10.96	−27.16	−25.53	−5.40
35	10.60	−27.16	-	-
45	10.31	−27.26	-	-

Regeneración del adsorbente

La fácil regeneración y reusabilidad de un adsorbente es bastante importante para una aplicación a nivel industrial. La Figura 2 muestra el número de ciclos que la muestra Fe-BTC ha sido reutilizada. Se observa como la eficiencia en la remoción del Orange II en los ciclos dos, tres y cuatro es ligeramente menor que en el primer ciclo (muestra fresca). Por lo que, es indicativo de que el Fe-BTC puede ser fácilmente regenerado y rehusado varias veces mostrando un enorme potencial para la adsorción de colorantes en las aguas residuales.

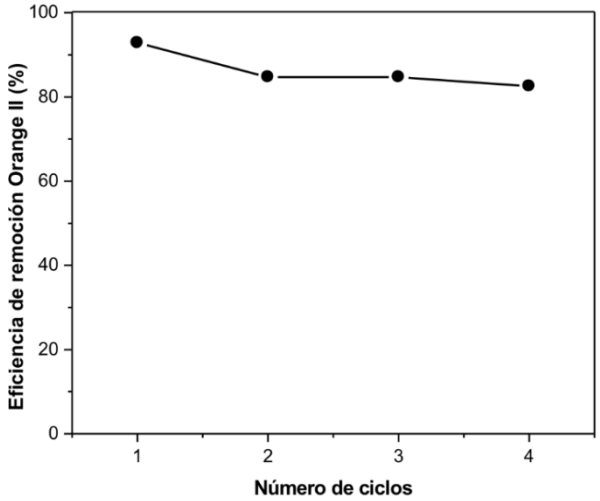


Figure 4. *Eficiencia en la remoción del Orange II en el Fe-BTC fresco (primer ciclo) y regenerado (ciclo dos, tres y cuatro). (Concentración inicial: 25 mg·L⁻¹; masa del adsorbente: 10 mg; temperatura: 25 ºC; pH 7).*

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentan los resultados de la adsorción del Orange II en el Fe-BTC. El Fe-BTC presentó mejores resultados que el carbón activado, aún cuando ambos adsorbentes presentan propiedades texturales muy similares. Los datos experimentales de la adsorción del colorante Orange II en Fe-BTC fueron mejor ajustados con el modelo de isoterma de Langmuir, lo que indica que la adsorción es en monocapas con una distribución homogénea de los sitios de adsorción. Además, el proceso es favorable, espontáneo y exotérmico. La característica mas importante de estos materiales es que su capacidad de adsorción es ligeramente superior a la de los carbones activados mas activos que se han estudiado hasta el momento. Además, los MOFs son materiales muy sencillos de sintetizar y se utilizan condiciones de reacción muy suaves, situación contraria a lo que sucede con la síntesis de los carbones activados. Una de las características más importantes del Fe-BTC, es que su estructura y actividad se mantiene ligeramente intacta aún después de tres ciclos de regeneración.

REFERENCIAS

Demirbas A. (2009). Agricultural base deactivated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. *J. Hazard. Mater.* 167:1–9.

Hall K., Eagleton L., Acrivos A., VermeulenT. (1966). Pore- and Solid- Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 5: 212.

Hamzeh Y., Ashori A., Azadeh E., Abdulkhani A. (2012). Removal of acid Orange 7 and remazol black 5 reactive dyes from aqueous solutions using a novel biosorbent. *Mater. Sci. Eng.*, 32: 1394–1400.

Haque, E., Jun J.W., Jhung S.H. (2011). Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *J. Hazard. Mater.,* 185: 507–511.

Kara M., Yuzer H., Sabah E., Celik M.S. (2003). Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Res.*, 37: 224–232.

Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.I. (2004). Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43: 2334-2375.

Kornaros M., Lyberatos G. (2006). Biological treatment of wastewaters from a dye manufacturing company using a trickling filter. *J. Hazard Mater.*, 136: 95 - 102.

Li J.R., Kuppler R. J., Zhou H.C.(2009). Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 38: 1477-1504.

Morris R. E., Wheatley P. S. (2008). Gas Storage in Nanoporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47: 4966-4981.

Opanasenko M., Dhakshinamoorthy A., Cêjka J., Garcia H. (2013). Deactivation pathways of the catalytic activity of metal-organic frameworks in condensation reactions. *Chem. Cat. Chem.*, 5: 1553–1561.

Petit C., Burress J., Bandosz T.J. (2011). The synthesis and characterization of copper- based metal-organic framework/graphite oxide composites. *Carbon*, 49: 563–572.

Síntesis y caracterización de óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ y su evaluación en la eliminación catalítica simultánea del negro de carbón y óxidos de nitrógeno

Aduna Espinosa Enrique, Flores Moreno Jorge Luis, Delgadillo Hernández Luis Ángel, Soteno Arano Susana Guadalupe, Soto Portas María Lídice, Santana Cruz Alejandra

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

jflores@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El interés en el saneamiento de los gases de escape provenientes de motores Diésel se ha incrementado significativamente; debido a que en los últimos años los índices de contaminación por partículas suspendidas (principalmente negro de carbón u hollín) y óxidos de nitrógeno se han disparado de manera preocupante. La presencia de estos agentes contaminantes en la atmosfera provoca enfermedades relacionadas con el sistema respiratorio del ser humano y causa daños considerables al medio ambiente. Para la eliminación simultánea de los óxidos de nitrógeno y del hollín se han estudiado catalizadores con características oxidantes: óxidos simples y óxidos mixtos. En particular, los óxidos mixtos a base de CeO_2 dopado con metales de transición cuyos óxidos presentan buenas características oxidantes han mostrado buenos resultados. En este trabajo se estudiaron los óxidos mixtos $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ preparados mediante el método de combustión utilizando glicina como combustible. Los materiales se caracterizaron por las técnicas de reducción a temperatura programada y difracción de rayos-X y posteriormente se evaluaron catalíticamente en condiciones representativas del escape del motor Diésel.

Palabras clave: hollín, CeO_2, óxidos mixtos, oxidación catalítica, NOx.

ABSTRACT

The interest in cleaning diesel exhaust gases has increased significantly; because pollution levels, due to a large presence of nitrogen oxides and soot, have increased in recent years. The presence of these pollutants in the environment causes diseases related to the respiratory system of humans and damages to natural environment. For simultaneous removing of nitrogen oxides and soot some single and mixed oxides catalysts have been studied. Particularly CeO_2-based mixed oxides doped with oxidizing transition metals have showed good performance. The goal of this work was to study catalytic performances in simultaneous removal of soot and NOx of $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ catalysts prepared through combustion method using glycine as fuel. The materials were characterized by XRD and TPR techniques.

Key words: soot, CeO_2, mixed oxides, catalytic oxidation, NOx.

INTRODUCCIÓN

La situación ambiental del planeta ha llevado a una preocupación de toda la sociedad. Existen diferentes tipos de contaminación, sin embargo la contaminación del aire o atmosférica es la que mayor importancia tiene, ya que el aire es el recurso natural que más interactúa con los seres vivos y la alteración en su naturaleza es el primer causante de las molestias y riesgos que perjudican a las personas en su ambiente (Infomedioambient, 2015). Las fuentes de contaminación atmosférica pueden dividirse por su origen en dos tipos. Las fuentes naturales: comprenden las emisiones de contaminantes generados por la actividad natural de la biosfera, la atmosfera y la hidrosfera. Por su parte, las fuentes artificiales o antropogénicas: son consecuencia de la presencia de actividades del ser humano. Éstas se asocian principalmente con la utilización de combustibles fósiles. Algunas de las actividades humanas que generan contaminación se encuentran en el hogar, la industria, agricultura y el transporte.

Así, el transporte es una de las fuentes de contaminantes humanas que ha tenido un gran auge en los últimos tiempos. Lo que ha provocado la alteración de los ciclos regenerativos de la atmosfera. Además la mayoría de medios de transporte utilizan combustibles fósiles para su funcionamiento. El medio de transporte que más se utiliza es el automóvil (Gallego *et al*., 2012). En particular, el transporte terrestre se ha convertido en uno de las principales fuentes contaminantes debido a que para su funcionamiento necesitan de gasolina o diésel lo que provoca la formación de dióxido de carbono, óxidos de nitrógeno (NOx) y partículas de hollín que son compuestos muy peligrosos para la salud de las personas.

Los NO_x y el hollín representan en la actualidad un reto mayor debido a la dificultad para eliminarlos y los efectos nocivos que repercuten en la salud humana. Éstos son objeto de diferentes estudios en catálisis con el objetivo de poder eliminarlos del escape de los motores Diésel. Las técnicas para realizar dicha tarea han sido variadas, pero una de las que más futuro presenta es la eliminación catalítica simultánea, la cual se basa la oxidación de los $NO_{x\ y\ su}$ posterior reducción a N_2, así como la oxidación de las partículas de hollín a CO_2. La capacidad oxidante del NO_2 se aprovecha para oxidar el hollín a CO_2 y al mismo tiempo el hollín reduce los $NO_{x\ a}$ N_2. Todo el proceso se debe de llevar a cabo a una misma temperatura para poder realizar la remoción simultánea (Peralta, 2008). Los catalizadores para esta aplicación deben tener una gran estabilidad térmica (Pisarello *et a*l., 2002).

Generalmente los catalizadores que intervienen en este proceso están basados en óxidos de metales de transición. Se ha encontrado que la adición de lantano a catalizadores ya eficientes en este proceso, mejora aún la actividad y, en ciertos casos, la estabilidad. De esta forma, Teraoka y colaboradores estudiaron la actividad de los óxidos tipo perovskita a base de Cobre y encontraron que cuando éstas se dopan con lantano la composición $La_{0.9}K_{0.1}Cu_{0.7}V_{0.3}O_x$ mostró la mejor actividad de conversión de hollín (T_m = 400 °C) y de NOx (conversión máxima de 60 %) (Teraoka and Nakano, 1995). En otros trabajos, Peng y colaboradores encontraron que un catalizador tipo perovskita $La_{0.8}K_{0.2}Cu_{0.05}Mn_{0.95}O_3$ posee muy buenas características en la reacción. Se pudo observar que la producción de N_2 y CO_2 ocurrieron casi al mismo tiempo lo que indica que este óxido tiene la capacidad de acelerar la reacción entre los NO_x y el hollín. La máxima conversión obtenida de NOx a N_2 y la temperatura de ignición del hollín fueron 54.8% y 260°C, respectivamente (Peng *et al*., 2007). Hong y otros (Hong and Lee, 2000) estudiaron igualmente catalizadores tipo perovskita a base de lantano para la remoción simultánea de NO_x y hollín. En el catalizador $LaCoO_3$ la sustitución parcial de Cs en el sitio a potenció la actividad catalítica en la combustión de hollín y reducción de NO. En los catalizadores $La_{1-x}Cs_xCoO_3$ la temperatura de ignición de las partículas de carbón decrece con el incremento en el valor de x y muestra valores casi constantes en la sustitución de x > 0.2 y la conversión de NO muestra una tendencia similar.

Yao y otros estudiaron una serie de catalizadores $LaCo_{1-x}Pd_xO_3$ (x = 0, 0.01, 0.03), los cuales se sintetizaron por el método de combustión utilizando urea como combustible. El rendimiento catalítico de los catalizadores fue enormemente mejorado por la sustitución parcial del Pd. La máxima conversión

de NOx a N_2 y la temperatura de ignición del hollín fueron de 32.8% y 265 °C respectivamente, en comparación con la corrida sin catalizador la cual tuvo una conversión de NOx y temperatura de ignición del hollín de 8.3% y 450 °C respectivamente (Yao *et al.*, 2009).

Zhao y otros estudiaron una serie de óxidos $La_2Ni_{1-x}Cu_xO_4$ ($0 \leq x \leq 1.0$) demostrando la eficacia en la eliminación simultanea de hollín y NO_x. El catalizador $La_2Ni_{0.4}Cu_{0.6}O_4$ mostró la actividad más alta. La conversión máxima de NO_x a N_2 fue de 15.6% y la temperatura de ignición disminuyó en comparación de la reacción sin catalizador desde 440 °C hasta 246 °C (Zhao *et al.*, 2009).

Bueno-López y otros estudiaron la oxidación de hollín en un óxido de Ce dopado con La. El análisis realizado mostró la significativa mejora al dopar con la el óxido de Ce para la oxidación de hollín tanto en condiciones de contacto pobre como contacto íntimo. La mejora pareció estar relacionada con el aumento en la superficie específica y el cambio en las propiedades redox del óxido de Ce. La temperatura de ignición del hollín se abate de 100 °C cuando el CeO_2 se dopa con La^{3+} (Bueno-López *et al*., 2005).

Los óxidos de Ce mejoran algunas de sus propiedades cuando se les adiciona un metal, en el caso de la adición de La, un estudio realizado por Liang (Liang *et al*., 2011) demostró que la adición de la crea vacancias de O_2 en la superficie del cerio lo que le permite reducirse. Además la adición de la también aporta una mayor estabilidad térmica a los óxidos mixtos. Todos los óxidos mixtos utilizados en el experimento mostraron una estructura flourita perteneciente al Ce, incluso cuando el contenido de la fue 90%.

Debido a las propiedades de los óxidos demostradas en los estudios anteriormente señalados, en este proyecto se ha decidido aportar conocimientos nuevos para la remoción catalítica simultánea de hollín y NO_x, utilizando como catalizadores óxidos mixtos basados en Ce, Zr y La, siendo sintetizados por el método de combustión. Se examinó el papel del potasio en el desempeño catalítico del material con mejor actividad.

METODOLOGÍA

La serie de catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ (x = 0, 0.15, 0.10, 0.05 y 0.2) se preparó mediante el método de combustión utilizando glicina como combustible ($\text{glicina}/\text{M}_{\text{total}}^{\text{n+}} = 5$), donde $\text{M}_{\text{total}}^{\text{n+}}$ es la cantidad de moles de metal utilizados para cada óxido. Por ejemplo, para la preparación del catalizador $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ (x = 0.1) se pesaron 3 g de nitrato de cerio hexahidratado (Aldrich 99%), 0.2 g de oxinitrato de zirconio hidratado (Aldrich. 99%), 0.37 g de nitrato de lantano hexahidratado (Aldrich 99%) y 3.2 g de glicina (Fermont, 99.9%). Todos los reactivos se agregaron a 5 mL de agua desionizada y la solución obtenida se agitó durante una hora. Posteriormente la solución se colocó en una cápsula de porcelana y ésta se introdujo a una mufla que estaba a 550 °C durante de 5 minutos. La combustión ocurre dentro de los primeros dos minutos y se obtuvo un sólido de carácter espumoso y con coloración amarilla. Con el fin de eliminar los eventuales residuos carbonosos provenientes del proceso de combustión los sólidos sintetizados se calcinaron a 700 °C (10 °C/min) en flujo de aire durante 5 h.

Los materiales obtenidos se caracterizaron mediante la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) con el objetivo de determinar la reducibilidad de las especies presentes en los catalizadores, así como el estudio de las fases reducibles. La caracterización por TPR se realizó en un equipo BELCAT-B (BEL JAPAN) equipado de un detector de conductividad térmica. Se empleó una masa de 20 mg. Los sólidos analizados fueron previamente tratados térmicamente a 500 °C (10 °C/min) en oxígeno. La TPR se efectuó en presencia de una mezcla H_2/Ar (5% v/v) en el rango de temperatura 30-750 °C (10 °C/min). De igual forma, las fases cristalinas presentes en los materiales se determinaron por difracción de rayos-X en un equipo X'PERT PRO (Philips) operando a 45 mA y 45 kV.

Para la evaluación catalítica, los catalizadores fueron estudiados en el modo de contacto íntimo debido a que permite una mejor reproducibilidad y permite el estudio cinético en ausencia de problemas de difusión. Las condiciones reales de contacto hollín-catalizador en una trampa catalítica son menos intensos y se refieren a condiciones en "contacto pobre" (Fino *et al*., 2006). Para lograr el llamado contacto íntimo, el catalizador y el hollín se mezclaron una relación en peso 10/1 y se molieron en mortero durante 10 minutos. Se utilizó un hollín modelo comercial (Printex U de Evonik Industries; área de BET 95 m^2/g, contenido <1% de cenizas, 5% de materia volátil, 92.2% de C, 0.6% H, 0.2% N y 0.4% S). Se pesaron 0.1 g de la mezcla anterior y se agregaron 0.1 g de SiC como diluyente con la finalidad de reducir las caídas de presión y evitar las inestabilidades térmicas (favorecer la transferencia de calor y evitar los puntos calientes). Finalmente la mezcla final se colocó en un reactor de cuarzo en forma de "U", con un diámetro interno de 7 mm. El reactor se colocó dentro de un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura PID. En todos los análisis de remoción catalítica simultánea de hollín y NOx el flujo total del gas que circuló por el reactor fue de 200 mL/min de una sola mezcla compuesta por 10% de O_2 y 1000 ppm de NO en He como gas de arrastre. La actividad catalítica se evaluó en una rampa de temperatura desde la ambiente hasta 650 °C (10°C/min). El análisis de la composición de los efluentes del reactor se llevó a cabo en línea con ayuda de diferentes equipos. El análisis de los NO_x se realizó por quimioluminiscencia en un analizador (Thermo Scientific) modelo 42i-HL; la concentración del CO se determinó mediante un equipo analizador de gases de combustión (KANE) modelo 900 Plus. Por último el CO_2 se detectó en un espectrómetro de masas (Hiden Analytical) modelo HPR-20.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas para la serie de catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ preparados se muestran en la Figura 1. En toda la serie, sin importar su composición, se observan reflexiones alrededor de 28.8°, 33.3°, 47.7°, 56°, 59.6°, 70.1° y 77.4° (2θ) que corresponden a las reflexiones observadas sobre el CeO_2 (PDF 34-0394).

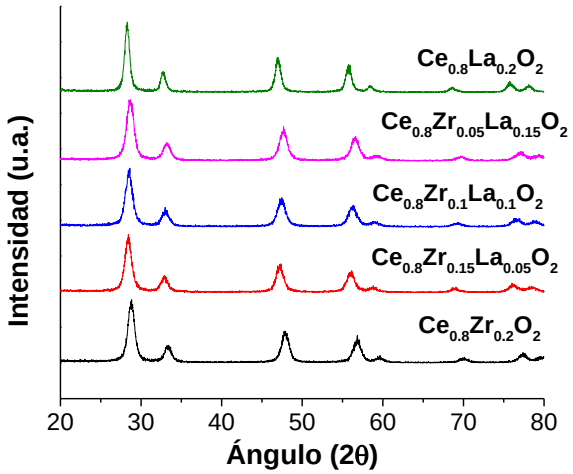


Figura 1. *Difractogramas de los catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ sintetizados por el método de combustión*

En ningún caso se detectaron líneas de difracción correspondientes a otras especies; por ejemplo, óxidos de lantano o de zirconio. Por otro lado, la línea de difracción situada a 28.8° (2θ) correspondiente a la reflexión *001* del CeO_2 se recorre ligeramente hacia la región de ángulos más pequeños reflejando un aumento en el valor del parámetro de red a que se puede atribuir a la incorporación del ion La^{3+} en la red del óxido mixto $CeZrO_x$ (el tamaño del ion La^{3+}, 0.106 nm es más grande que el tamaño de los iones Ce^{4+}, 0.094 nm y Zr^{4+}, 0.084 nm). Sin embargo, dicho aumento en el valor del parámetro de red a no

fue lineal con el aumento en la cantidad de lantano usado en la síntesis por lo que este sistema no obedece la Ley de Vegard. Esto puede indicar que no todo el lantano se incorporó en el óxido mixto y que pudieran existir microdominios de especies de la segregadas en la superficie en un alto grado de dispersión que las vuelve indetectables por DRX. Este comportamiento fue observado igualmente por otros autores (Wilkes *et al*., 2003).

En la Figura 2 se muestran los patrones de DRX de la muestra $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$, antes y después de la incorporación de 5 % de K durante la síntesis. Se puede observar que no hay cambio apreciable en el difractograma ni en la posición de las líneas de difracción; de igual forma no se pudieron detectar especies de K segregadas. Probablemente el K se encuentra en la superficie de manera altamente dispersa. De encontrarse en la red del óxido mixto su pudieran apreciar cambios en las posiciones de los picos indicando modificaciones en alguno de los parámetros de red.

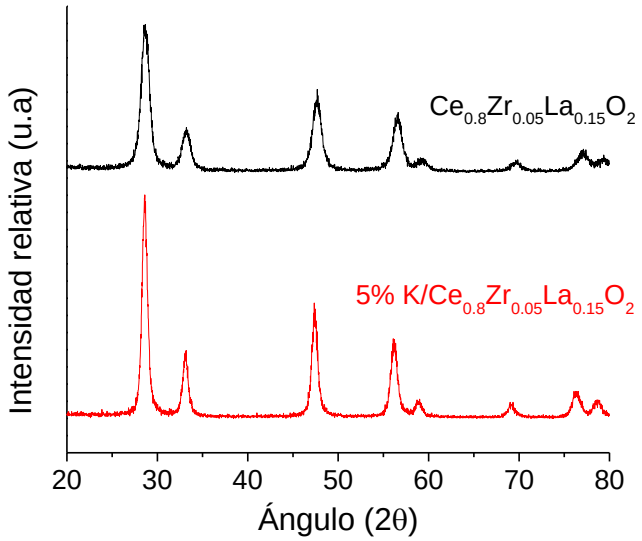


Figura 2. *Difractogramas de los catalizadores $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ sintetizados por el método de combustión. Efecto del contenido de potasio agregado durante la síntesis*

En la Figura 3 se presentan los resultados de la TPR de las muestras estudiadas. Se puede apreciar que existe prácticamente un solo pico de reducción centrado alrededor de 551 °C para el sólido $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$ que puede atribuirse a la reducción $Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ de los iones de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie (Yao 1984; Kuznetsova et al., 2006). No se realizó análisis de TPR al sólido que contienen K.

Los picos de reducción observados muestran perfiles semejantes con máximos desplazados hacia le región de alta temperatura cuando se incrementa la cantidad de la en el óxido mixto $CeZrO_2$ (hay que mencionar que el ion Zr^{4+} es difícilmente reducible). Esto implica que la incorporación de la modifica las propiedades redox del Ce en el óxido mixto $CeZrO_2$. Este resultado ha sido observado en otros trabajos en los que se ha reportado que los picos de reducción del cerio se recorren hacia la región de altas temperaturas conforme aumenta la cantidad de lantano incorporado (Zhang *et al.,* 2010).

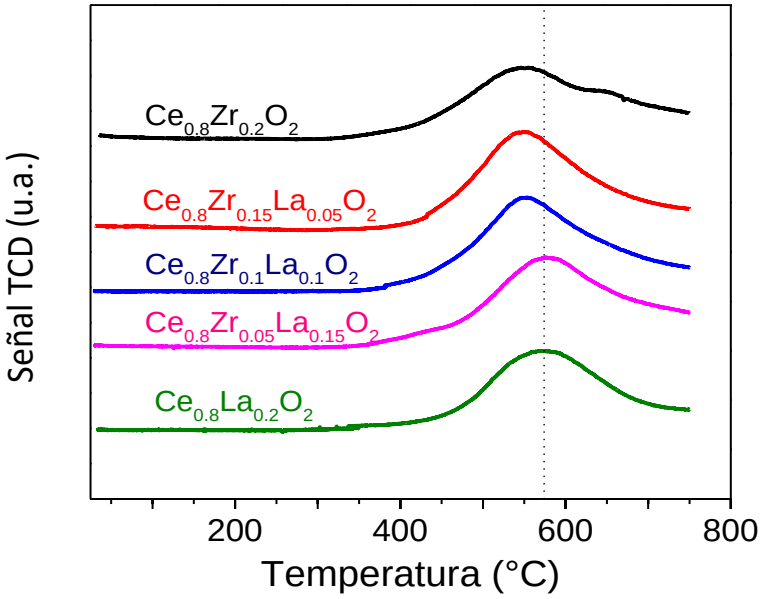


Figura 3. *Perfiles de reducción en temperatura programada de los catalizadores* $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$.

Este resultado se explica por el hecho de que los iones Ce^{4+} se encuentran rodeados de iones Ce^{3+} que, al ser más electronegativos, provocan el desplazamiento de los picos de reducción haca temperatura más elevada debido al proceso de transferencia electrónica "La← *O*". Por otro lado, el consumo de hidrógeno, traducido como el área bajo la curva de los diferentes perfiles, aumenta con el contenido de lantano. Esto se puede explicar por el hecho de que el lantano promueve la formación de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie. Este comportamiento redox del cerio puede verse reflejado en las propiedades catalíticas del óxido mixto en la reacción estudiada.

En la Figura 4 y en la Tabla 1 se presentan los resultados de la evaluación catalítica en la remoción simultánea del hollín y de los NOx. En los resultados que se presentan la selectividad de la reacción de oxidación del hollín con respecto al CO_2 a la salida del reactor se define como:

$$S_{CO_2} = \frac{[CO_2]}{[CO] + [CO_2]} x100$$

Donde, [CO] y [CO_2] son las concentraciones del CO y del CO_2, respectivamente, a la salida del reactor. Se muestra igualmente la temperatura del máximo de formación de CO_2 ™ que es una medida de la actividad de los catalizadores. Mientras más baja es T_m mayor es la actividad. En la Figura 4a se puede observar claramente que el uso de un catalizador abate la temperatura de combustión del hollín en cerca de 200 °C, dependiendo de la composición del sólido, con respecto a la reacción no catalizada. Obsérvese que las curvas de formación de CO_2, que traducen la oxidación del hollín, se recorren hacia la región de bajas temperaturas con el uso de un catalizador.

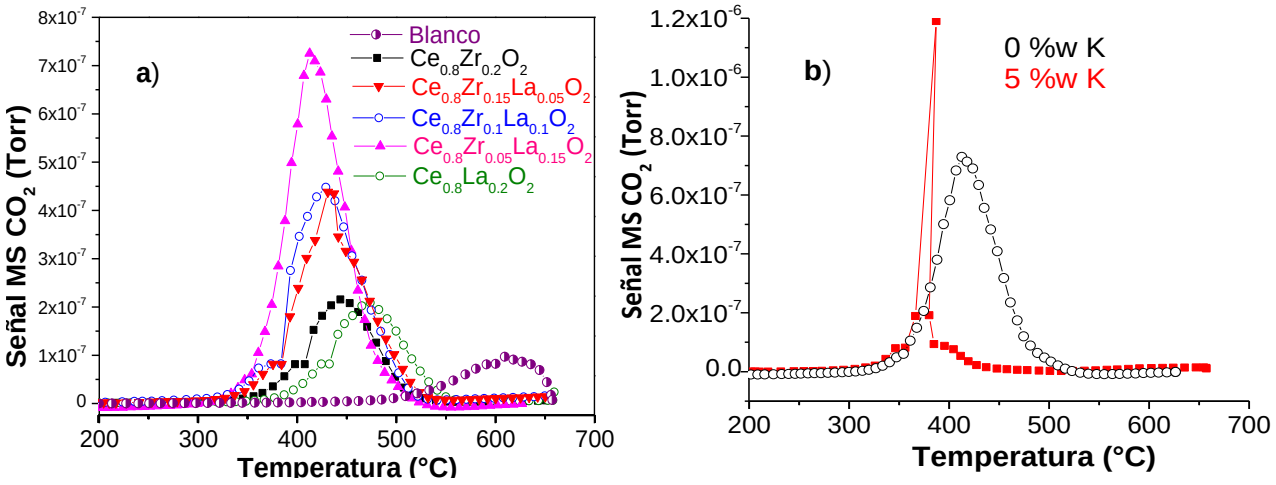


Figura 4. Perfiles de formación de CO_2 en función de la temperatura. a) serie $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$, b) efecto de la adición de potasio al catalizador $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$

Según los resultados mostrados en la Tabla 1, la selectividad hacia el CO_2 en la reacción no catalizada es de solamente 50 %; sin embargo, con el uso de un catalizador la selectividad aumenta por encima de 95 % para los materiales estudiados. Es necesario mencionar que los niveles de remoción de NOx obtenidos están muy por debajo de lo que se puede encontrar en la literatura en otros trabajos. Así, el catalizador más activo (T_m = 412 °C) es $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$; los catalizadores CeZrLa(O) son más activos que los correspondientes CeZr(O) y CeLa(O); es decir que existe un efecto sinérgico entre el Zr y en la que modifican las propiedades del CeO_2 en beneficio de sus propiedades de oxidación para esta reacción. De hecho, el pico de reducción observado en el perfil TPR para este catalizador indica que la presencia de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie es más elevada que en los otros sólidos pero que éstas son más difíciles de reducir. De igual forma, la temperatura T_m es función de la cantidad de la adicionado; es decir que la actividad muestra un máximo (mínimo en T_m) sobre el catalizador CeZrLa(O) con un contenido de la intermedio, $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$.

Tabla 1. *Actividad catalítica de los sólidos $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ en la remoción simultánea de hollín y NOx Mezcla de reacción: 1000 ppm de NO + 10 % O_2 en He como gas balance, flujo total 200 mL/min*

Catalizador	Formación de CO_2		Conversión de NO_x	
	T_{max} [°C]	S_{CO_2} [%]	T_{max} [°C]	Conversión [%]
Blanco	609	50.0	588	9.2
$Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$	443	97.7	459	3.0
$Ce_{0.8}La_{0.2}O_2$	473	98.3	590	1.8
$Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$	412	96.0	360	3.6
$Ce_{0.8}Zr_{0.1}La_{0.1}O_2$	429	96.5	430	2.9
$Ce_{0.8}Zr_{0.15}La_{0.05}O_2$	431	96.6	500	4.4

Es necesario mencionar; sin embargo, que el Tm observado sobre el mejor catalizador se encuentra aún por encima del rango de temperaturas al que salen los gases emitidos por un motor Diésel (300–400 °C) lo que limitaría su eventual aplicación. Debido a este hecho, se agregó 5 % w/w de potasio a este catalizador para estudiar el efecto de éste sobre la actividad catalítica. El resultado se muestra en

la Figura 4b. El Tm observado a 385 ° C indica que el potasio mejora la actividad del catalizador de referencia $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$. La selectividad hacia el CO_2 fue de 100 %; sin embargo, la remoción de NOx no se pudo evaluar porque la reacción resultó ser "violenta" en el sentido de que la oxidación del hollín sucede de manera rápida (la ventana de actividad es demasiado estrecha) ocasionando que los NOx previamente adsorbidos se desorban de repente dada la exotermicidad local ocurrida en el catalizador. A pesar de que el resultado es bueno hay que mencionar que la forma en la que ocurre la reacción representaría una limitante pues no se puede evaluar el nivel de remoción de NOx.

CONCLUSIONES

Se sintetizó una serie de catalizadores de fórmula $Ce_{0.8}Zr_xLa_{0.2-x}O_2$ por el método de combustión. La caracterización de los sólidos por DRX y TPR mostró la presencia de una sola fase cristalina tipo fluorita perteneciente al CeO_2 y que no existen fases cristalinas o amorfas segregadas pertenecientes a compuestos de los otros elementos que constituyen el óxido mixto. La presencia de lantano en el óxido mixto modifica las propiedades redox del óxido mixto al favorecer la formación de especies CeO_{2-x} no estequiométricas de superficie y al retardar la facilidad de reducción de éstas. La presencia conjunta de zirconio y de lantano en los catalizadores favorece el desempeño catalítico en la reacción estudiada al mejorar la conversión y la selectividad en relación a los catalizadores CeZr(O) y CeLa(O). Por otro lado, el desempeño catalítico del mejor catalizador, $Ce_{0.8}Zr_{0.05}La_{0.15}O_2$, se pudo mejorar depositando 5 % w/w de potasio, mejorando así la temperatura de la combustión y la selectividad hacia el CO_2; sin embargo, se presentaron problemas de análisis en la determinación de la conversión de los NOx, pues la reacción transcurre vía de una fuerte exotérmica.

REFERENCIAS

Bueno-López, A., K. Krishna, M. Makkee, and J. A. Moulijn. (2005). Enhanced Soot Oxidation by Lattice Oxygen via la 3+-Doped CeO2. J. Catal. 230 (1): 237–48.

Fino, D, N Russo, G Saracco, and V Specchia. (2006). Catalytic Removal of NOx and Diesel Soot over Nanostructured Spinel-Type Oxides. J. Catal. 242 (1): 38–47.

Gallego Picó Alejandrina, González Fernández Ignacio Anselmo, Sánchez Benjamín, Dernández Hernando Pilar, Garcinuño Martínez Rosa María, Bravo Yagüe Juan Carlos, Pradana Pérez Juan Ángel, Navarro Pascual Reyes, Durand Alegría Jesús Senén. (2012). Contaminación Atmosférica. Madrid; España: Universidad Nacional de Estudios a Distancia.

Hong, Seong S., and Gun D. Lee. (2000). Simultaneous Removal of NO and Carbon Particulates over Lanthanoid Perovskite-Type Catalysts. Catal. Today 63 (2-4): 397–404.

Infomedioambient. (2015). El Smog Fotoquímico O Niebla Fotoquímica. https://infomedioambient.wordpress.com/2015/01/27/el-smog-fotoquimico-o-niebla-fotoquimica/.

Kuznetsova, Tatiana, Vladislav Sadykov, Lubsan Batuev, Ella Moroz, Elena Burgina, Vladimir Rogov, Vladimir Kriventsov, and Dmitrii Kochubey. (2006). Modified Ceria-Zirconia Fluorite-Like Catalysts for the Combustion of Methane. J. Nat. Gas Chem. 15 (3): 149–63.

Liang, Shuang, Esteban Broitman, Yanan Wang, Anmin Cao, and Götz Veser. (2011). Highly Stable, Mesoporous Mixed Lanthanum-Cerium Oxides with Tailored Structure and Reducibility. J. Mater. Sci. 46 (9): 2928–37.

Peng, Xiaosheng, He Lin, Wenfeng Shangguan, and Zhen Huang. (2007). a Highly Efficient and Porous Catalyst for Simultaneous Removal of NOx and Diesel Soot. Catal. Commun. 8 (2): 157–61.

Peralta, Maria Ariela. (2008). Eliminación de Contaminantes de Gases de Escape de Motores Diesel: Estabilidad de Catalizadores. Universidad Nacional del Litoral. Argentina.

Pisarello, M.L, V Milt, M.A Peralta, C.A Querini, and E.E Miró. (2002). Simultaneous Removal of Soot and Nitrogen Oxides from Diesel Engine Exhausts. Catal. Today 75 (1-4): 465–70.

Teraoka, Y, and K Nakano. (1995). Simultaneous Removal of Nitrogen Oxides and Diesel Soot Particulates Catalyzed by Perovskite-Type Oxides. Appl. Catal. B Environ. 5: L181–85.

Wilkes, M.F., P. Hayden, and A.K. Bhattacharya. (2003). Surface Segregation of Lanthanum and Cerium Ions in Ceria/lanthana Solid Solutions: Comparison between Experimental Results and a Statistical–mechanical Model. Appl. Surf. Sci. 206 (1-4): 12–19.

Yao, H. (1984). Ceria in Automotive Exhaust Catalysts I. Oxygen Storage. J. Catal. 86 (2): 254–65.

Yao, Wensheng, Rijie Wang, and Xiaoxia Yang. (2009). LaCo1-XPdXO3 Perovskite-Type Oxides: Synthesis, Characterization and Simultaneous Removal of NOX and Diesel Soot. Catal. Letters 130 (3-4): 613–21.

Zhang, Bo, Dao Li, and Xingyi Wang. (2010). Catalytic Performance of La–Ce–O Mixed Oxide for Combustion of Methane. Catal. Today 158 (3-4): 348–53.

Zhao, Bin, Rijie Wang, Wensheng Yao, Xiaoxia Yang, and Bin Zhou. (2009). The Effect of Copper Substitution on La2Ni1-XCuXO4 Catalysts Activity for Simultaneous Removal of NOx and Diesel Soot. Catal. Letters 132 (1-2): 41–49.

Síntesis y caracterización de Cu-TiO_2: fotodegradación del Orange II

Hernández Romero Oscar Uriel[1], Hernández Simbron Erik Ricardo[1], Medina Mendoza Manuel[1]
Salazar Salazar Rodrigo, Pérez Olvera Luis David[1], May Lozano Marcos[2]

[1]Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología
Av. Emiliano Zapata s/n. Colonia el Tráfico, Estado de México, CP 50400.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

oskr.hdz23@gmail.com

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se prepararon sólidos a base de TiO_2 Degussa P25 impregnado con 5 y 30% de Cobre. El TiO2 Degussa fue impregnado con sulfato de Cobre y calcinado a 350 °C. Se determinó sus fases cristalográficas por difracción de rayos X. El área específica fue medida mediante el método BET (Adsorción de nitrógeno) (N_2 adsorción). Se le realizaron estudios de microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis de EDS y FTIR. Además, se realizaron estudios de degradación del colorante Orange II. Los materiales son porosos con fases cristalográficas anatasa y rutilo. Sus aglomerados son partículas de forma aproximada a una esfera y con rugosidad superficial. Los estudios de EDS y FTIR demostraron la presencia de Cobre y azufre en el TiO2 Degussa P25. La mejor actividad fotocatalítica se obtuvo con el fotocatalizador con mayor cantidad de Cobre, y en las reacciones donde se usó luz ultravioleta.

Palabras clave: Cu-TiO2, Orange II, fotocatálisis.

ABSTRACT

The solids were prepared with TiO2 Degussa P25 impregnated with 5 to 30% copper. TiO2 Degussa was impregnated with copper sulphate and calcined at 350 °C. Crystallographic phases were determined by X-ray diffraction. The specific area was measured by BET method (nitrogen adsorption) (N2 adsorption). Studies were performed by scanning electron microscopy (SEM), EDS and FTIR analysis. Furthermore, degradation studies Orange II dye were performed. The solids are porous with crystallographic phases anatase and rutile. Its particles are irregularly agglomerated and surface roughness. The EDS and FTIR studies demonstrated the presence of copper and sulfur on TiO2 Degussa P25. The best photocatalytic activity was obtained with the photocatalyst with more copper and also in reactions where ultraviolet light was used.

Key words: Cu-TiO2, Orange II, photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO2) es un semiconductor que es sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética principalmente en la región del UV, tiene comportamiento anfótero y no es tóxico. Por lo anterior, el TiO2 es el material más estudiado y utilizado para la degradación de moléculas orgánicas presentes en el agua. Actualmente, se han estudiados sistemas a base de TiO2 en conjunto con metales para mejorar las propiedades fotocatalíticas de la titania. Por lo que se le han agregado metales como el Cobre, observándose que se mejoran las propiedades de degradación (Kang et al.1999; Cheng-Yen et al. 2013).

METODOLOGÍA

Método de síntesis

Para la preparación del catalizador dióxido de titanio (Degussa P25) impregnado con Cobre (TiO2-CuSO4) se realizó el cálculo estequiométrico para la obtención de 6 g de los catalizadores a concentraciones de 5% y 30% en peso del Sulfato de Cobre ($CuSO_4$).

Posteriormente, el $CuSO_4$ fue colocado en un matraz diluido en metanol, con una relación de 60 ml por gramo de $CuSO_4$, colocándose en una parrilla de agitación magnética hasta mezclado total. A continuación se agregó el catalizador Degussa P25 a la solución ($CuSO_4$ + CH_3-OH), sometiéndolo a una agitación constante durante 30 minutos a la temperatura de 40°C.

Al término de la agitación, se expuso a irradiación ultrasónica durante 50 minutos, sin elevar la temperatura de la cuba ultrasónica a más 30° C. Al término de la síntesis del catalizador, el producto fue secado a una temperatura de 60°C, hasta la eliminación del líquido y se calcinó a una temperatura de 350°C durante 8 horas. Finalmente, el producto obtenido se molió en un mortero de ágata hasta obtener un polvo homogéneo.

Tabla 1. *Características principales del TiO2 Degussa P25 (Tech. Bull., 1991)*

TiO_2 Degussa P25	
Energía de ancho de banda	E_G = 3.2 eV
Longitud de onda umbral	387 nm
Densidad	3,5 g/cm^3
Constante dieléctrica relativa	10
Área BET (Brunauer-Emmett-Teller)	(50±15) m^2/g
Índice de refracción (Rutilo/Anatasa)	3,87 / 2,5-3
Tamaño medio de partícula (TEM)	20-40 nm
Proporción Anatasa:Rutilo	80-70 : 20-30
Densidad de estados extrínsecos (BC)	5·10^{19} cm^{-3}, T ambiente
Densidad superficial de grupos OH^-	10^{12} – 10^{15} cm^{-2}

Caracterización de catalizadores

La caracterización estructural de sólidos se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos y las áreas superficiales se calcularon por el método BET y el volumen de poro se determinó por el método de Barrett-Joiner-Halenda (BJH). El cálculo de la banda prohibida (Eg) fue obtenida por extrapolación de la región lineal de la transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción del UV-vis.

Degradación catalítica de Orange II

Mediante reacciones catalíticas y fotocatalíticas se estudiaron las degradaciones del Orange II. Se llevaron a cabo en un reactor tipo Batch en un sistema cilíndrico cerrado, acuoso, a temperatura ambiente y con agitación. Se utilizó H_2O_2 como agente oxidante y se empleó una lámpara ultravioleta y visible. El seguimiento de la reacción se llevó a cabo mediante un equipo UV-Visible.

En un reactor con 25 ml de solución de colorante Orange II se añadieron 0.025 g del catalizador con una concentración inicial de 7 mg/L de colorante. El reactor fue irradiado con una lámpara UV de 256 nm (5 W) y bajo luz visible (luz de sol). Se determinó la cantidad de colorante degradado y el estudio se llevó a cabo aproximadamente 180 minutos. La cuantificación de las absorbancias se analizó en la longitud de onda de 485 nm. En todos los casos, se llevaron a cabo estudios sin catalizador y el colorante no se degradó.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Propiedades texturales

Los resultados de las áreas específicas obtenidos por el método BET, muestran que la mayor área superficial se obtiene con menor concentración de Cobre dopado (Tabla 1). Lo anterior indica que el dopado con exceso de Cobre (30% de Cu) probablemente obstruye la porosidad del TiO2. El diámetro de poro indica la presencia de poros en los catalizadores (IUPAC, 1972).

Tabla 2. *Resultados obtenidos por el método BET*

Sólido	% Cu	Área BET (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)
5CuTiO2	5	40.4	63.2
30CuTiO2	30	15.3	49.5

Difracción de rayos X

Los resultados de rayos X (Figura 1), de los materiales a base de TiO2 Degussa P25, presentaron como es de esperarse la presencia picos de anatasa en 2θ = 25.4° (101), 38.0° (004), 48.2° (200), 54.1° (105), 55.1° (211), 62.8° (204), 68.9° (116), 70.3° (220), y 75.2° (205); y un pequeño pico característico del rutilo a 2θ = 27.4° (110) (May-lozano et al., 2014). Los resultados anteriores confirman el contenido de fases del TiO2 Degussa P25 (Tabla 1).

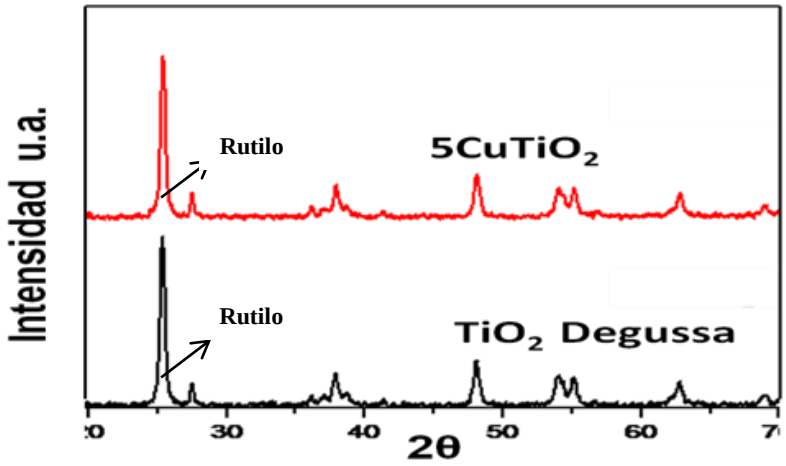


***Figura 1**. Espectro de difracción de rayos X correspondiente al 5Cu-TiO2*

Microscopía MEB

En la Figura 2 se muestran las microscopías MEB (Microscopía electrónica de barrido) de la muestra 5CuTiO2, la cual fue preparada con sulfato de Cobre durante las síntesis. En las microscopias se observan partículas de distintos tamaños (Microscopía 2A) y forma de los aglomerados tiende a ser muy semejante a esferas, pero sus formas estrictamente no cumplen completamente con la definición de una esfera. Por otra parte, las partículas en su superficie muestran formaciones rugosas, irregulares y desordenadas (Microscopia 2B). Además, a la muestra de 5% de Cobre impregnada sobre la titania Degussa, se le realizaron estudios de EDS (energía dispersiva de Rayos X), para cuantificar los elementos presentes en la superficie del material (Figura 3). Lo que se puede observar es la presencia de Ti, Cu y O, como era de esperarse, pero se observa la presencia de azufre, que por supuesto está relacionado con el sulfato de Cobre adicionado durante la impregnación. La presencia de azufre en los materiales se debe a que el azufre se adsorbe fuertemente y no se desprende del TiO2 aun a 350 °C. El carbono observado debe su origen al etanol usado en la síntesis, que no pudo ser evaporado y se degrado a compuestos carbonosos.

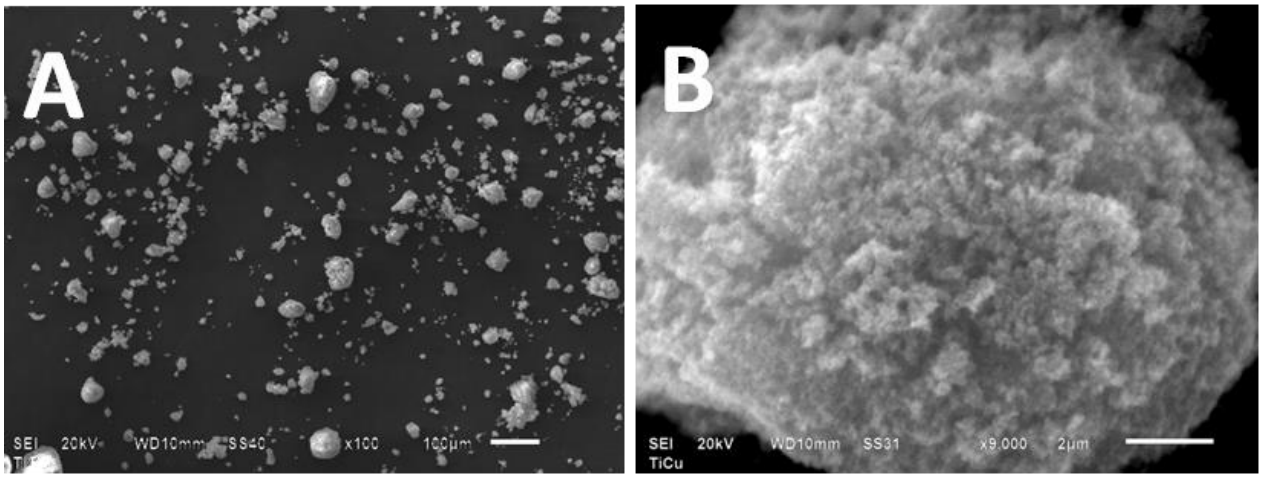


***Figura 2.** Microscopías MET de la muestra 5CuTiO2.*

Elemento	Atomic%
C K	14.54
O K	63.56
S K	0.44
Cu K	0.48
TiK	20.99
Total	

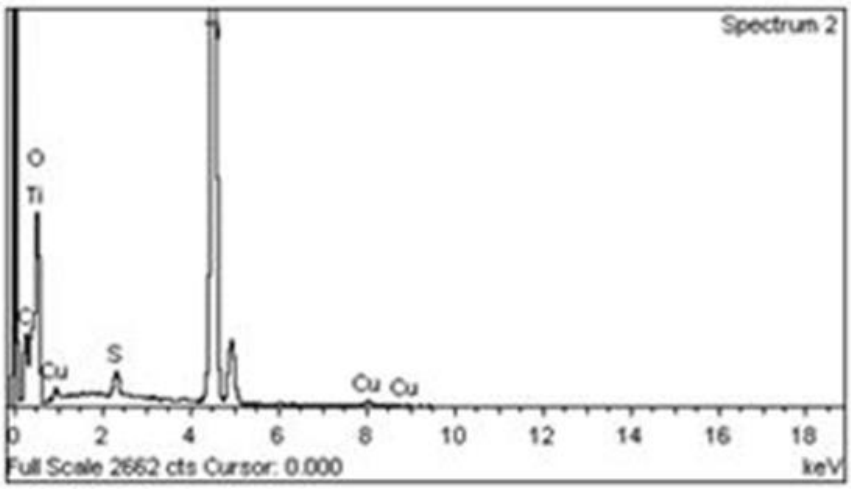


Figura 3. *EDS de la muestra 5CuTiO2*

Estudios de FTIR

El espectro de IR (Figura 4) muestra los picos característicos de las vibraciones O-Ti-O (429 y 735 cm^{-1}). Para las muestras aparece varias bandas por 1000 cm^{-1}, esas bandas están asociadas a con las vibraciones del Cu-O (Telles, 2009) y Ti-O (Wang et al. 2009). Los picos cercanos a 1060 cm^{-1} corresponden a grupos sulfato (Hudson et al. 2013). Los picos pequeños pronunciados muy estrechos pueden deberse a vibraciones Cu-O (entre 500 y 750 cm^{-1}) (Telles, 2009), estos aparecen en la muestra con mayor contenido de Cobre (Figura 4). Los picos observados de 400-700 cm^{-1} corresponden a la vibraciones Ti–O y el pico aproximadamente a 1644 cm^{-1} es característico de los grupos H–O del agua adsorbida sobre la superficie (Radwa y Ghoneim, 2013; Hudson et al. 2013). Lo anterior, está de acuerdo con los resultados de EDS donde se observa la presencia de Cobre y azufre en las muestras.

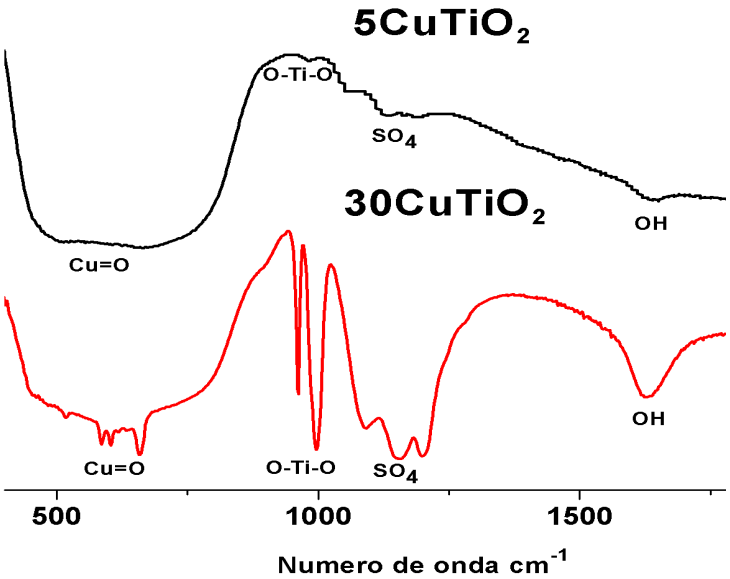


Figura 4 *Espectros de FTIR de las muestras 5CuTiO2 y 30CuTiO2*

Fotocatálisis del Orange II

El estudio fotocatalítico de la degradación del colorante Orange II, se muestra en la Figura 5. Todas las pruebas se realizaron en presencia de H_2O_2. Las pruebas realizadas utilizando luz visible no mostraron una marcada diferencia en su actividad. Por otra parte, al cambiar a una lámpara en la región ultravioleta (254 nm de emisión) los fotocatalizadores con el mismo contenido de Cobre presentaron una mayor degradación del colorante Orange II (Figura 5). Además, si comparamos los resultados de la Figura 5, se observa que la mejor actividad se obtuvo con el material sintetizado con 30 % de Cobre, obteniéndose la decoloración total a los 90 minutos.

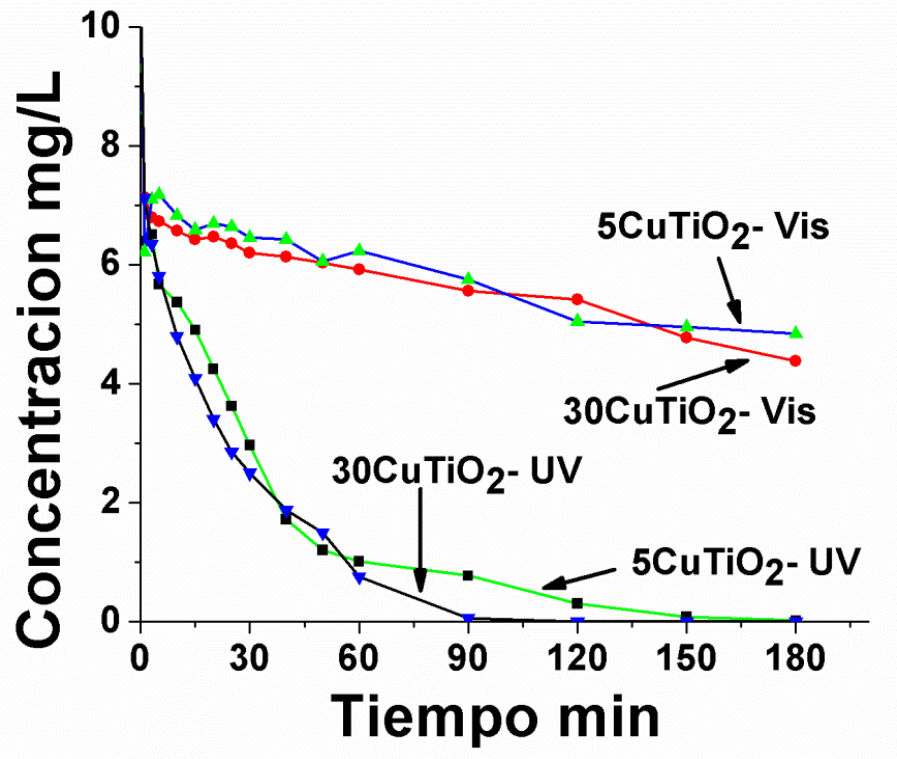


Figura 5. *Degradación del colorante Orange II, en presencia de H_2O_2 de los fotocatalizadores 5CuTiO2 y 30CuTiO2.*

CONCLUSIONES

Los fotocatalizadores fueron preparados con 5 y 30 % de Cobre soportados sobre TiO2 Degussa P25. Los sólidos sintetizados son materiales porosos con fases cristalográficas características del TiO2 Degussa P25, formada por anatasa y algo de rutilo. Están constituidas por partículas de forma de esferas con mucha rugosidad superficial. Los estudios de EDS y FTIR demostraron la presencia de Cobre y azufre en el material calcinado, lo que es indicativo de que el Cobre es responsable de las reacciones catalíticas, y que el azufre está fuertemente adsorbido en la superficie del TiO2. Los materiales mostraron excelentes propiedades fotocatalíticas y la mejor actividad de la degradación del Orange II se obtuvo cuando se utilizó el 30 % de Cobre (30CuTiO2) y se usó la lámpara ultravioleta.

Más resultados sobre cristalinidad, porosidad y actividad catalítica serán próximamente publicadas.

REFERENCIAS

Hudson W. P. Carvalho, Marcus V. J. Rocha, Peter Hammer, Teodorico C. Ramalho, (2013), TiO2–Cu photocatalysts: a study on the long- and short-range chemical environment of the dopant, *J Mater Sci*. 48:3904–3912.

IUPAC, "Manual of symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", (1972), Butterworth, Londres,.

Kang Yong Song, Young Tae Kwon, Guang Jin Choi, and Wan In Lee, (1999), Photocatalytic Activity of Cu/TiO2 with Oxidation State of Surface-loaded Copper, *Bull. Korean Chem. Soc*., Vol. 20, No. 8 957-960.

Wang, S., Xu, H., Qian, L., Jia, X., Wang, J., Liu, Y. & Tang, W. (2099, CTAB-assisted synthesis and photocatalytic property of CuO hollow microspheres. Journal Solid State Chemistry 182: 1088-1093.

Cheng-Yen Tsai, Hsing-Cheng Hsi, Tien-Ho Kuo, Yu-Min Chang, Jian-Hong Liou, (2013), Preparation of Cu-Doped TiO2 Photocatalyst with Thermal Plasma Torch for Low-Concentration Mercury removal; Aerosol and Air Quality Research, 13: 639–648.

Radwa A. Elsalamony, Salwa A. Ghoneim, (2013), TiO2 anatase nano-powder prepared by a gamma ray irradiation and photocatalytic activity; *2nd International Conference on Energy Systems and Technologies* 18 – 21 Feb., Cairo, Egypt.

Technical Bulletin Pigments, Aerosil Aluminum Oxide C and TiO2 for Catalyst, (1991). Degussa.

Tellez J. (2009). Síntesis de Micro/Nanoestructuras de oxido de Cobre I y II en dispersión coloidal. Tesis de Maestría, IPN. Centro de investigaciones en ciencia aplicada y tecnología avanzada.

Hidrotratamiento de un destilado intermedio en presencia de catalizadores NiMo/Al_2O_3. Efecto de la concentración de Ni

Rubio Argüelles Job Rafael, Tobón Gómez Maurilio*,
Avalos Bravo Armando Tonatiuh , Sánchez Minero José Felipe

Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UCyEH, Departamento de Ingeniería Química Petrolera Zacatenco, México, D.F., CP 07738.

*tobon_999@hotmail.com

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El efecto que presenta el Ni (0, 5.0, 7.5 y 10.0% peso) en un catalizador NiMo/Al_2O_3 fue evaluado en una reacción de hidrotratamiento de un destilado intermedio (200 a 300 °C) proveniente de un aceite crudo Maya. Los resultados muestran que la incorporación de Ni favorece la eliminación de azufre presente en el destilado. Además, se observa que el Ni promueve la hidrogenación de hidrocarburos insaturados, como es el caso de los aromáticos, los cuales se saturan hasta formar naftenos. Por lo tanto, el catalizador NiMo/Al_2O_3 con 10% en peso de Ni alcanza una mayor actividad para el hidrotratamiento del destilado intermedio.

Palabras clave: hidrotratamiento, destilados intermedio, catalizador, níquel.

ABSTRACT

The effect of Ni (0, 5.0, 7.5 and 10.0 wt%) in a NiMo/Al_2O_3 catalyst was evaluated using a hydrotreatment reaction of middle distillate (200 to 300 °C) from Maya crude oil. The results show that the incorporation of Ni favors the elimination of sulfur species located in the middle distillate. Besides, the Ni promotes the hydrogenation of unsaturated hydrocarbons, such as aromatic, which are saturated to form naphthenes. Therefore, the NiMo/Al_2O_3 catalyst with 10 wt% of Ni reaches a higher activity for the hydrotreatment of the middle distillate.

Key words: hydrotreatment, middle distillate, catalyst, nickel.

INTRODUCCIÓN

La industria petrolera es y seguirá siendo la principal fuente de energía. Sin embargo, al paso del tiempo es necesario desarrollar nuevos procesos de refinación que permitan el tratamiento de aceites crudos y destilados con una mayor concentración de compuestos contaminantes de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales (Kirkwood y Longley, 1995). Por otro lado, la legislación ambiental es cada vez más rigurosa, siendo necesaria la producción de combustibles cada vez más limpios (NOM-086-SERMARNAT-SENER-SCFI-2005).

En particular, una de las fracciones que requieren un estudio detallado son los destilados intermedios, los cuales son la base del combustible diésel y turbosina. Esta fracción presenta una alta concentración de compuestos de azufre y nitrógeno, así como aromáticos, los cuales deben ser hidrogenados para elevar el índice de cetano de dichos combustibles.

Una de las alternativas para la solución del problema anterior es el diseño de nuevos materiales catalíticos que presenten una alta actividad para el hidrotratamiento. En la literatura existen diversos trabajos relacionados con el cambio o modificación de catalizadores (Lecrenay et al., 1998; Xiang et al., 2007). Sin embargo, en la mayoría de estos estudios se ha utilizado solo una molécula modelo, la cual no es representativa de la mezcla real.

Además, uno de los aspectos más importantes a considerar durante el diseño de un catalizador es la presencia de un promotor catalítico, el cual promueva las reacciones de hidrogenación. Así, estudios previos (Lecrenay et al., 1998; Holbrook et al., 2013; Vít et al., 2014; Enderle y Gates, 2003) revelan que tanto el níquel (Ni) como el cobalto (Co), platino (Pt), paladio (Pd) o renio (Re), pueden ser buenos promotores de reacciones de hidrogenación, siendo el Ni el que más se ha utilizado debido a su menor costo a nivel industrial.

A partir de lo anterior, en este trabajo se estudió el efecto del níquel (Ni) en un catalizador $NiMo/Al_2O_3$ durante su evaluación en presencia de un destilado intermedio (200-300 °C) proveniente de un aceite crudo Maya.

METODOLOGÍA

Para este estudio se prepararon cuatro catalizadores de NiMo soportados sobre γ-Al_2O_3 con diferente concentración de Ni (0, 5, 7.5 y 10 % en peso). Los metales fueron depositados sobre la superficie del soporte mediante el método de impregnación incipiente. Primero, se realizó la deposición de la fase activa de Mo utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(NH_4)_6Mo_7O_{24}\bullet 4H_2O]$. Posteriormente, se realizó la deposición del Ni utilizando una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado $[Ni(NO_3)_2\bullet 6H_2O]$.

La actividad catalítica fue evaluada con un reactor intermitente. Previo a la reacción, el catalizador fue sulfurado en un reactor en U fluyendo una mezcla de ácido sulfhídrico/hidrogeno (15/85 H_2S/H_2) a 400 °C durante 2 h. El catalizador activado (0.5 g) fue incorporado al reactor, luego se adicionaron 80 mL de un destilado intermedio de aceite crudo Maya (200-300°C). La reacción se llevó a cabo a 300 °C y 800 psi durante 2, 4 y 6 h. Los productos de la reacción fueron caracterizados para establecer su masa molecular (ASTM D2224), densidad (ASTM D7042), índice de refracción (ASTM D1218) y concentración de azufre elemental (ASTM D7039).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la concentración de azufre elemental en función del tiempo de reacción para cada uno de los catalizadores estudiados. Los resultados muestran una remoción casi nula de azufre cuando el catalizador no contiene Ni. Esto confirma la necesidad de que el catalizador de hidrotratamiento cuente con un promotor catalítico.

Por otro lado, se observa que conforme se incrementa el contenido de Ni en el catalizador se mejora la remoción de azufre. Así, después de 6 horas de reacción, se alcanza una remoción de azufre del orden de 21, 24 y 27% cuando se utilizan catalizadores con 5, 7.5 y 10% de Ni, respectivamente.

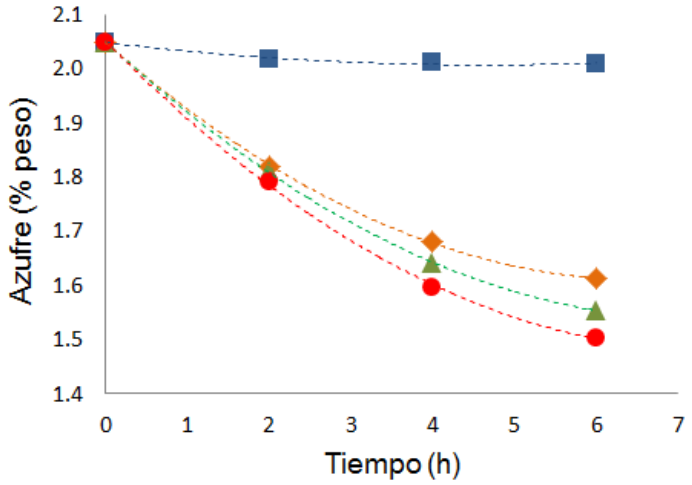
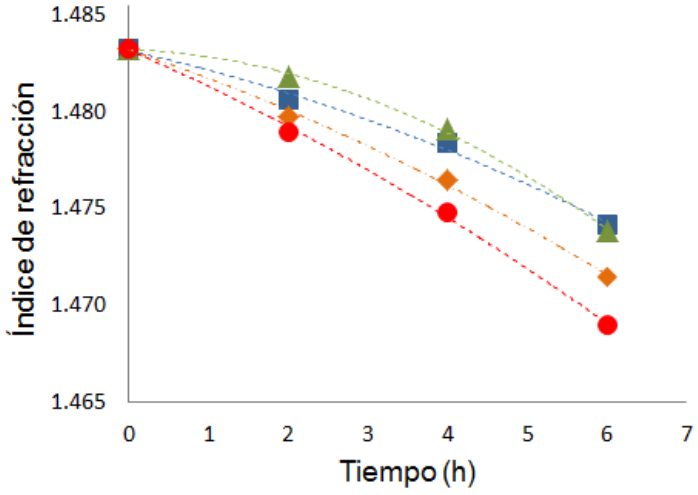


Figura 1. Concentración elemental de azufre en función del tiempo de reacción para los diferentes catalizadores: Mo/Al_2O_3 [■], $NiMo/Al_2O_3$ (5%) [♦], $NiMo/Al_2O_3$ (7.5%) [▲] y $NiMo/Al_2O_3$ (10%) [●].

En la figura 2 se muestra el valor de índice de refracción, densidad absoluta y masa molecular del destilado intermedio evaluado con diferentes catalizadores. Los resultados de índice de refracción muestran una disminución en su valor cuando se incrementa el tiempo de reacción, así como la concentración de Ni en el catalizador.



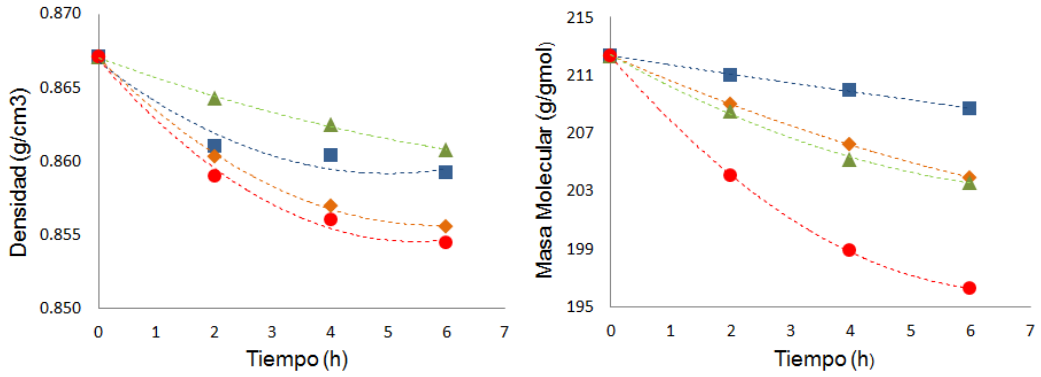


Figura 2. Índice de refracción, densidad absoluta y masa molecular del destilado intermedio evaluado con diferentes catalizadores: Mo/Al_2O_3 [■], $NiMo/Al_2O_3$ (5%) [♦], $NiMo/Al_2O_3$ (7.5%) [▲] y $NiMo/Al_2O_3$ (10%) [●].

Por su parte, la densidad absoluta y masa molecular del destilado intermedio hidrotratado muestra un comportamiento similar al de su índice de refracción. Así, conforme aumenta el tiempo de reacción y la concentración de Ni, se observa una disminución en el valor de estas propiedades. En particular, los valores de estas propiedades indican que la presencia de Ni en el catalizador favorece la hidrodesulfuración del destilado, removiendo átomos de azufre por átomos de hidrogeno, los cuales presentan menor peso atómico y por tanto, reducen el valor de densidad y masa molecular.

Con el propósito de analizar más detalladamente el efecto del Ni en la hidrogenación del destilado intermedio, se calculó el valor de carbón naftenico y aromático (Figura 3) que presenta este corte tratado mediante el método n.d.M. (Riazi, 2005). Los resultados muestran una disminución en la concentración de carbón aromático conforme se incrementa la concentración de Ni en el catalizador, mientras que el contenido de carbón naftenico aumenta al incrementarse la concentración de Ni. Esto puede deberse a la saturación de algunos anillos bencénicos de moléculas presentes en este corte, formando naftenos y confirmando así el potencial hidrogenante del Ni.

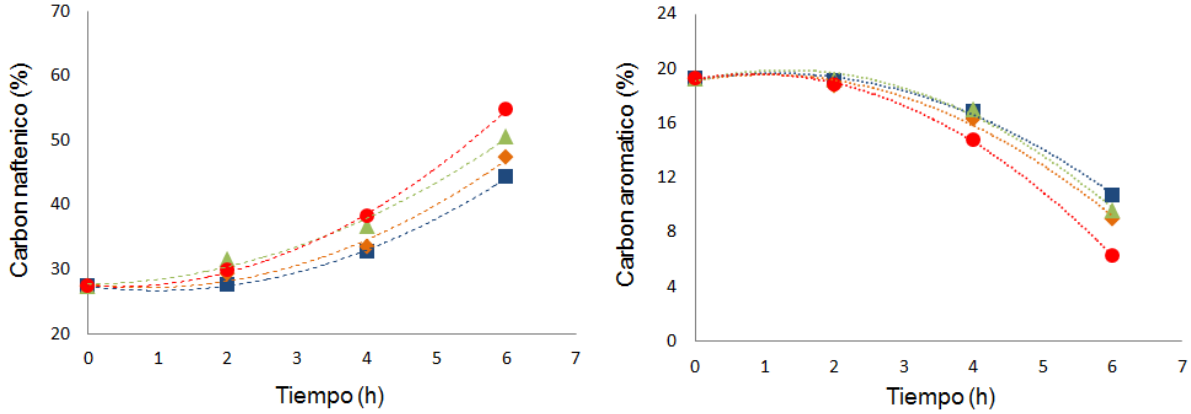


Figura 3. Carbón naftenico ($\%C_N$) y aromático ($\%C_A$) presente en el destilado intermedio tratado con diferentes catalizadores: Mo/Al_2O_3 [■], $NiMo/Al_2O_3$ (5%) [♦], $NiMo/Al_2O_3$ (7.5%) [▲] y $NiMo/Al_2O_3$ (10%) [●].

CONCLUSIONES

Con base a los resultados alcanzados para el hidrotratamiento de un destilado intermedio. Se llega a la conclusión que al usar un precursor de Ni en Mo/Al_3O_2 y modificando la concentración del mismo, se observa una mejor remoción de azufre con relación al tiempo de reacción; demostrando que el rendimiento del catalizador es mayor sobre los otros analizados en este trabajo. Lo que señala una mayor conversión a productos ligeros y una eliminación significativa de azufre, logrando un contenido de contaminantes mínimo.

REFERENCIAS

Enderle B., Gates B. C. (2003). Alkene hydrogenation catalyzed by rhenium carbonyls bonded to highly dealuminated y zeolite: spectroscopic characterization of the working catalyst, *Journal of Molecular Catalysis*, 204-205: 473-481

Holbrook B. O. M., Rajagopalan R., Dronvajjala K., Choudhary Y., Foley H. C. (2013). Molecular sieving carbon catalysts for liquid phase reactions: Study of alkene hydrogenation using platinum embedded nanoporous, *Journal of Molecular Catalysis*, 367: 61-68

Kirkwood R. C., Longley A. J. (1995). Clean Technology and the Environment, Blackie Academic & Professional. Ed. Chapman & Hall, p.34

Lecranay E., Sakanishi K., Mochida I., Suzuka T. (1998). Hydrodesulfurization activity of como and NiMo catalysts supported on some acidic binary oxides, *Applied Catalysis*, 175: 237-243

Riazi M. R. (2005). Characterization and Properties of Petroleum Fractions. 1ª Ed. ASTM International, p. 45-48

SEMARNAT, SENER, SCFI. (2005) Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

Vít Z., Kaluza L., Gulkova D. (2014). Comparison of nitrogen tolerence of $PdMo/Al_2O_3$ and $CoMo/Al_2O_3$ catalysts in hydrodesulfurization of model compounds, *Fuel*, 120: 86-90

Xiang L., Wang A., Egorova M., Prins R. (2007). Kinetics of the HDS 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on Al_2O_3, *Journal of Catalysis*, 250: 283-293

Efecto del Cu en la actividad fotocatalítica del TiO_2: degradación del colorante RB5

Hernández Romero Oscar Uriel[1], Hernández Simbron Erik Ricardo[1], Medina Mendoza Manuel, Pérez Olvera Luis David [1], May Lozano Marcos[2], Rojas García Elizabeth [2]

[1]Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología.
Av. Emiliano Zapata s/n. Colonia el Tráfico, Estado de México, CP 50400.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

oskr.hdz23@gmail.com

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se sintetizó y caracterizó TiO2 dopado con Cobre (5 y 30 % de Cu). Además, se utilizó el catalizador que contiene 5 % de Cu para realizar pruebas de fotodegradación del colorante RB5. Las técnicas usadas para caracterizar los materiales fueron rayos X, y la determinación de áreas específicas y distribución de diámetros de poro se estudió mediante la adsorción de nitrógeno. Se determinó la banda prohibida mediante Kubelka-Munk. Se utilizó como fuente de titania el TiO2 Degussa P25 y como dopante el sulfato de Cobre. Los materiales sintetizados presentaron buenas propiedades fotocatalíticas. Se obtuvo un materiales tipo mesoporoso que contienen anatasa y una menor proporción de rutilo. En la degradación del colorante RB5 el material con Cobre mostró mejor actividad y también se mejoró la actividad en presencia de H_2O_2.

Palabras clave: Cu-TiO_2, RB5, fotocatálisis.

ABSTRACT

In this work, the copper doped titanium was synthesized and characterized (5 and 30% Cu). Furthermore, the catalyst with 5% Cu was used in the degradation of a dye. The band gap was determined by Kubelka-Munk. Degussa P25 TiO_2 was used and the dopant was copper sulfate. The techniques used to characterize the materials were X-rays and determining specific areas and pore diameter distribution were performed by nitrogen adsorption. The synthesized materials showed good photocatalytic properties. Mesoporous materials containing anatase type and a smaller proportion of rutile were obtained. The material synthesized with 5% copper showed better activity, and degradation was also improved in the presence of H_2O_2.

Key words: Cu-TiO_2, RB5, photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

En la industria textil se desechan muchos contaminantes, entre ellos se encuentran los colorantes. Los colorantes son difíciles de eliminar y como alternativa se han desarrollado nuevas tecnologías enfocadas a reducir estos contaminantes desde el proceso de fabricación. Actualmente, muchos de los estudios se están orientando en tratar de resolver el problema de la contaminación de los desechos industriales mediante procesos en los que se utilice la degradación fotocatalítica. El sistema más investigado consiste en sintetizar un semiconductor como el TiO2 dopado con un metal, lo que permite obtener mejores fotocatalizadores. Lo anterior mejora la actividad y selectividad, además de que las reacciones fotocatalíticas se llevan a cabo bajo luz visible. Uno de los materiales que han mostrado mejoras en este sentido son los materiales a base de Cu-TiO2. (Li J. et al., 2012; Cheng-Yen Tsai et al., 2013).

METODOLOGÍA

Método de síntesis

Se prepararon materiales de TiO2 (Degussa P25), impregnados con sulfato de Cobre ($CuSO_4$ (II)·5 H_2O), para obtener contenidos de 5 y 30 % de Cobre. Se mezcló metanol con sulfato de Cobre (100 mL metanol/g de $CuSO_4$) y se mantuvo bajo agitación hasta formar una disolución. Posteriormente, se agregó el TiO2 Degussa y se mantuvo en agitación constante durante 30 minutos a 40 ° C. Después, la muestra se colocó bajo ultrasonido por 15 minutos a 70 °C y se conservó a 60 °C por 2 horas. Finalmente se calcinó a 350 °C por 8 horas.

Caracterización de catalizadores

La caracterización estructural de sólidos se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos, se utilizó un difractómetro Philips X'Pert, operando en el modo de 2Θ. Se analizaron las muestras en el intervalo de 10 a 80 2Θ grados utilizando una radiación Kaα, tubo Cu (35 kV, 25 mA) a 2º s^{-1} factor de ciclo y longitud de onda λ = 0.15405 nm. Las áreas superficiales se calcularon por el método BET y el volumen de poro se determinó por el método de Barrett-Joiner-Halenda (BJH) en el estudio se utilizó en un aparato de adsorción de nitrógeno BELSORP-max a una temperatura alrededor de 73 K. La muestra se trató a 150 °C antes de la medición. Las propiedades ópticas (Eg) de los materiales se determinaron utilizando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 2 de doble haz) que opera en el modo de reflectancia difusa. El cálculo de la banda prohibida (Eg) fue obtenida por extrapolación de la región lineal de la transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción del UV-vis.

Degradación fotocatalítica de RB5

La degradación del colorante RB5 se estudió mediante una reacción fotocatalítica, usando como catalizador TiO2 Degussa y el CuTiO2 (Cu 5 %). Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor tipo Bach agitado; que se colocó dentro de una caja de papel de aluminio a temperatura ambiente. La reacción se agitó y se utilizó H_2O_2 como agente oxidante. En un reactor con 25 ml de solución de colorante RB5 se añadieron 0.5 g del catalizador con una concentración inicial de 100 mg/L de colorante y 1 mL de H_2O_2. El reactor fue irradiado con luz visible, colocándose el reactor directamente en el sol. El estudio de la reacción se lleva a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 2, que determinó la cantidad de colorante degradado y el estudio se llevó a cabo durante aproximadamente 80 minutos. En todos los casos, se llevaron a cabo estudios sin catalizador y el colorante no se degradó.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

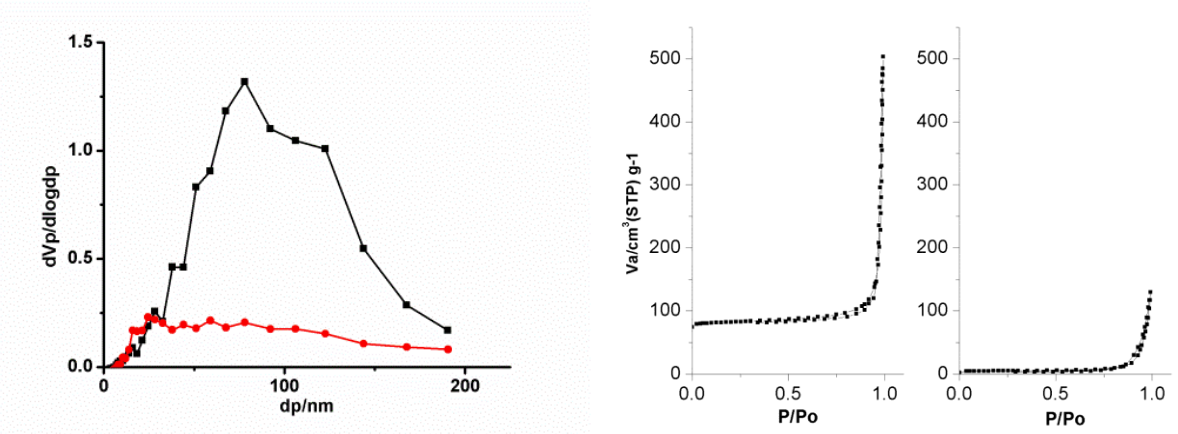
Resultados de la banda prohibida

El TiO2 Degussa P25 tiene una banda prohibida de 3.2 eV (Tech. Bull., 1991), al compararlos con el material dopado con Cu (Tabla 1), se observa una disminución de la energía para pasar a la banda de conducción. Por lo que, pude ser un prospecto potencial para mejorar las propiedades fotocatalíticas del TiO2.

Propiedades texturales

Los resultados de las áreas específicas se muestran en al a Tabla 1, conforme se aumenta la cantidad Cobre, se observa una disminución del área superficial. Lo mismo ocurre con el diámetro de poro. El área superficial del TiO2 Degussa P25 es de 45 m^2/g aproximadamente (Tech. Bull., 1991). Los resultados del área superficial muestran que la mayor área superficial se obtiene con menor concentración de Cobre dopado. Una explicación de por qué disminuyen las áreas con el aumento de Cobre impregnado, se puede explicar, entendiendo que parte del Cobre bloquea los poros, con lo cual disminuye parte del área superficial presente en el TiO2.

La explicación anterior está de acuerdo con las distribuciones de diámetro de poro mostradas en las Figura 1, en la cual se observa una disminución del volumen adsorbido, con una gran disminución del pico correspondiente a los poros mesoporosos. Considerando, que no es posible la destrucción de los poros, pues el material no fue sometido a condiciones distintas de tratamiento, solo se modificó la cantidad de Cobre. Por otra parte, la isoterma es del tipo IV característica de materiales mesoporosos (Figura 2) (IUPAC, 1972).



***Figuras 1 y 2**. Distribución de diámetro de poro e isoterma de adsorción de la muestras TiO2-5% Cu y TiO2-30% Cu.*

Tabla 1. Resultados obtenidos por el método BET.

Catalizador	Área BET (m^2/g)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro ($cm^3\,g^{-1}$)	Eg (eV)
TiO2-5%Cu	40.4	63.2	0.665	2.9
TiO2-30% Cu	15.3	49.5	0.199	3.0

Difracción de rayos X

El TiO2 Degussa P25 presenta una relación Anatasa: Rutilo 80-70:20-30 (Tech. Bull., 1991). El estudio de difracción de rayos X (Figura 3) del fotocatalizador de TiO2 Degussa P25 y 5CuTiO2 muestra los picos característicos de la fase anatasa (May-lozano et al., 2014) y los resultados confirman que los materiales son muy cristalinos. Se observa que la impregnación del TiO2 (Degussa) con Cobre no cambia las propiedades cristalográficas del material pues sus difractogramas son muy parecidos (Figura 3). Por lo que, no se modifican las proporciones en las fases, anatasa y rutilo. Además, en el caso del difractograma que contiene 5 % de Cobre no se ven los picos característicos del Cu_2O, debido probablemente, a que gran parte del Cobre se ha anclado a la red.

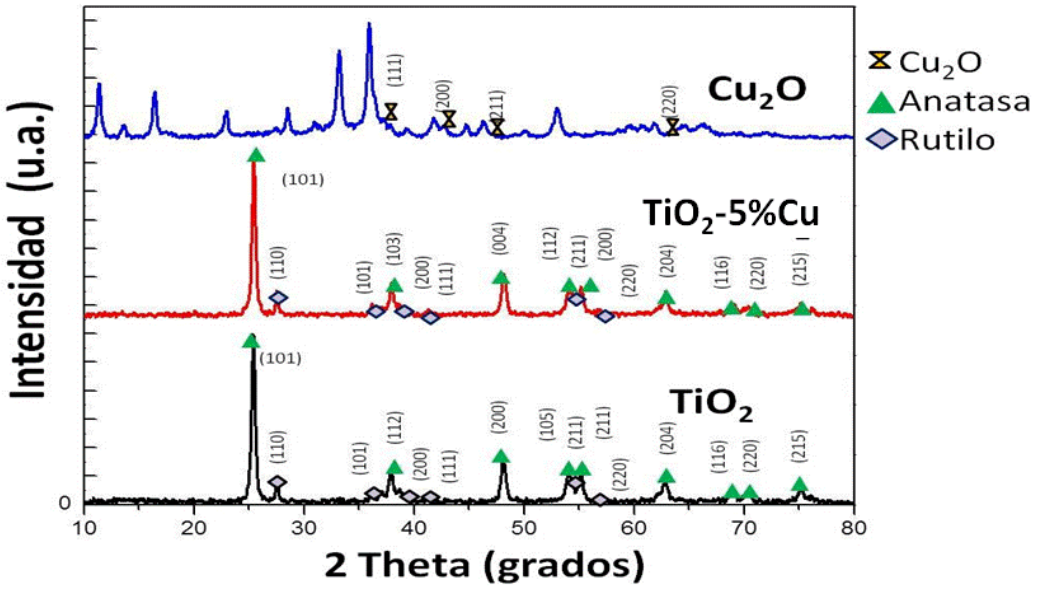


***Figura 3**. Espectro de difracción de rayos X sintetizados.*

Estudio de microscopia MEB

Se le realizó un estudio de microscopia MEB (microscopia electrónica de barrido) a la muestra sintetizada con 5% de Cobre impregnada sobre TiO2 y la fotografía muestra una estructura muy porosa con partículas ligeramente esferoidales. La figura 1 muestra una varias partículas presentes en el material.

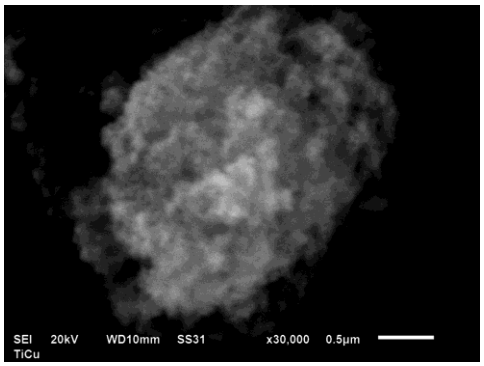
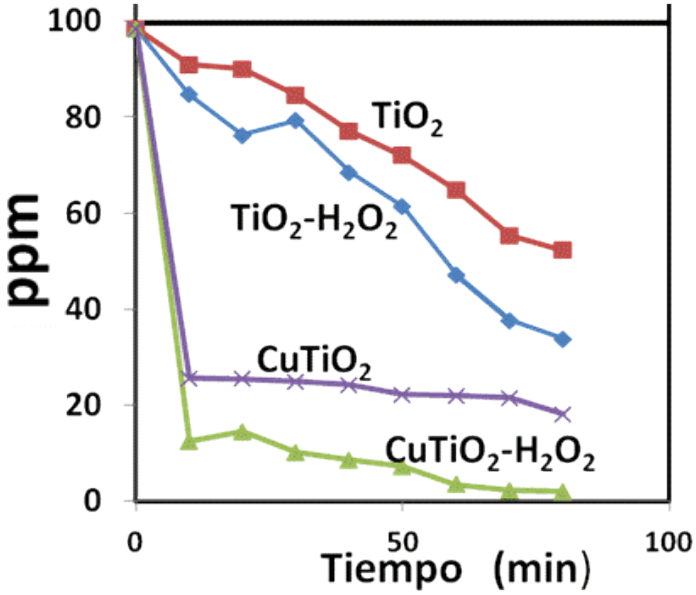


***Figura 1** Microscopía MEB del TiO2 dopada con 5 % de Cobre.*

Degradación fotocatalítica del colorante RB5

La degradación del colorante RB5 se estudió mediante la reacción fotocatalítica usando como catalizador el CuTiO2 (Cu 5 %). No se le realizó la prueba fotocatalítica al material con 30 % de Cu, debido a que presenta menos área superficial y mayor contenido de Cu, lo que provoca que la mayor actividad se lleve en los sitios metálicos del Cobre y no en un sistema mixto TiO2-Cu. En la literatura los contenidos de Cobre que muestran mejores actividades, están entre 0.5 a 5 % de Cu. Los resultados obtenidos de la actividad indican que la presencia de Cobre mejora notablemente la degradación del colorante RB5 (Figura 4). Además, que la actividad se mejora cuando se añade H_2O_2 durante la reacción. Hay que notar que los fotocatalizadores que contienen Cobre son muy activos pero muestran una temprana desactivación en estas condiciones de reacción (Figura 4).



***Figuras 4**. Degradación fotocatalítica usando TiO2 Degussa, TiO2 dopado con 5 % de Cobre y usando H_2O_2.*

CONCLUSIONES

Los resultados indican en la síntesis de materiales a base de Cobre impregnados sobre TiO2 Degussa P25, se tiene buenas propiedades fotocatalíticas. Que se tienen materiales porosos del tipo mesoporosos, que a contenidos mayores de Cobre existe la obstrucción de los poros del TiO2. La banda prohibida disminuyó en las muestras con mejor actividad fotocatalítica. Que se tienen materiales con picos característicos de materiales cristalinos. Se observó que la fase principal es la anatasa y que tiene una fase en menor proporción que es el rutilo. En la degradación del colorante RB5, se observó una influencia importante en el contenido de Cobre en el catalizador y por otra parte, la actividad aumentó al añadírsele H_2O_2 durante la reacción.

REFERENCIAS

Cheng-Yen Tsai, Hsing-Cheng Hsi, Tien-Ho Kuo, Yu-Min Chang, Jian-Hong Liou; Preparation of Cu-Doped TiO2 Photocatalyst with Thermal Plasma Torch for Low-Concentration Mercury removal; Aerosol and Air Quality Research, 13: 639–648, 2013.

IUPAC, "Manual of symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", Butterworth, Londres, (1972).

Li J, Zhen D, Sui G, Zhang C, Deng Q, Jia L; Nanocomposite of Cu-TiO2-SiO2 with high photoactive performance for degradation of rhodamine B dye in aqueous wastewater; J Nanosci Nanotechnol. 2012 Aug;12(8):6265-70.

May-Lozano M., Ramos-Reyes G.M., López-Medina R., Martínez-Delgadillo S. A., Flores-Moreno J., and Hernández-Pérez I., Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO2:Orange II Photodegradation, International Journal of Photochemistry Volume 2014, Article ID 721216, 8 pages.

Technical Bulletin Pigments, Aerosil Aluminum Oxide C and TiO2 for Catalyst, Degussa (1991).

Comportamiento fotocatalítico de películas delgadas de dióxido de titanio

Lara Hernández Minerva[1,2], Espinoza Tapia Julio César[1], Hernández Pérez Isaías[1], Hernández López Roberto Tito[2], May Lozano Marcos[1], Martínez Jiménez Anatolio[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Materiales. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

ihp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de2015

RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizaron películas delgadas de dióxido de titanio por el método de roció pirolítico ultrasónico, a diferentes temperaturas y tiempos de depósito, las cuales se emplearon en la reacción de degradación fotocatalítica del colorante textil azo azul lanasol. A los materiales sintetizados se les evaluaron sus propiedades estructurales, texturales y ópticas, mediante DRX, microscopia electrónica de barrido y espectroscopia UV-Vis. La reacción de fotodegradación se llevó a cabo en un reactor por lotes equipado con: camisa de enfriamiento, agitación magnética y lámpara de 10 W en un medio acido. La variación en la concentración del colorante fue monitoreada mediante espectroscopia UV-Vis (λ = 190 - 900 nm); el desempeño fotocatalítico de las películas delgadas fue comparado con el de TiO2 (Aldrich) en polvo.

Palabras clave: película delgada, fotocatálisis, TiO_2, rocío pirolítico.

ABSTRACT

In this work titanium dioxide thin films were synthesized by ultrasound-spray pyrolysis method at different temperatures and times of deposition, these samples were employed in the photocatalytic degradation of blue lanasol textile azo-dye. The structural, textural, and optical properties of all synthesized materials were measured by XRD, scanning electron microscopy and UV-Vis spectroscopy. The photodegradation reaction was carried out in acidic media into a glass batch reactor, equipped with water surrounding jacket, magnetic stirrer and 10 W lamp. The change in concentration was monitored by UV-Vis spectroscopy (λ = 190 - 900 nm); the photocatalytic performance of thin films was compared with a powder TiO2 sample (Aldrich).

Key words: thin film, photocatalysis, TiO_2, spray pyrolysis.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día los contaminantes generados en la industria textil tienen un gran impacto en el medio ambiente, en especial los colorantes azoicos, ya que presentan una elevada estabilidad química, fotoquímica y biológica, por lo que no es posible su degradación natural o mediante los procesos convencionales, como son la adsorción, la floculación-precipitación y los lodos activados (Mancilla et al., 2001). Adicionalmente durante este tipo de procesos, se pueden generar contaminantes secundarios de mayor toxicidad o bien su acumulación en los diferentes cuerpos de agua, por lo que requiere de tratamientos adicionales para su eliminación total. Los colorantes azo o azoicos son la clase más amplia utilizada en la industria textil (cerca del 70%), están caracterizados por la presencia de uno o más grupos azo (-N=N-), los cuales son obtenidos por síntesis química, debido a que no existen en la naturaleza, su empleo se ha generalizado debido a que presentan una elevada estabilidad química y fotoquímica, además de ser resistentes a la biodegradación (Gredanken, 2004). Los colorantes azoicos por si solos no ocasionan directamente daños carcinogénicos o mutagénicos pero al ser ingeridos por mamíferos, se degradan en el tracto intestinal y producen aminas alifáticas y aromáticas que si presentan estos efectos. Estos compuestos se unen a la cadena del DNA en el metabolismo celular por alquilación de uno de los nucleofilos inhibiendo su propagación y crecimiento del propio DNA. Esto da lugar a la formación y desarrollo de células anormales cancerosas. Algunas aminas liberadas de colorantes azo son: 4-Aminodifenil, 2-Amino-1-nitrotolueno, Benzidina, 4-Cloro-o-toluidina, entre otras (Van der Zee, 2002; Kim et al., 2005). La Figura 1 muestra la estructura química del colorante azul azo lanasol.

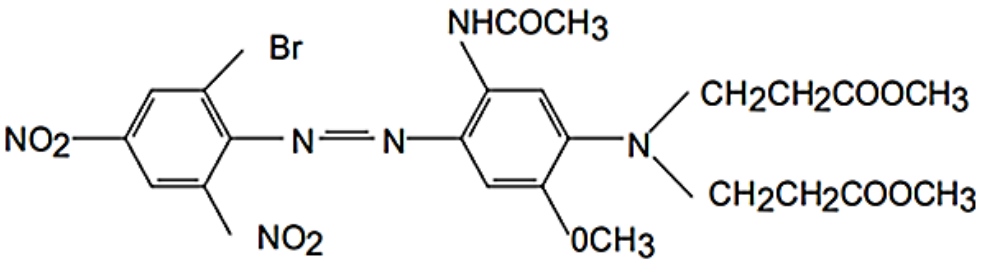


***Figura 1**. Estructura química del colorante tipo azo azul lanasol*

Con el propósito de mitigar esta problemática, en el presente estudio se utilizó un proceso de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea), que permite la degradación total del compuesto contaminante, que es un proceso efectivo y económico que reduce la toxicidad de las aguas contaminadas gracias a la formación de una gran cantidad de radicales libres. Este proceso involucra la absorción de luz ultravioleta, presentándose reacciones simultaneas de oxidación y reducción, se requiere de una longitud de onda específica para este tipo de reacción se realice (200 nm < λ < 400 nm). Los fotocatalizadores que promueven la reacción química son materiales semiconductores en diferentes formas como son el polvo, o en forma de películas delgadas (por lo general entre 100 - 10,000 nm de espesor) (Lee et al., 2006; Muruganandham et al., 2006).

El dióxido de titanio es un compuesto químico muy utilizado en procesos de oxidación avanzada (principalmente la fotocatálisis), y por su naturaleza presenta tres formas poliformicas: rutilo, anatasa y brookita. Es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región ultravioleta, y es un material anfotérico es decir que puede comportarse como un ácido o una base dependiendo al medio el que se encuentre, además es muy estable químicamente y no es atacado por la mayoría de los agentes orgánicos e inorgánicos. En los procesos fotocatalíticos la mayor actividad el TiO2 es en su forma anatasa, es un semiconductor con una brecha de energía prohibida

(E_g) de 3.2 eV, y es un fotocatalizador muy eficaz en las reacciones químicas inducidas por la luz (Ying-Chien et al., 2009; Needles, 1986).

METODOLOGÍA

Síntesis

Se empleó el método de rocío pirolítico ultrasónico para la obtención de películas delgadas de óxido de titanio, como soporte se emplearon sustratos de vidrio tipo portaobjeto (Corning), los cuales se limpiaron con un lavado ultrasónico (agua, metanol, acetona) y después son almacenados en una envoltura de papel aluminio para evitar la contaminación de la superficie. El equipo de rocío pirolítico ultrasónico cuenta con un dispositivo equipado con un sistema de gases de arrastre, encargado de transportar al material disuelto formando un aerosol, que se dispara a través de una boquilla hacia una parrilla de calentamiento; como precursor de la película se requiere de una solución de N, N-dimetilformamida y de acetilacetonato de titanio (Alfa-Aesar). La parrilla donde se coloca los sustratos está constituida por una capa de estaño, en la cual se fijan las temperaturas de depósito (450 ºC - 550 ºC) se procede a realizar un rocío uniforme sobre la superficie del material durante el tiempo deseado para el depósito (3 minutos ó 6 minutos).

La caracterización de las películas obtenidas se realizó por DRX de haz rasante, en un equipo BROKER D8 acoplado a un tubo de rayos X con radiación Kα de Cu (λ = 0.15409 nm), con velocidad de barrido de 0.02 º/s y operado a 35 kV y 20 mA. Además de espectroscopia de UV-vis de reflectancia difusa (UVDRS), en un espectrofotómetro UV-vis Varian-Cary I, calibrado con polvos de MgO, las muestras se montaron en celdas de cuarzo, evitando las bandas de impurezas y cumpliendo las condiciones de Kubelka-Munk F(R). Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido NOVA-200 Nano Lab Dual Beam para observar su morfología.

Evaluación fotocatalítica

Para la evaluación catalítica se utilizó una solución problema de 100 PPM de colorante azul azo lanasol, la cual se colocó en un reactor batch a una temperatura y presión ambiente (24 ºC y 1 atm.), un medio acido de reacción (pH de 2.5), una lámpara UV de λ = 365 nm como fuente luminiscente, volumen inicial de 250 ml y colocando 2 películas delgadas dentro del sistema como catalizadores; adicionalmente se añadió 0.1 ml de H_2O_2 al 30 % en volumen como agente oxidante en la reacción y tomaron muestras cada 20 minutos. El sistema de reacción se encuentra herméticamente cerrado al paso de la luz del medio ambiente, que a la vez impide el escape de la luz UV de la reacción. Adicionalmente para tener un punto de comparación en la eficiencia de la degradación se realizó la prueba a las mismas condiciones pero con 0.05 g TiO2 en polvo como fotocatalizador. La degradación del colorante fue monitoreada mediante la Ley de Lambert Bert del espectro de UV-Vis de un equipo Perkin Elmer marca Lambda 35 a las longitudes de onda correspondientes de la molécula (604 nm, 321 nm y 256 nm).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractógrama de rayos X obtenido para la película se observa en la Figura 2, el cual muestra un patrón característico del TiO2 anatasa para la muestra con depósito de 6 minutos de rocío; adicionalmente la imagen va acompañada de la imagen tomada a este compuesto con el microscopio.

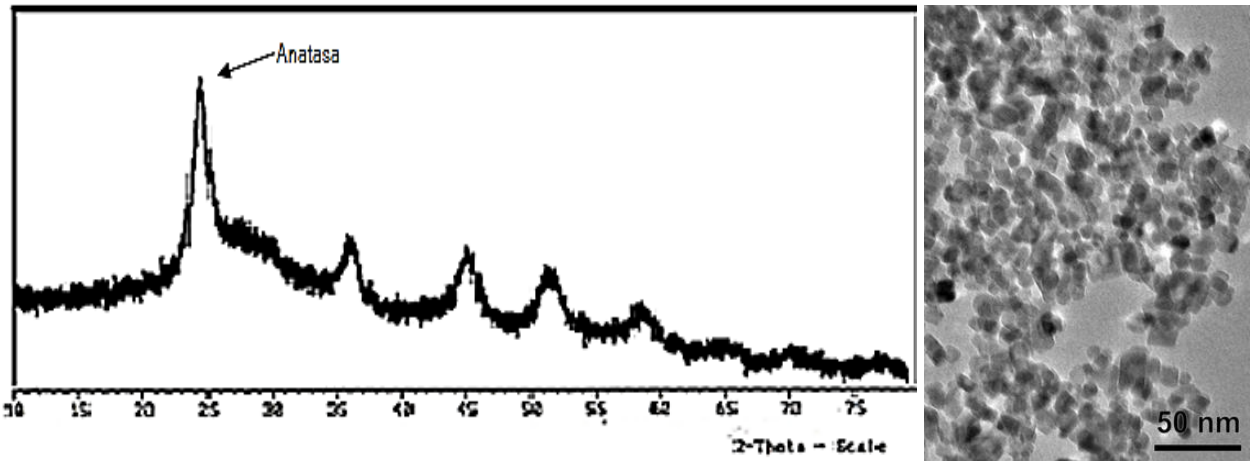


***Figura 2**. Difractógrama de rayos X y microscopia SEM de la película de TiO2 de 6 min. De depósito*

En el caso de la microscopia SEM se observa que el compuesto obtenido presenta una conformación amorfa, con tamaños de partículas de tamaño semejante en la mayoría de los casos, manteniendo un diámetro promedio de 10 nm. Para los materiales sintetizados se obtuvo la transformada de Kubelka-Munk para determinar los valores de brecha de energía prohibida (E_g), Figura 3. Los resultados observados se encuentran considerados como materiales semiconductores porque sus valores de E_g son menores a 4 eV.

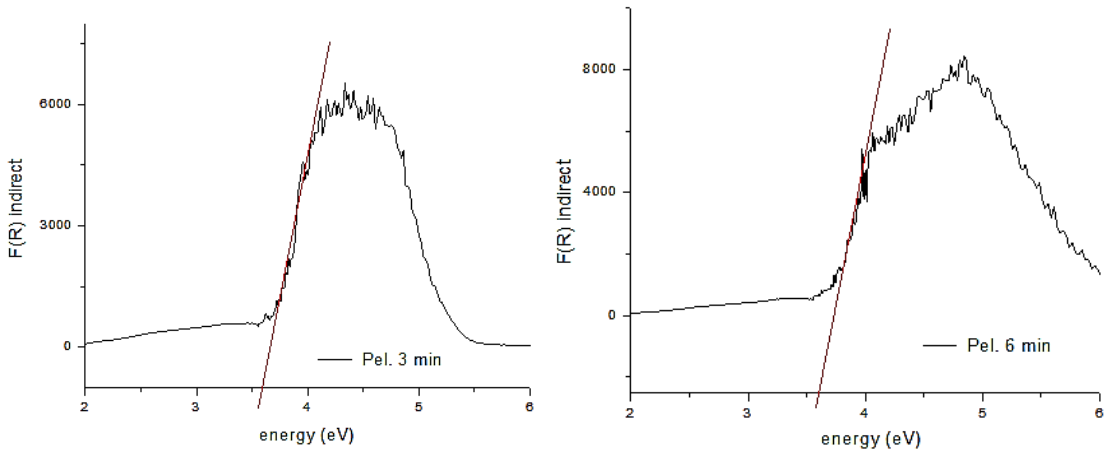


***Figura 3**. Espectro análisis de Kubelka-Munk de las películas delgadas de TiO2*

En el caso de la evaluación fotocatalítica de los materiales utilizados (película delgada y polvos) de la reacción de degradación del azul azo lanasol se presentan en la Figura 4. Los gráficos de % Conversión vs Tiempo (minutos) muestran que el material en polvo otorga una degradación cercana al 97 % y la película de 6 minutos de síntesis casi un 20 % en el mismo periodo de tiempo, lo que se atribuye al área de exposición en cada caso; debido a que el sustrato permite tener en la película un área menor, en cambio los polvos se dispersan con mayor facilidad en la solución y entran en contacto más fácilmente con la solución del medio para generar la reacción.

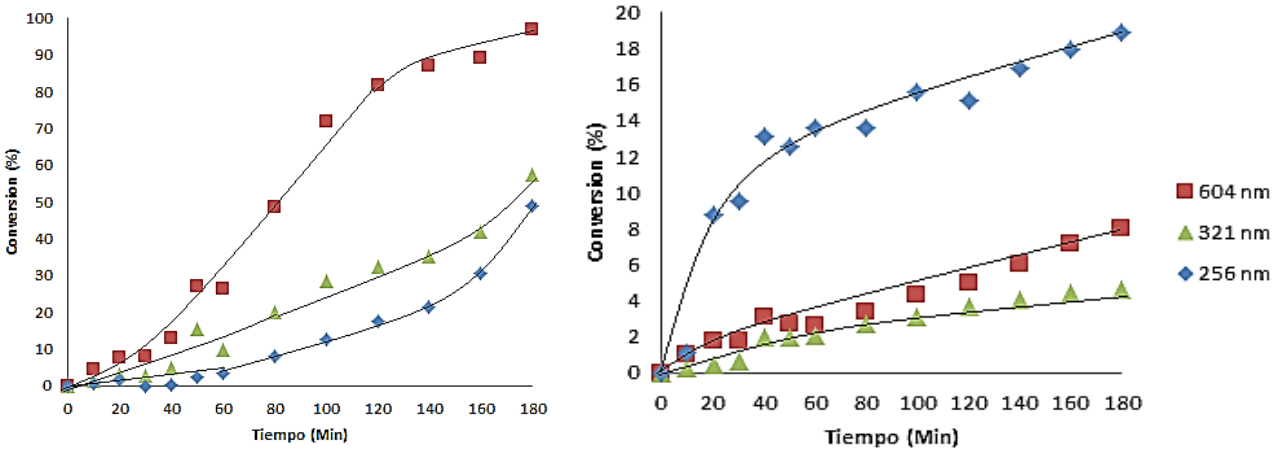


***Figura 4**. Curva de la fotodegradación con TiO2 polvo (izq.) y la película delgada de TiO2 (der.)*

Los porcentajes de degradación de cada material semiconductor y su brecha de energía prohibida se presentan en la Tabla 1.

***Tabla 1**. Resultados de las pruebas de fotodegradación realizadas al azul azo lanasol y brecha de energía prohibida de los materiales de TiO2 sintetizados*

Material	Fotodegradación (%)			Band gap (E_g)	
	604 nm	321 nm	256 nm	Directa (eV)	Indirecta (eV)
TiO2 (Polvo)	97.1	57.4	49.1	3.5504	3.1951
P. Ti 3 min	10.2	5.4	8.4	3.7349	3.5632
P. Ti 6 min	8.0	4.6	18.9	3.7804	3.6471

La molécula del colorante presenta tres longitudes de onda características que son observados en el espectro de UV-Vis, cada longitud indica la presencia de cada grupo característico del compuesto, la banda a 604 nm se atribuye a la presencia de grupos aromáticos (anillos), a 321 nm a los grupos característicos de los compuestos azo (-N=N-) y a 256 nm a la presencia de compuesto derivados del nitrógeno.

El comportamiento cinético de las reacciones de degradación se apegan al modelo cinético de Langmuir - Hinshelwood para reacciones de catálisis heterogénea, en la cual se dice que la velocidad de reacción superficial es proporcional al recubrimiento superficial. Resultados que se observan extraídos de la ecuación siguiente.

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k\,K\,C}{1 + K\,C} \longrightarrow \frac{dC}{dt} = k\,K\,C$$

En donde:
k Constante cinética observada (m^{-1}).
K Constante del modelo de Langmuir – Hinshelwood.
C Concentración de la especie orgánica.
t Tiempo de reacción.

La cual puede expresarse de la siguiente manera:

$$\ln \frac{Co}{C} / t = k - \frac{K\,(Co-C)}{t}$$

Sustituyendo los resultados experimentales en la ecuación anterior se obtiene el comportamiento cinético del sistema, el cual se observa en la Figura 5.

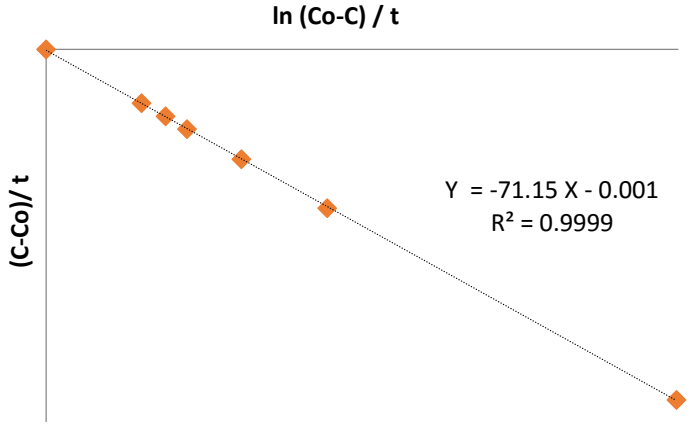


Figura 5. *Comportamiento fotocatalítico del azul azo lanasol*

El grafico anterior muestra como resultado los siguientes valores a las constantes de la ecuación:

k = 71.15 m^{-1} K = 0.001

En este caso después de tomar en cuenta las sustituciones correspondientes, reacción se considera de pseudo orden 1, debido a que la constante de Langmuir – Hinshelwood se considera como muy pequeña tanto como para despreciarla del modelo de velocidad simplificando la expresión.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados obtenidos en la caracterización de las películas delgadas se observa que el método empleado para su síntesis (rocío pirolítico ultrasónico), es adecuado debido a que se pueden observar películas de titanio con un alto porcentaje de la fase anatasa, que es la que presenta actividad catalítica como fotocatalizador, además presenta una brecha de energía prohibida muy cercana a la que presenta el TiO2 anatasa.

En el caso de la evaluación fotocatalítica del colorante se obtienen mejores resultados con el material en polvo comparado con las películas delgadas, esto se debe lógicamente a que el polvo presenta un

área mayor de contacto con el contaminante orgánico en comparación de las películas que solo presenta el área expuesta que tiene el soporte (es decir el sustrato). Adicionalmente se puede observar que aunque no se obtienen los mismos porcentajes de degradación durante los mismos periodos de tiempo ambas reacciones conservan un modelo de reacción de pseudorden 1 según Langmuir – Hinshelwood, mostrando que se apega en la regresión lineal correspondiente.

Para complementar el trabajo realizado es necesario efectuar un el análisis de los productos de reacción mediante técnicas de cromatografía/masas, con el propósito de establecer un mecanismo de degradación, con el que se pueda entender y describir la cinética de este proceso de una manera más apropiada.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán y al Dr. Ricardo López Medina de la UAM – Azcapotzalco por el apoyo brindado para desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

Gredanken Aharon, (2004), Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 11, 47-55.

Kim, G-Y., Lee, K-B., Cho, S-H., Shim, J., Moon, S-H. (2005). Electroenzymatic degradation of azo dye using an immobilized peroxidase enzyme. *Journal of Hazardous Materials* B126, 183–188.

Lee, J-W, Choi, S-P, Thiruvenkatachari, R., Shim, W-G, Moon, He. (2006). Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes. Dyes and Pigments, 69, 196-203.

Mancilla H. D., Lizama C., Gutara A. y Rodríguez J. (2001) Tratamiento de residuos líquidos de la industria de celulosa y textil, Eliminación de contaminantes por fotocatálisis heterogénea, Blesa M.A. editor, Argentina, Editorial CYTED, 285-294

Muruganandham M., Swaminathan M. (2006), TiO2 – UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters, *Journal of Hazardous Materials* B135, 78–86.

Needles H. L. (1986) “Textile Fibers, Dyes, Finishes, and Processes: a Concise Guide” *Noyes Publications*. Pags. 158-182.

Van der Zee, F.P. (2002). Anaerobic azo dye reduction. Tesis Doctoral, Wageningen University. Wageningen, The Netherlands, 142.

Ying-Chien C., Chih-Yu C., (2009), Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO2 photocatalysis, *Enviromental Chemical Letter*, Vol. 7, 347-352.

Degradación sono-fotocatalítica de orange II usando Fe_2O_3-TiO_2

May Lozano Marcos, Chiñas López S. G., López Medina Ricardo,
Rojas García Elizabeth, Martínez Delgadillo Sergio Alejandro, González Reyes Leonardo

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Distrito Federal, México

mml@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El Fe_2O_3-TiO_2 (1% de Fe) y muestras de TiO_2 puro (como referencia) fueron sintetizados por el método sol-gel. Los catalizadores Fe_2O_3-TiO_2 se prepararon para obtener un contenido de 1% de hierro. El TiO2 sintetizado fue mezclado y molido con nanopartículas Fe_2O_3. Se determinó su estructura cristalográfica, parámetros de red y tamaño de partícula por difracción de rayos X. El área específica y diámetro de poro fueron determinados por el método BET (N_2 adsorción). Además, se realizaron estudios de degradación mediante reacciones fotocatalíticas y sono-fotocatalíticas, en la degradación del colorante Orange II (ultrasonido 250, 500 y 1000 kHz). Los materiales calcinados mostraron ser nanopartículas mesoporosas de TiO_2 en fase anatasa, con excelentes propiedades sono-fotocatalíticas. La mejor actividad sono-fotocatalítica resultante fue mediante el uso de ultrasonido de 500 KHz. La longitud de onda de la fuente de luz no fue importante en las reacciones fotocatalíticas.

Palabras clave: Fe_2O_3-TiO_2, ultrasonido, sono-fotocatálisis.

ABSTRACT

Fe_2O_3-TiO2 (1% Fe) samples and pure TiO2 (as reference) were synthesized by the sol-gel method. The Fe_2O_3-TiO2 catalysts were prepared to obtain a content of 1% of iron. The synthesized TiO2 was mixed and ground with Fe_2O_3 nanoparticles. Their crystallographic structure, lattice parameters and particle size were determined by X-ray diffraction. The specific area and pore diameter was studied by BET method (N_2 adsorption). In addition, degradation studies using Orange II dye sono-photocatalysis were performed (ultrasound 250, 500 and 1000 kHz). The calcined materials showed TiO2 nanoparticles in anatase phase and the mesoporous structures showed excellent sono-photocatalytic properties. Best sono-photocatalytic activity resulted with the use of ultrasound to 500 KHz. The wavelength of the light source was not important in photocatalytic reactions.

Key words: Fe_2O_3-TiO_2, ultrasound, sono-photocatalysis.

INTRODUCCIÓN

El TiO2 es de interés en los proyectos de investigación, porque posee una gran variedad de propiedades funcionales y aplicaciones, por ejemplo en sensores de gas, dispositivos en la conversión de energía solar (fototérmica y fotovoltaica), generación de hidrógeno mediante energía solar, en cosmética y en fotocatálisis. Se presenta en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita, siendo las dos primeras las más comunes, la anatasa destaca como más usada en el tratamiento de aguas residuales (Bauer et al, 2006; Pey Clemente J., 2014).

El TiO2 satisface los requisitos de un fotocatalizador: ser fotoactivo, absorber luz, ser inerte en el medio de reacción, tanto química como biológicamente, ser fotoestable al no modificar su estructura física o química bajo irradiación luminosa y ser económico. Sin embargo, presenta algunas desventajas, su activación se alcanza en el intervalo del UV, la cual es solo una pequeña fracción de la energía solar (< 10%). Se han desarrollado numerosas investigaciones con la finalidad de aumentar su eficiencia y lograr su activación en el intervalo del visible. La opción viable para lograr este objetivo es modificando su superficie con otros compuestos que permitan alterar su energía de banda prohibida por lo general estos compuestos suelen ser metales de transición o nobles (por ejemplo Fe y Zn) (Pey Clemente J., 2014).

METODOLOGÍA

Método de síntesis

Para la preparación del TiO2, en un matraz de tres bocas se mezcló butanol con isopropóxido de titanio a temperatura ambiente, después se agregó una cantidad de agua (destilada), que se añadió gota a gota en la solución. Las relaciones molares X = H_2O/alcóxido utilizadas fueron 8 y 16, la solución se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. Entonces, las muestras se secaron a 120 °C en la estufa durante 2 días y finalmente se calcinaron en una mufla a 450 °C por 3h.

La síntesis del Fe_2O_3/TiO2 (%1Fe) se realizó por el método de impregnación incipiente, se disolvieron las nanopartículas de Fe2O3 en 2 mL de 2-propanol. Posteriormente, en un mortero de ágata se colocó 1 g de TiO2 al cual se le añadió la disolución del Fe_2O_3 y se trituró durante 1 hora a lo largo de este tiempo se agregó un total de 10 mL de agua desionizada, los polvos obtenidos se secaron a 90°C durante 24 horas y se calcinó a 400°C durante 2 horas.

Caracterización de catalizadores

La caracterización estructural de los sólidos se llevó a cabo por difracción de rayos X de polvos, se utilizó un difractómetro Philips X'Pert, operando en el modo de 2θ. Se analizaron las muestras en el intervalo de 20 a 80 2θ grados utilizando una radiación $CuK_{a\alpha}$ (35 kV, 25 mA) con un factor de ciclo de 2º s^{-1} y una longitud de onda de λ = 0.15405 nm. Las áreas específicas se calcularon por el método BET y el volumen de poro se determinó por el método de Barrett-Joiner-Halenda (BJH). Las isotermas de adsorción/desorción de N_2 a 77K fueron obtenidas en un equipo BELSORP-max (BELJAPAN). La muestra fue pre-tratada a 250 °C en flujo de N_2 antes de la medición. Las propiedades ópticas (Eg) de los materiales se determinaron utilizando un espectrofotómetro UV-vis (Varian Cary 2 de doble haz) que opera en el modo de reflectancia difusa. El cálculo de la banda prohibida (Eg) fue obtenida por extrapolación de la región lineal de la transformación Kubelka-Munk del espectro de absorción del UV-vis.

Degradación catalítica de Orange II

La degradación del colorante Orange II (Figura 1) se estudió mediante la reacción fotocatalítica usando como catalizador el TiO2. Las pruebas se llevaron a cabo en un reactor tipo Bach agitado; que se colocó dentro de una caja de papel de aluminio a temperatura ambiente. La reacción se agitó y se utilizó oxigeno o H_2O_2 como agente oxidante. En un reactor con 25 ml de solución de colorante Orange II se añadieron 0.05 g del catalizador con una concentración inicial de 10 mg/L de colorante. El reactor fue irradiado con una lámpara UV de 365 nm (5 W) y una con una lámpara de luz visible (lámpara Alios de 3800 lúmenes). El estudio de la reacción se lleva a cabo en un espectrofotómetro UV-Vis Varian Cary 2, que determinó la cantidad de colorante degradado y el estudio se llevó a cabo durante aproximadamente 200 minutos. La cuantificación de las absorbancias se analizó en la longitud de onda de 485 nm. En todos los casos, se llevaron a cabo estudios sin catalizador y el colorante no se degradó.

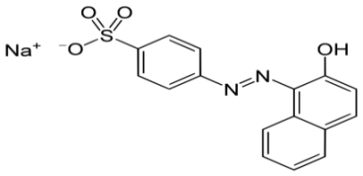


Figura 1 *Estructura tautomérica del Orange II.*

Degradación Sono-fotocatalítica

El estudio Sonoquímico se realizó utilizando tres tipos de ultrasonido de alta frecuencia (250 KHz, 500KHz y 1000 KHz) con un nivel de potencia eléctrica del transductor de 100%. En el montaje se instaló un transductor dentro de un contenedor de plástico de 40x40x20 cm, en el que se introdujo agua de 4 cm por encima del transductor, colocando sobre éste un reactor. En el reactor se añadió 100 mL de solución del colorante Orange II y 0.02 g del catalizador (Fe_2O_3, TiO2 o Fe_2O_3/TiO2). Para el estudio sono-focatalítico se utilizó el mismo montaje, añadiendo una lámpara con fuente de irradiación UV sobre el reactor. Todas las reacciones se estudiaron durante 1 hora, la reacción se mantuvo a temperatura ambiente durante toda la reacción. La degradación fue monitoreada por espectroscopia UV-visible, así como cromatografía de líquidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Resultados de la banda prohibida

Los resultados de la banda prohibida (Eg) no indican un aumento progresivo de la energía conforme aumenta la cantidad de agua durante la síntesis.

Tabla 1*. Resultados de las bandas prohibidas de los materiales.*

Fotocatalizador	H_2O/Alcóxido	Eg (eV)
Fe_2O_3-TiO2-8	8	3.25
Fe_2O_3-TiO2-16	16	3.26

Propiedades texturales

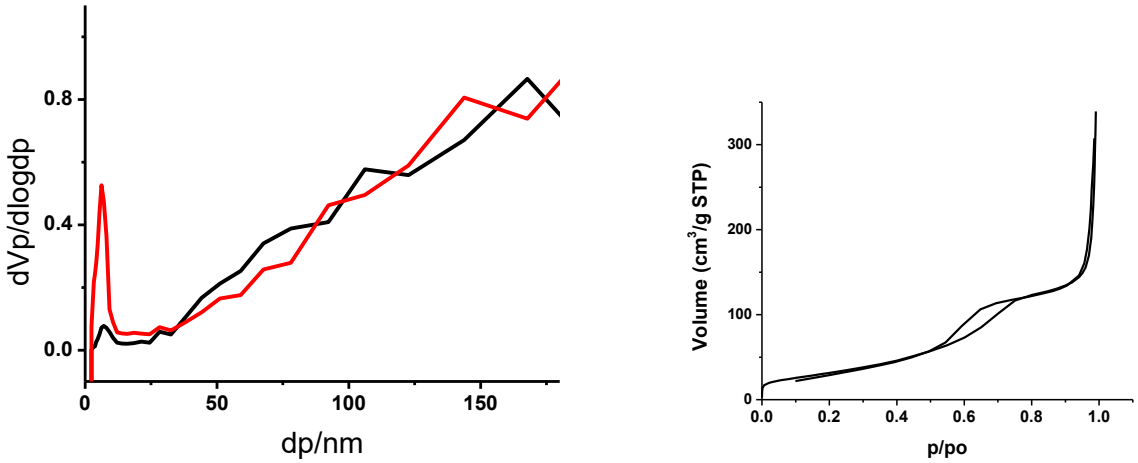
Los resultados de las áreas específicas se muestran en al a Tabla 2, conforme se aumenta la cantidad de agua durante la síntesis, se observa un aumento del área superficial. Lo que no ocurre con el diámetro y volumen de poro, lo anterior permite visualizar el efecto del agua de síntesis en las

propiedades texturales de los fotocatalizadores. Los resultados del área superficial muestran que la mayor área superficial se obtiene a mayores concentraciones de agua de síntesis (TiO2-16). Una explicación de por qué se obtienen mayores áreas a concentraciones mayores de agua, es que la cantidad de agua que no reacciona es eliminada durante la calcinación y deja un diámetro de poro diferente al salir del sólido.

Tabla 2. *Resultados obtenidos por el método BET.*

Fotocatalizador	Diámetro de poro [nm]	area superficial BET (m^2/g)	Volumen de poro [$cm^3\ g^{-1}$]
Fe_2O_3-TiO2-8	93.7	15.38	93,7
Fe_2O_3-TiO2-16	17.48	27.28	17.5

La explicación anterior concuerda con las distribuciones de diámetro de poro mostradas en la Figura 2, en la cual se observa un aumento en la intensidad en el pico de diámetro del microporos alrededor de los 7 nanometros. Por lo que la muestra Fe_2O_3-TiO2-16 con mayor contenido de agua durante la síntesis presenta mayor intensidad en este pico. Lo anterior indica que la microporosidad aumenta con el aumento de la relación de agua de síntesis. Por otra parte, la isoterma de Fe_2O_3-TiO2-16 (Figura 3) corresponde a un material mesoporoso tipo IV (IUPAC, 1972). El Fe_2O_3-TiO2-8 presenta una isoterma semejante (no mostrado).



Figuras 2 y 3*. Distribución de diámetro de poro e isoterma de adsorción de la muestra* Fe_2O_3*-TiO2-16.*

Como resultante del estudio de caracterización de los 2 materiales sintetizados se decidió realizarle solo pruebas de sonofotoactividad al material Fe_2O_3-TiO2-16 (H_2O/alcóxido=16), pues este presenta mejor área específica.

Difracción de rayos X

El estudio de difracción de rayos X (Figura 4) del fotocatalizador de Fe_2O_3-TiO2-16 muestra los picos característicos de la fase anatasa (May-lozano et al., 2014) y los resultados indican materiales muy cristalinos.

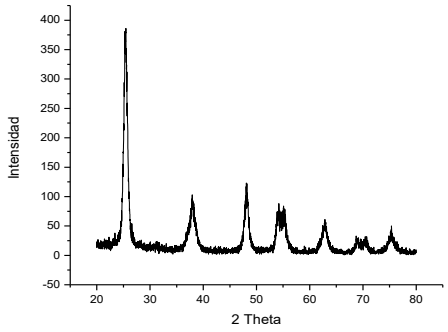
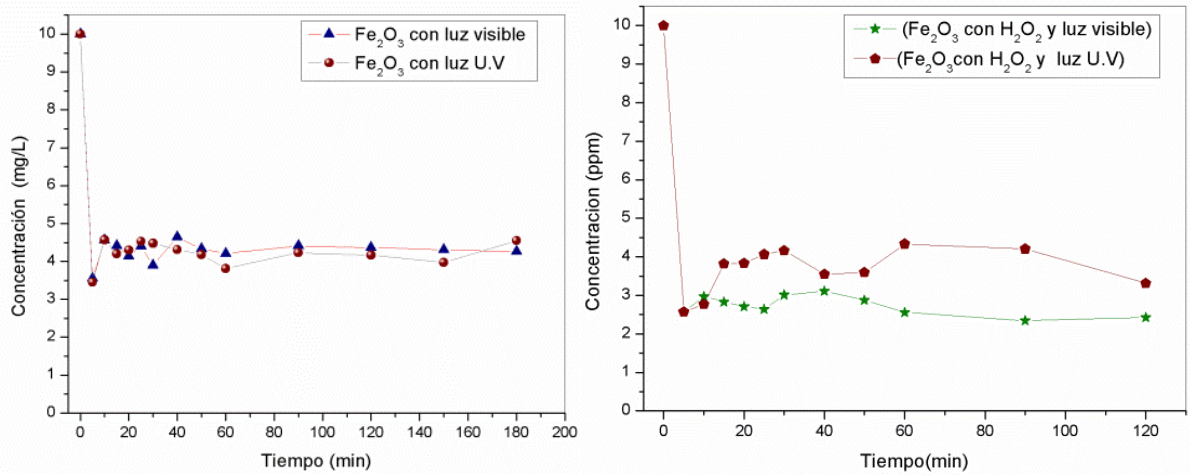


***Figura 4**. Espectro de difracción de rayos x correspondiente al Fe_2O_3-TiO2-16.*

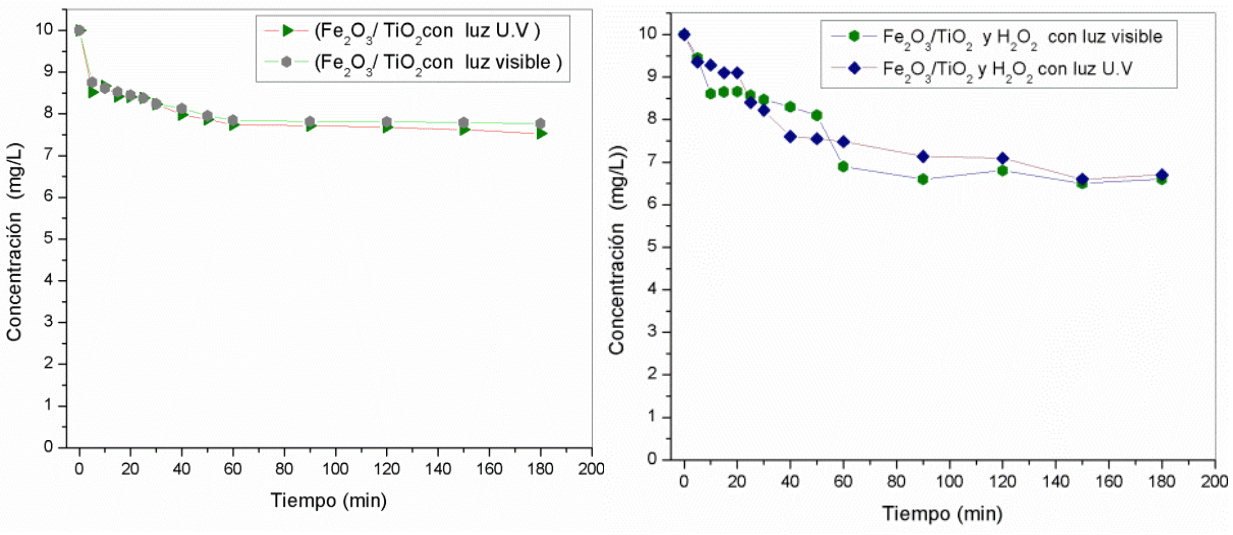
Fotodegradación y sono-fotodegradación del Orange II

La degradación de Orange II mediante fotocatálisis se muestra en la Figura 5, de la muestra Fe_2O_3 utilizando diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta). En la Figura 6, se utiliza Fe_2O_3 como fotocatalizador en presencia de H_2O_2. Los resultados indican que la actividad prácticamente no varía al cambiar el tipo de lámpara utilizada durante la reacción. Además, se observa una pequeña mejora de actividad cuando durante la reacción se utilizó H_2O_2 en presencia de luz visible. También, se observa una buena actividad antes de los 10 minutos de reacción y después una desactivación aparente del catalizador.



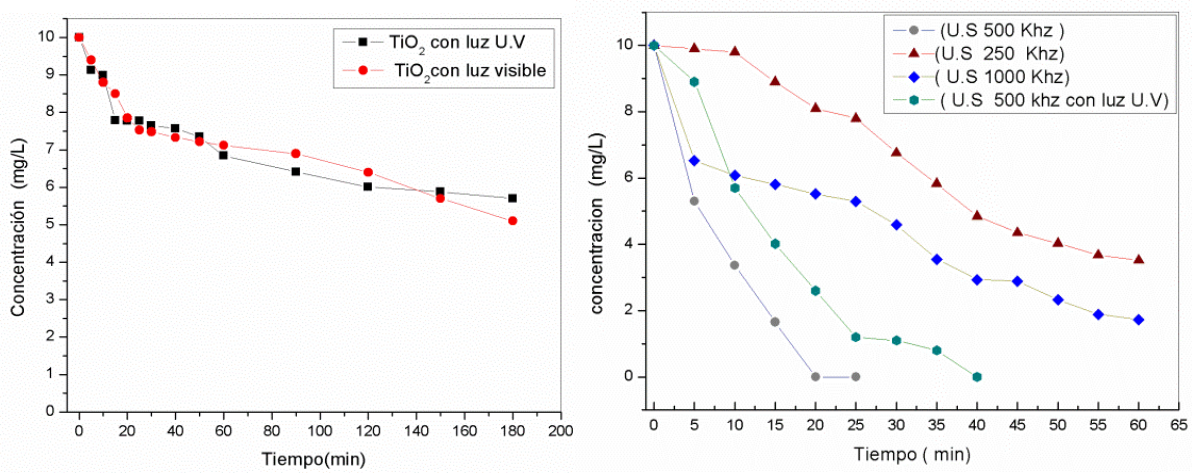
***Figuras 5 y 6**. Degradación fotocatalítica usando Fe_2O_3 con diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta) y en presencia de H_2O_2.*

La degradación de Orange II con Fe_2O_3-TiO2-16 se realizó utilizando lámparas en la región visible y ultravioleta (Figura 7). En la Figura 8, se muestra la degradación del Orange II utilizando Fe_2O_3-TiO2-16 en presencia de H_2O_2. En general, los resultados de las dos Figuras indican que la actividad prácticamente no varía al cambiar el tipo de lámpara utilizada durante la reacción y que los resultados muestran una desactivación paulatina de los fotocatalizadores. La muestra de Fe_2O_3-TiO2-16 muestra menor actividad que el Fe_2O_3 (Figuras 5 y 6), tanto en reacciones donde se utilizó H_2O_2 y distintas lámparas en presencia de luz visible. También, se observa una buena actividad antes de los 10 minutos de reacción y después una desactivación aparente del catalizador.



***Figuras 7 y 8**. Degradación fotocatalítica usando Fe_2O_3-TiO2 con diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta) y en presencia de H_2O_2.*

En la Figura 9, se muestra la actividad de degradación fotocatalitica del TiO2 puro, se puede observa que la actividad es mejor en los solidos a base de Fe_2O_3-TiO2-16, cuando se usaron distintos tipos de lámpara. La desactivación paulatina no es tan importante como con los catalizadores que contienen Fe_2O_3. La menor actividad en Fe_2O_3-TiO2-16 (Figura 7) puede deberse a que el Fe_2O_3 obstruye los centros activos del TiO2 y a que el Fe_2O_3 se desactiva en forma más rápida.



***Figuras 9 y 10**. Degradación fotocatalítica usando TiO2 $_{con}$ diferente tipo de emisión de luz (visible y ultravioleta) y degradación sono-fotocatalítica (U.S) sin luz y con luz ultravioleta.*

La Figura 10 muestra los resultados en donde la reacción catalítica se llevó a cabo en presencia de ultrasonido de alta frecuencia. En la reacción se utilizó el Fe_2O_3-TiO2-16, utilizando distintas frecuencias de ultrasonido 250, 500 y 1000 KHz. La mejor actividad se obtuvo en frecuencias de 500 KHz y la presencia de la lámpara con luz ultravioleta tuvo un efecto negativo en la actividad catalítica.

CONCLUSIONES

Los catalizadores Fe_2O_3-TiO2 se prepararon para obtener un contenido de 1% de hierro. Los sono-fotocatalizadores presentaron nanopartículas mesoporosos de TiO2 y se encontró la fase anatasa con una aceptable área específica. Los materiales mostraron excelentes propiedades sono-fotocatalíticas y la mejor actividad sono-fotocatalítica fue mediante el uso de ultrasonido de 500 KHz. La longitud de onda de la fuente de luz usada durante las reacciones no fue muy importante en la degradación del Orange II.

REFERENCIAS

Bauer S., Cléber S. & Schmuki P. (2006). TiO2 nanotubes Tailoring the geometry in H_3PO_4/HF electrolytes. *Electrom. Comm*., 8, 1321-1325.

May-Lozano M., Ramos-Reyes G.M., López-Medina R., Martínez-Delgadillo S. A., Flores-Moreno J., and Hernández-Pérez I., (2014). Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO2:Orange II Photodegradation, International *Journal of Photochemistr*y Volume, Article ID 721216, 8 pages.

IUPAC, "Manual of symbol and Terminology for Physicochemical Quantities and Units", (1972). Butterworth, Londres,

Pey Clemente J. (2014). Aplicación de procesos de oxidación avanzada (Fotocatalisis Solar) para tratamiento y reutilización de efluentes, *Tesis de Doctorado*. Universidad Politécnica de Valencia, Departamento de ingeniería textil y papelera.

Hidrotalcita Zn/Al dopada con vanadio como catalizador en la reacción de Hantzsch

Hernández Moreno Edgar Josafat[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Contreras Larios José Luis[2]
Negrón Silva Guillermo Enrique[1], González Olvera Rodrigo

[1]Departamento de Ciencias Básicas

[2]Departamento de Energía

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco
Avenida San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

dab@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 20 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizó un material tipo hidrotalcita Zn/Al dopado con vanadio por impregnación incipiente, el material fue caracterizado por DRX, FT-IR y SEM-EDS. Se obtuvo un material con estructura ordenada y típica de una hidrotalcita con un contenido de vanadio del 5.94% peso, que fue un catalizador eficiente en la síntesis de una dihidropiridina mediante la reacción de Hantzsch.

Palabras clave: hidrotalcita, vanadio, Hantzsch, catálisis.

ABSTRACT

A Zn/Al hydrotalcite type material was synthesized and doped with vanadium by incipient impregnation method, the material was characterized by XRD, FT-IR and SEM-EDS. An ordered material was obtained with the typical structure of a hydrotalcite containing 5.94% wt. of vanadium, which was an efficient catalyst in the synthesis of a dihydropyridine by a Hantzsch reaction.

Key words: hydrotalcite, vanadium, Hantzsch, catalysis.

INTRODUCCIÓN

Los hidróxidos doble laminares (layered double hydroxides, LDH) son arcillas aniónicas que se definen por su composición química, su espaciado basal y la secuencia de apilación. La fórmula siguiente describe su composición química:

$$[\mathbf{M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2}]^{\mathbf{x+}}(\mathbf{A^{n-}})_{\mathbf{n/x}} \cdot \mathbf{mH_2O}$$

Donde M es un catión metálico y A, un anión interlaminar. Las arcillas aniónicas tienen estructuras similares a la brucita: $Mg(OH)_2$, y cristalizan en una red tipo laminar debido a la presencia de cationes relativamente pequeños en la proximidad de iones OH^- muy polarizables y que no poseen simetría esférica. Cada Mg^{2+} está rodeado en coordinación octaédrica por seis iones OH^- y los diferentes octaedros comparten sus vértices, de manera que se forman capas extendidas pero limitadas en tamaño. En la figura 1 se representa una brucita, su disposición espacial y cómo a partir de ella se forman las láminas de una hidrotalcita (Cavani et al., 1991).

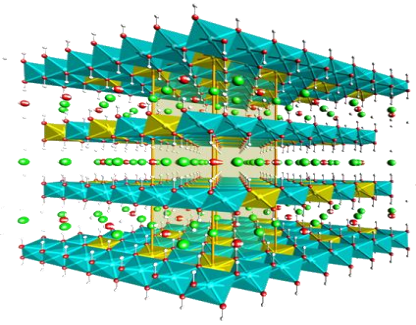


Figura 1. *Representación de una hidrotalcita.*

En los LDH, las capas se apilan una sobre la otra y se mantienen unidas por débiles interacciones entre los hidrógenos. Algunos iones de Mg^{2+} son sustituidos isomórficamente, según la Ley de Vegard, por cationes con carga mayor, pero con radio similar, las capas tipo brucita quedan cargadas positivamente y la neutralidad eléctrica se mantiene por aniones, acompañados de moléculas de agua, que se sitúan desordenados en el espacio interlaminar. Debido a su particular estructura, las arcillas aniónicas tienen buenas capacidades de intercambio de aniones. En el espacio interlaminar se pueden introducir una gran cantidad de metales en forma aniónica (cromatos, ferro o ferricianatos, etc.) o cationes que no son compatibles con los centros octaédricos de las capas tipo brucita (por ejemplo, Mo^{4+}o Ir^{4+}), lo que permite preparar materiales con propiedades inusuales. Las arcillas aniónicas presentan propiedades básicas pobres, sensiblemente menores que las de los óxidos mixtos obtenidos de la descomposición térmica. Se supone que el agua adsorbida inhibe el acceso a los centros básicos de la superficie; sin embargo, la fuerza y la naturaleza de los centros básicos de las arcillas aniónicas secas no han sido aclarados. Las propiedades básicas dependen fundamentalmente de su composición, por ejemplo, arcillas aniónicas constituidas por Zn/Al, Zn/Cr o Ni/Al son menos básicas que la arcilla Mg/Al (Basahel et al., 2014; Constantino et al., 2008).

El vanadio depositado en distintos soportes como óxidos puros, mixtos, tamices, zeolitas, arcillas entre otros, ha generado catalizadores útiles en reacciones de transformación química. Para la introducción de vanadio en las hidrotalcitas se emplean regularmente soluciones acuosas de sales de vanadio, los aniones entre las capas de la hidrotalcitas se intercambian con las especies de vanadio, y la nuclearidad de especies de vanadio intercambiados aumenta cuando el pH disminuye (Maddila et al., 2014).

En el presente trabajo, se sintetizaron materiales tipo hidrotalcitas dopadas con vanadio para ser empleados como catalizadores en la reacción de multicomponentes tipo Hantzsch (Zhu et al., 2014) para la síntesis de 1,4-dihidropiridinas (1,4-DHP), las cuales exhiben propiedades biológicas para el tratamiento de fallas del corazón como angina de pecho (MDPI pharmaceutics, n.d.).

METODOLOGÍA

Síntesis de HT-Zn/Al seca. En un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se preparó una solución (S1) con 0.1 moles (~ 29.74 g) de $Zn(NO_3)_2$•$6H_2O$ marca Baker, 0.05 moles (~18.76 g) de $Al(NO_3)_3$•$9H_2O$ (Sigma-Aldrich) y 45 ml de agua desionizada. Por otro lado, en un recipiente de teflón de 250 ml, provisto de tapa roscada del mismo material, se preparó una solución (S2) con 0.35 moles (~14 g) de NaOH (Meyer) y 0.09 moles (~9.54 g) de Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich) en 70 ml de agua desionizada. La solución S2 se colocó en agitación y a esta se le agregó la solución S1, gota a gota a temperatura ambiente, al término de la adición se tapó el recipiente y se continuó la agitación tres horas más, posteriormente el recipiente se colocó en baño maría a 60 °C y con agitación vigorosa durante 24 horas para su envejecimiento. Se obtuvo un gel blanco espeso, con pH=14. Se realizaron lavados con agua desionizada hasta reducir el pH a 9, el gel fue filtrado y secado a 110 °C durante 24 horas. El producto sólido seco (HT) se trituró en un mortero de ágata para obtener un polvo fino que se introdujo en la estufa un día más para terminar su secado.

Calcinación de los materiales HT-Zn/Al. Para el calcinado de los catalizadores HT-Zn/Al se utilizó una mufla tubular marca Thermolyne, modelo 21100. Se colocaron 4 g de HT en un tubo de cuarzo dentro de la mufla tubular, con flujo de gas nitrógeno grado cromatográfico y se programó una rampa de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 540 °C, que se mantuvo constante durante 6 horas, se detuvo el calentamiento y se mantuvo el flujo de nitrógeno mientras la temperatura disminuyó hasta la temperatura ambiente. El producto calcinado (HTC) se recolectó en un vial tapado para ser almacenado en un lugar seco.

Rehidratación de los productos HT calcinados. Para la rehidratación de los productos calcinados de HT-Zn/Al se prepararon 300 ml de una solución 0.02 M de Na_2CO_3 en un matraz Erlenmeyer de 500 mL. a la solución fueron agregados 3 g de HTC y se colocó en agitación vigorosa durante 5 h, a temperatura y presión ambiente. La hidrotalcita rehidratada (HTR) se separó por centrifugación, se lavó con agua desionizada y se secó a 90 °C durante 24 horas.

Impregnación/rehidratación de los productos HT calcinados. Para la impregnación de los materiales de HT-Zn/Al se prepararon 25 ml de una solución de VCl_3 0.05 M, se colocaron 2 g de HTC sobre un vidrio de reloj y con ayuda de una jeringa de 3 ml se agregaron gotas de la solución de VCl_3, procurando empapar todo el material sin exceso de solución (mojado incipiente). El material impregnado se secó en una estufa a 90 °C, se repitió el procedimiento hasta agotar 12 ml de solución de VCl_3. El material impregnado (HTI) permaneció en secado a 90 °C durante 24 horas para obtener un producto completamente seco.

La caracterización de los materiales se llevó a cabo con los equipos: Difractómetro de rayos X Philips X´Pert Cu Kα, 2θ= 5-80, espectrómetro de infrarrojo Alpha FT-IR 2010 ATR 400-400 cm^{-1}, microscopio electrónico de barrido SUPRA 55 PV sobre cinta de carbono, detector de electrones secundarios, analizador de área BELJAPAN BELSORP-MAX, las muestras se prepararon a150 ºC por 24 h y el análisis se realizó con baño de nitrógeno líquido.

Reacción de evaluación catalítica. El proceso general de síntesis de 1,4-DHP por el método convencional (síntesis directa) consistió en lo siguiente: en un vial de vidrio pyrex de 10 ml, provisto de tapón roscado se colocaron en el siguiente orden; 2 mmol (~212 mg) de benzaldehído ≥99.5 %, 4 mmol (~520.5 mg) de acetoacetato de etilo ≥99 %, 2 mmol (~218.6 mg) de hidróxido de amonio en solución 28-30% (todos los reactivos de la marca Sigma-Aldrich) y 40 mg de catalizador (HT, HTC, HTR o HTI). El vial se mantuvo tapado y bajo agitación hasta el término de la reacción, a temperatura ambiente y sin disolvente durante 16 horas. Al final de la reacción, se agregó una pequeña cantidad de acetato de etilo, para disolver el producto formado. El catalizador se separó de la mezcla de reacción por medio de centrifugación y filtración a vacío. El producto de reacción se filtró con sulfato de sodio anhidro para remover las trazas de agua formada y se concentró con ayuda de un rotavapor. El producto final se purificó mediante cromatografía en capa gruesa con una mezcla de diclorometano: etanol (95:5). El producto cristaliza a temperatura ambiente formando cristales de color amarillo. La identificación del producto de reacción se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 Serie II Plus con detector FID/TCD GC 6890N Agilent Technologies columna 19091J-413 325°C Max. HP-5 5% "PhenylMethylSiloxane" 30 m x 320 µm x 0.25 µm nominal. El espectro de RMN ^{1}H se realizó con un Bruker Ascend-400 (400MHz), se utilizó TMS como referencia interna y los desplazamientos químicos se reportan en ppm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los difractogramas de la figura 2 se observa que el difractograma de la (HT-Zn/Al) coincide con el de un hidroxicarbonato hidratado de Zn y Al romboédrico de acuerdo a lo reportado en la literatura (Ref. Code 00-048-1026), en el material HTI-Zn/Al se observa una mezcla de la fase hidrotalcita y el ZnO, lo cual indica que al impregnar con la solución de VCl_3 se obtuvo una recuperación parcial de la fase hidrotalcita, se observan los planos (0 0 3) y (0 0 6) con baja intensidad, sin embargo, en el difractograma del material HTR-Zn/Al se observa una reestructuración total propia del efecto memoria de estos materiales. Los detalles de los picos de difracción y distancias interplanares de las HT, HTI, HTR y HTC se incluyen en las tablas 1 y 2.

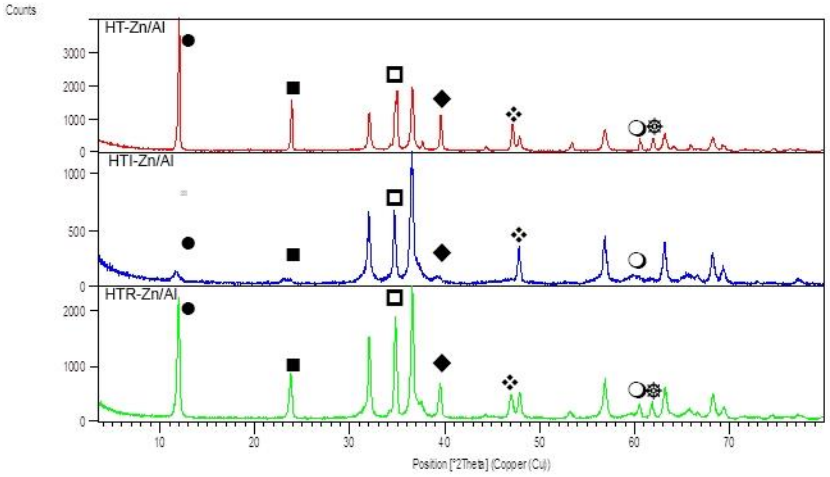


Figura 2. *Difractogramas de las hidrotalcitas seca (HT-Zn/Al), impregnada con vanadio (HTI-Zn/Al) y rehidratada (HTR-Zn/Al)*

Tabla 1. *Posiciones y distancias interplanares de los compuestos tipo hidrotalcita Zn/Al*

	No.	h	k	l	HT-Zn/Al d[Å]	HT-Zn/Al Pos [°2Th.]	HTI-Zn/Al d[Å]	HTI-Zn/Al Pos [°2Th.]	HTR-Zn/Al d[Å]	HTR-Zn/Al Pos [°2Th.]
●	1	0	0	3	7.3483	12.0445	7.6551	11.5600	7.3813	11.9904
■	2	0	0	6	3.7258	23.8839	3.7480	23.7400	3.7440	23.7660
	3	1	0	1	2.7881	32.1041	2.7952	32.0200	2.7889	32.0950
□	4	0	1	2	2.5664	34.9628	2.5826	34.7360	2.5761	34.8263
	5	1	0	4	2.4570	36.5727	2.4600	36.5271	2.4563	36.5838
◆	6	0	1	5	2.2753	39.6115	2.2842	39.4504	2.2807	39.5138
✣	8	0	1	8	1.9267	47.1744	1.9024	47.8135	1.9325	47.0230
	9	1	0	10	1.7158	53.4003			1.7194	53.2800
	10	0	1	11	1.6185	56.8912	1.6198	56.8434	1.6183	56 8999
❍	11	1	1	0	1.5287	60.5712	1.5429	59.9578	1.5308	60 4803
❁	12	1	1	3	1.4982	61.9385			1.5009	61.8151
	13	1	0	13	1.4714	63.1934	1.4719	63.1705	1.4712	63.2045
	14	1	1	6	1.4171	65.9180	1.4267	65.4162	1.4174	65.9000

El difractograma de la hidrotalcita Zn/Al calcinada corresponde al óxido de zinc hexagonal (Ref. code 01-079-2205).

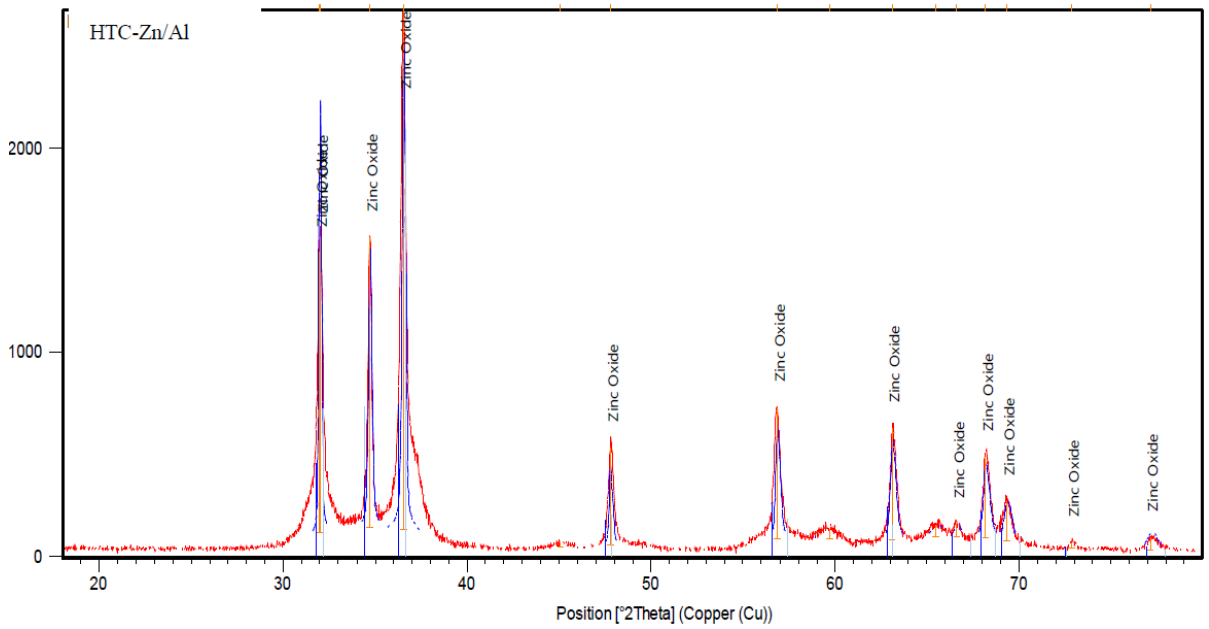


Figura 3. *Difractograma de la hidrotalcita calcinada (HTC-Zn/Al)*

Tabla 2. *Posiciones y distancias interplanares de la hidrotalcita Zn/Al calcinada*

			HTC-Zn/Al	
h	k	l	d[Å]	Pos [°2Th.]
1	0	0	31.9691	2.7972
			32.0474	2.7929
0	0	2	34.7109	2.5845
1	0	1	36.5327	2.4596
			45.0669	2.0117
1	0	2	47.7923	1.9032
1	1	0	56.8666	1.6192
			59.7110	1.5486
			63.1181	1.4730
			65.4799	1.4255
2	0	0	66.6233	1.4038
1	1	2	68.1875	1.3753
2	0	1	69.3529	1.3550
0	0	4	72.8460	1.2984
2	0	2	77.1728	1.2351

En los espectros de infrarrojo de las hidrotalcitas seca, impregnada y rehidratada se observa la banda en 3450 cm^{-1} que corresponde a los OH^-, la banda en 1365 cm^{-1} característica de los carbonatos interlaminares así como, otras bandas en el intervalo de 800-400 cm^{-1} región en la cual se presentan vibraciones de estiramiento y flexión entre Zn-O-Al, estas últimas son las únicas que exhibe la hidrotalcita calcinada pues carece de grupos hidroxilos y carbonatos después del proceso de calcinación en atmósfera inerte.

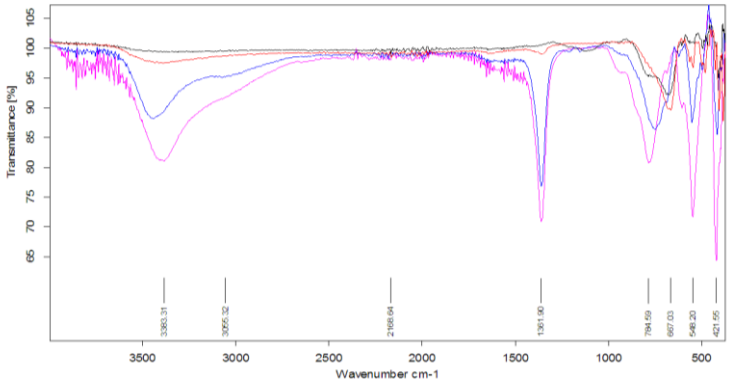


Figura 4. *Espectros de IR de las hidrotalcita HT-Zn/Al seca (fucsia), Calcinada (negra), impregnada (roja), y rehidratada (azul)*

Se utilizó fisisorción de nitrógeno para estudiar las propiedades texturales de las hidrotalcitas seca e impregnada. Ambas isotermas son del tipo IV de la clasificación de la IUPAC, la hidrotalcita seca presenta un lazo de histéresis del tipo H3 que es típico para materiales laminares y la impregnada del tipo H2 que corresponde a materiales con una amplia distribución de tamaño de poros, lo cual se debe a la incorporación del vanadio en el material.

Tabla 3. *Propiedades texturales de las hidrotalcitas Zn/Al seca HT e impregnada HTI*

Propiedades texturales	HT-Zn/Al	HTI-Zn/Al
Área BET [m^2/g]	44.238	8.447
Volumen total de poro (p/p_0=0.990) [cm^3/g]	0.8192	0.0528
Diámetro promedio de poro [nm]	74.072	25.044

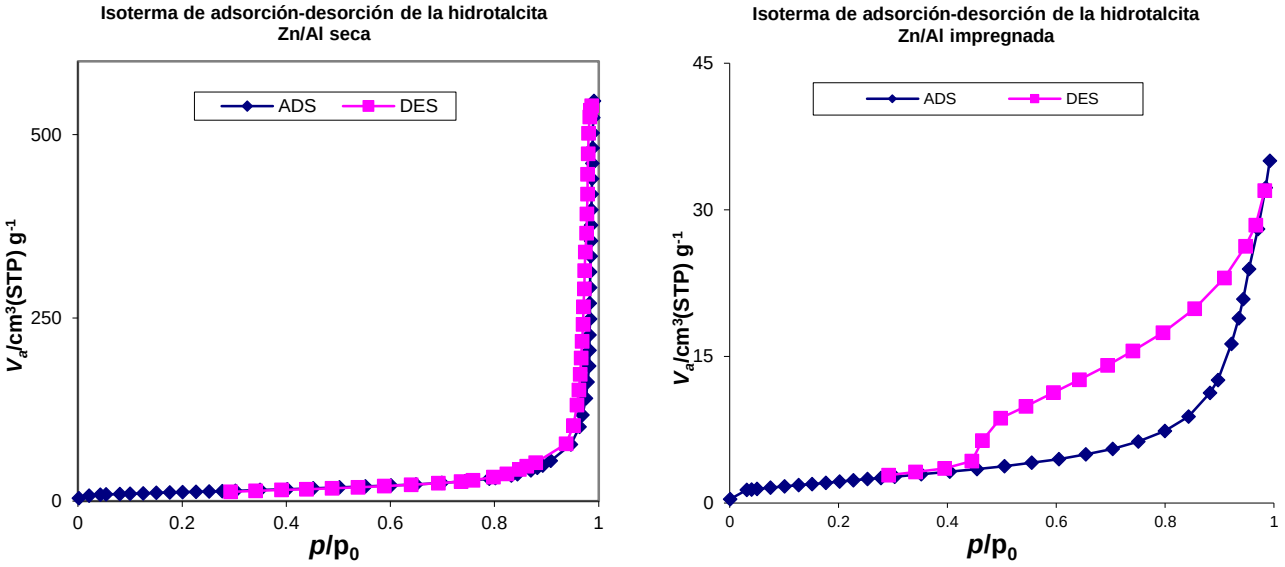


Figura 5. *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las hidrotalcitas Zn/Al*

Por microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva de rayos X se observaron las muestras de las hidrotalcitas y se realizó un análisis semi-cuantitativo elemental.

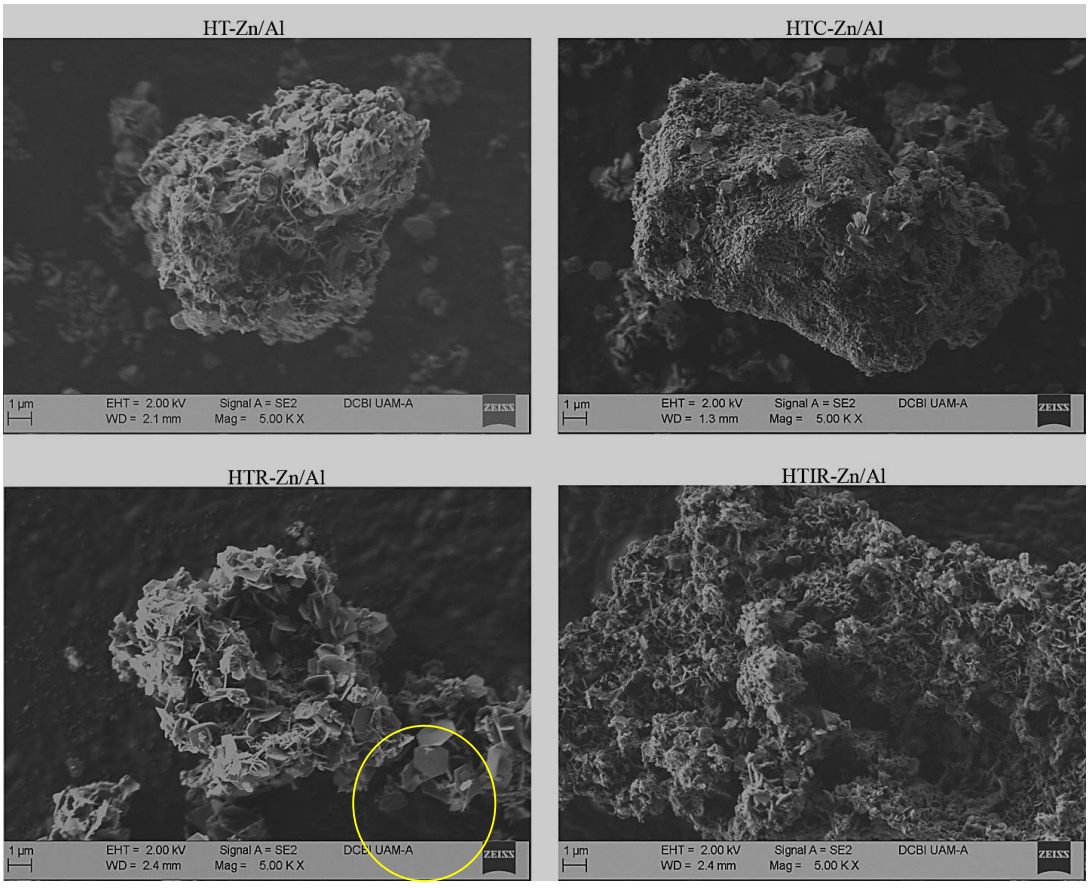


Figura 6. *Micrografías a 5 KX de las hidrotalcitas Zn/Al*

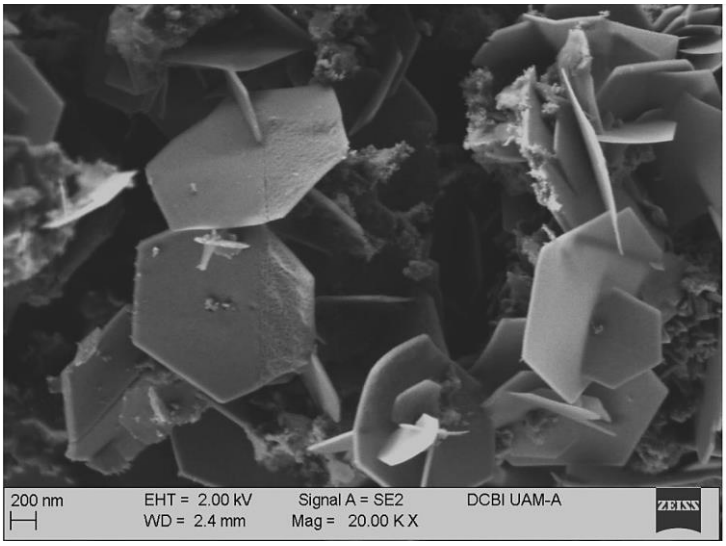


Figura 7. *Micrografía a 20 KX de la hidrotalcita HTR-Zn/Al.*

En las figuras 6 y 7 se aprecia que predominan las estructuras laminares, con excepción de la hidrotalcita calcinada en la que se observan las láminas colapsadas. Cuando se rehidrata la hidrotalcita se nota un incremento del tamaño de los cristales hexagonales bien definidos por el tratamiento de la hidrotalcita calcinada con la solución de carbonato. En la figura 7 se muestran dichas estructuras a mayores aumentos.

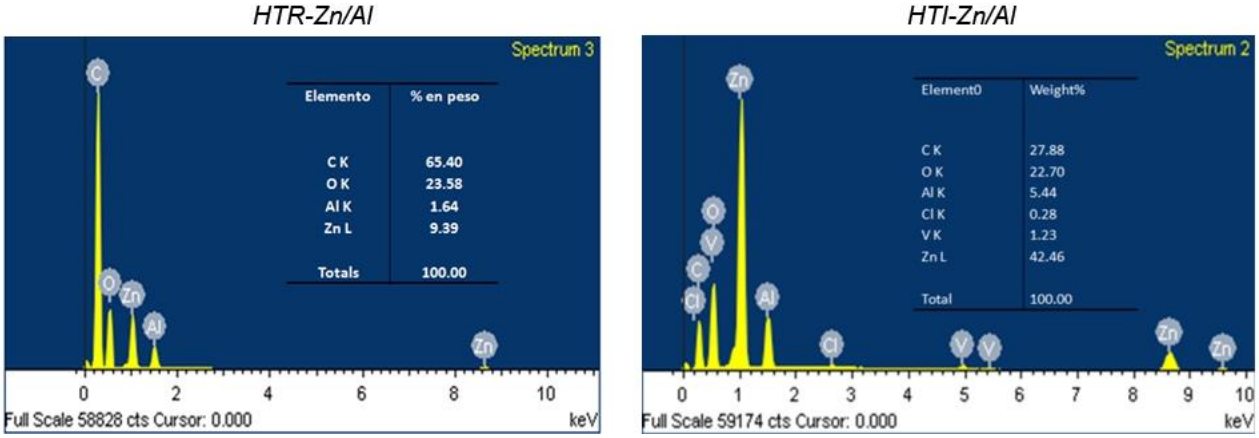
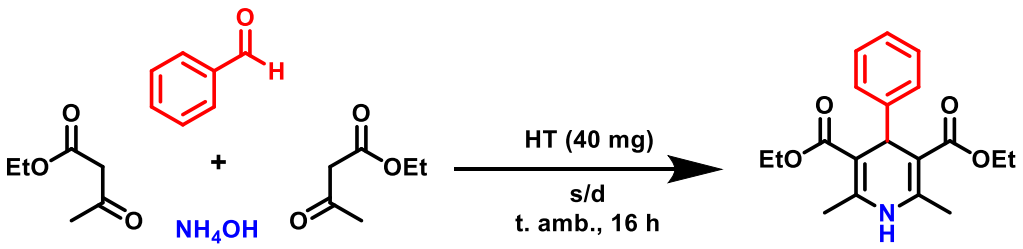


Figura 8. *Espectros de emisión por EDS de la hidrotalcita rehidratada HTR-Zn/Al e impregnada HTI-Zn/Al*

Los espectros de emisión de la hidrotalcita Zn/Al rehidratada muestran la presencia de los elementos constituyentes incluyendo el carbono del proceso de rehidratación, en el espectro de la muestra impregnada se observa además, la presencia del vanadio y del cloro de la sal con la que se realizó la impregnación.

Después de caracterizar los materiales, se realizaron las pruebas de la evaluación catalítica usando como modelo la reacción de Hantzsch de acuerdo al esquema de la figura 9.



2,6-dimetil-4-fenil-1,4-dihidropiridina-3,5-dicarboxilato de dietilo

Figura 9. *Esquema de reacción de evaluación catalítica de las hidrotalcitas Zn/Al*

Los rendimientos de las reacciones de la tabla 4 revelan que la hidrotalcita Zn/Al impregnada con vanadio resulta más activa que las hidrotalcitas seca, calcinada y rehidratada.

Tabla 4.*Resultados de la evaluación catalítica*

Catalizador	Rendimiento (%)
---	58
HT-Zn/Al	66
HTC-Zn/Al	62
HTR-Zn/Al	72
HTI-Zn/Al	**73**

En la figura 10 se presenta el espectro de masas de la 1,4-DHP sintetizada por la reacción de Hantzsch, en donde se pueden observar los iones moleculares $[M+1]^+$= 330, $[M+29]^+$= 358 y $[M+41]^+$= 370, y el pico base $[M-45]^+$= $[M-O=CH_2-CH_3]^+$= 284 y $[M-77]^+$= 252. La figura 11 se muestra el espectro de RMN ^1H para el producto de Hantzsch totalmente asignado.

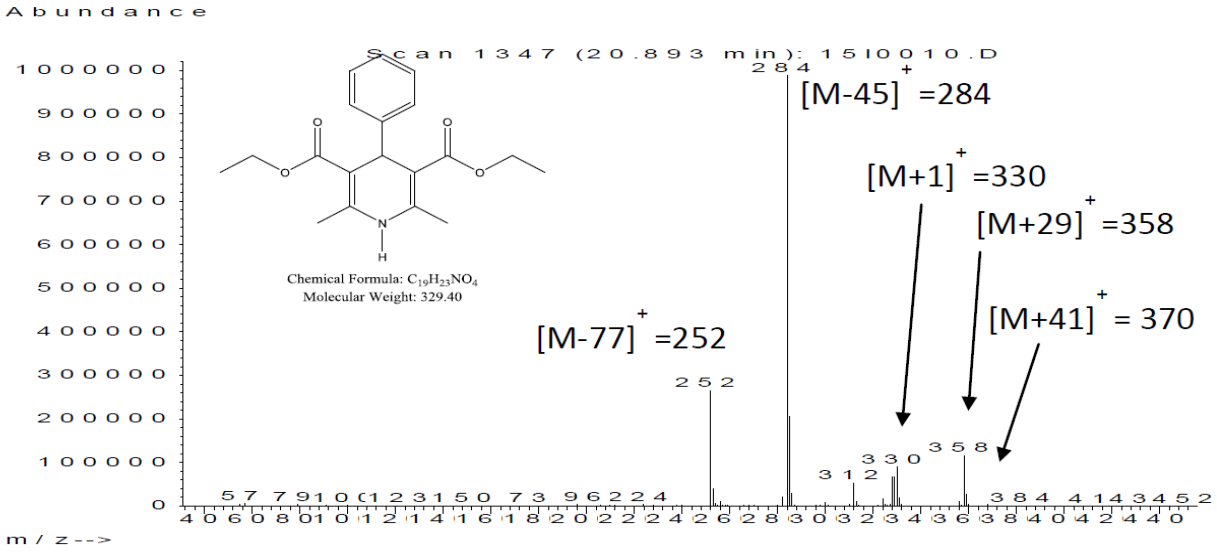


Figura 10. *Espectro de masas del producto de Hantzsch*

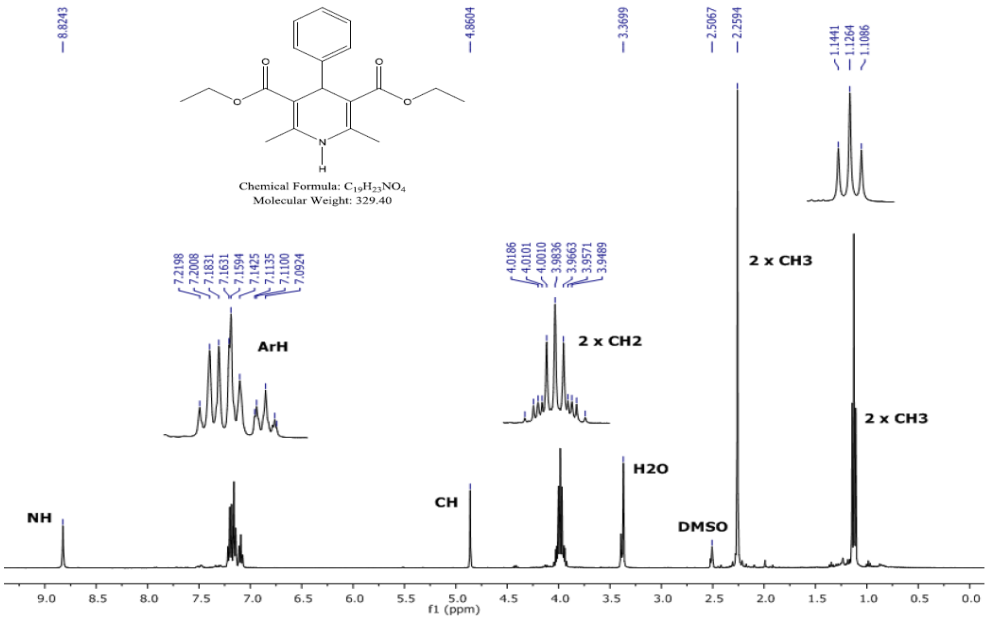


Figura 11. *Espectro RMN ^{1}H del producto de Hantzsch*

CONCLUSIONES

Las técnicas de síntesis empleadas en la obtención de materiales tipo HT-Zn/Al fueron efectivas, pues se obtuvieron materiales con estructura y composición acorde a lo esperado, sabiendo que en la literatura se ha reportado que las especies de vanadio en las HT se observó una rehidratación parcial cuando se impregnó la hidrotalcita calcinada con la solución de la sal de vanadio. Todos los catalizadores probados lograron un mayor rendimiento hacia la 1,4-DHP deseada, destacando aquel

que contenía vanadio en su composición. La presencia de vanadio en la hidrotalcita Zn/Al, mejoró la actividad catalítica del material tal como se planteó inicialmente. Se sintetizó el producto de Hantzsch cumpliendo con los principios de la Química Verde, pues se usaron condiciones libres de disolvente y temperatura ambiente. La pureza y caracterización del producto orgánico obtenido fue ampliamente demostrada por cromatografía de gases con detector de masas y por resonancia magnética nuclear.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido, Dra. Elizabeth Rojas García por los análisis de fisisorción de nitrógeno, al Laboratorio de Química de Materiales, Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales y al Laboratorio de Procesos Catalíticos, UAM-A. Al financiamiento proveniente de los proyecto CONACyT 181448 y Divisional CB010-13.

REFERENCIAS

Basahel, S.N. et al. (2014). Nanostructured Mg-Al hydrotalcite as catalyst for fine chemical synthesis. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 14(2): 1931-46.

Cavani, F., Trifirò, F. & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type aninic clays: Preparation, properties and applications. Catalysis Today, 11: 173-302.

Constantino, H., Ambrogi, V., Morena, N. & Perioli, L. (2008). Hydrotalcite-like compounds: Versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. Microporous and Mesoporous Materials, 107: 149-60.

Maddila, S., Dasireddy, V.D.B.C., Pagadala, R. & Sreekantha B., J. (2014). Zn-VCO3 hydrotalcite: a highly efficient and reusable heterogeneous catalyst for the Hantzsch dihydropyridine reaction. Catalysis, 45: 148-52.

MDPI pharmaceutics, n.d. MDPI open access. [Online] Available at: http://www.mdpi.com/pharmaceutics/pharmaceutics-06-00298/article_deploy/html/images/pharmaceutics-06-00298-g001.png [Accessed 5 Noviembre 2014].

Zhu, J., Wang, Q. & Wang, M. (2014). Multicomponent reactions in organic synthesis. 1st ed. Weinheim: John Wiley & Sons.

Hidrotalcitas Cu/Al como catalizadores en la reacción de Huisgen

Hernández Moreno Edgar Josafat[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1], González Olvera Rodrigo[1], Urquiza Castro Claudia Ivette[2], Lomas Romero Leticia[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química. San Rafael Atlixco, No.186. Col. Vicentina, México, D.F., México. CP 09340.

gns@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizaron materiales tipo hidrotalcita Cu/Al utilizando el método de coprecipitación, los materiales fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), Espectroscopía infrarroja (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido/espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (SEM-EDS). Se obtuvieron materiales con estructura ordenada y típica de hidrotalcitas Cu/Al, que probaron ser catalizadores eficientes en la síntesis del 1,2,3-triazol.

Palabras clave: hidrotalcita, Cobre, aluminio, catálisis, coprecipitación.

ABSTRACT

Cu/Al hydrotalcite type materials were synthesized using the coprecipitation method, the materials were characterized by X-Ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectrometry (FT-IR) and Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS). Ordered materials were obtained with the typical structure of Cu/Al, which show an eficient catalyst in the synthesis of the 1,2,3-triazole.

Key words: hydrotalcite, cuprum, aluminum, catalysis, coprecipitation.

INTRODUCCIÓN

Los materiales tipo hidrotalcita (HT) son una clase de compuestos conocidos como dobles hidróxidos laminares (LDHs), que consisten en estructuras tipo brucita cargadas positivamente las cuales contienen aniones en la región interlaminar. Estos materiales están representados por la fórmula general: $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$, donde 0<x<0.33, M es un catión metálico y A, un anión interlaminar.

Según la literatura, varios compuestos tipo hidrotalcita se ha preparado sobre todo por el método descrito por Lwin (Lwin et al., 2001) mediante la precipitación secuencial de nitratos metálicos usando NaOH-Na_2CO_3 o la mezcla Na_2HCO_3-Na_2CO_3. Según Lwin, las hidrotalcites Cu-Al-CO_3 sólo podrían sintetizarse usando las soluciones acuosas de bicarbonato, porque, con valores altos de pH, el Cobre precipita como el hidroxi carbonato de Cobre (malaquita). Además, es sabido que las hidrotalcitas Cu-Al-CO_3 siempre aparecen mezcladas con la fase malaquita. Hay una amplia gama de técnicas de preparación de hidrotalcitas Cu/Al y se han utilizado en la oxidación de metilpentano (Valente et al., 2010) y la producción de hidrógeno por la oxidación parcial de metanol (Velu et al., 1999).

Los 1,2,3-triazoles han sido el sujeto de investigación desde hace tiempo, principalmente debido a su utilidad en la química sintética orgánica y también a sus propiedades biológicas, pues forman parte de los compuestos con actividad de antibacteriana y como agentes de antituberculosis, compuestos de anticáncer, agentes antivirales, compuestos analgésicos, o fungicidas (Negrón Silva et al., 2013). En la literatura se ha hecho uso de hidrotalcitas Cu/Al en la síntesis de 1,2,3-triazoles, mediante la reacción de Huisgen la cual puede ser catalizada por un material solido que contenga Cu en estado de oxidación II en ausencia de agentes reductores (Prasad et al., 2012).

En este trabajo se describe la síntesis de hidrotalcitas Cu/Al por la técnica de coprecipitación, su caracterización por difracción de rayos X, espectroscopía de infrarrojo y microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de energía dispersiva. Además, se probaron las hidrotalcitas Cu/Al seca, calcinada y reconstituida en la síntesis del 1,2.3-triazol.

METODOLOGÍA

Síntesis de HT-Zn/Al seca. con base en (Lwin et al., 2001) se preparó una mezcla de 17.0525 g de $Cu(NO_3)_2$•$3H_2O$ y 32.9476 g de $Al(NO_3)_3$•$9H_2O$ en 500 ml de H_2O desionizada, que fue añadida a una solución de 450 ml 0.5 M de Na_2CO_3 que se mantuvo bajo agitación vigorosa y a una temperatura constante de 40°C, la agitación se mantuvo durante 15 min después de la adición, el precipitado fue lavado posteriormente con agua desionizada hasta obtener un pH de 9, filtrado y secado durante 24 h a 90°C, obteniendo el catalizador HTCS.

Calcinación de los materiales HT-Zn/Al. Para obtener la hidrotalcita Cu/Al calcinada (HTCC) se calcinaron 2 g de HT Cu/Al a 540°C con flujo de nitrógeno durante 6 h y una rampa de ascenso de 10°C/min.

Rehidratación de los productos HT calcinados. Siguiendo el método de (Das & Amrendra, 2004), a 100 ml de una solución .02 M de Na_2CO_3 se agregó 1 g de HTCS, la mezcla se agitó durante 5h a presión y temperatura ambiente, al término de la agitación, el sólido fue separado por centrifugación y lavado con agua desionizada para remover el sodio, posteriormente fue secado durante 24 h a 90°C obteniendo el catalizador de hidrotalcita Cu/Al rehidratado (HTCR).

Reacción de evaluación catalítica. La reacción se llevó a cabo utilizando fenilacetileno (1 mmol), cloruro de bencilo (1.2mmol), 2ml de solución etanol-agua (3:1) y 10 mg de catalizador (hidrotalcita Cu/Al seca, calcinada o rehidratada), en un reactor de microondas a 80°C y 20-25W por 10 minutos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el difractograma de la hidrotalcita seca mostrado en la figura 1 se observa como es esperado, la mezcla de las fases malaquita y de la fase hidrotalcita de Cu/Al. Después de la calcinación se obtuvo la tenorita (óxido de Cobre monoclínico) (figura 2) y en el difractograma de la hidrotalcita rehidratada (figura 3) se observó que prevalece la fase tenorita y solo se aprecian algunos picos de difracción del correspondientes a la hidrotalcita Cu/Al, lo cual es indicativo de que no se logró por completo la reestructuración del material.

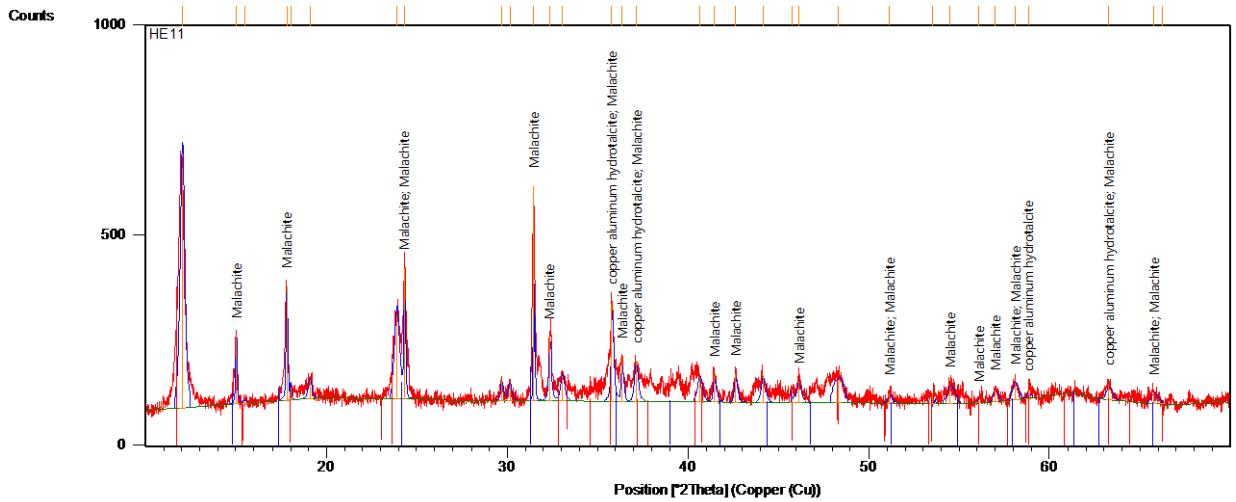


Figura 1. *Difractograma de la hidrotalcita seca (HTCS).*

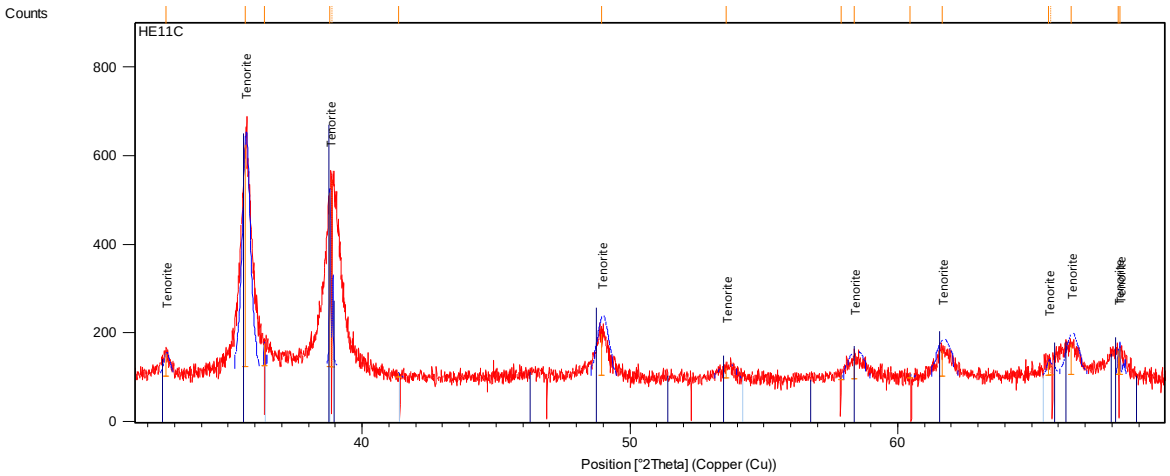


Figura 2. *Difractograma de la hidrotalcita calcinada (HTCC).*

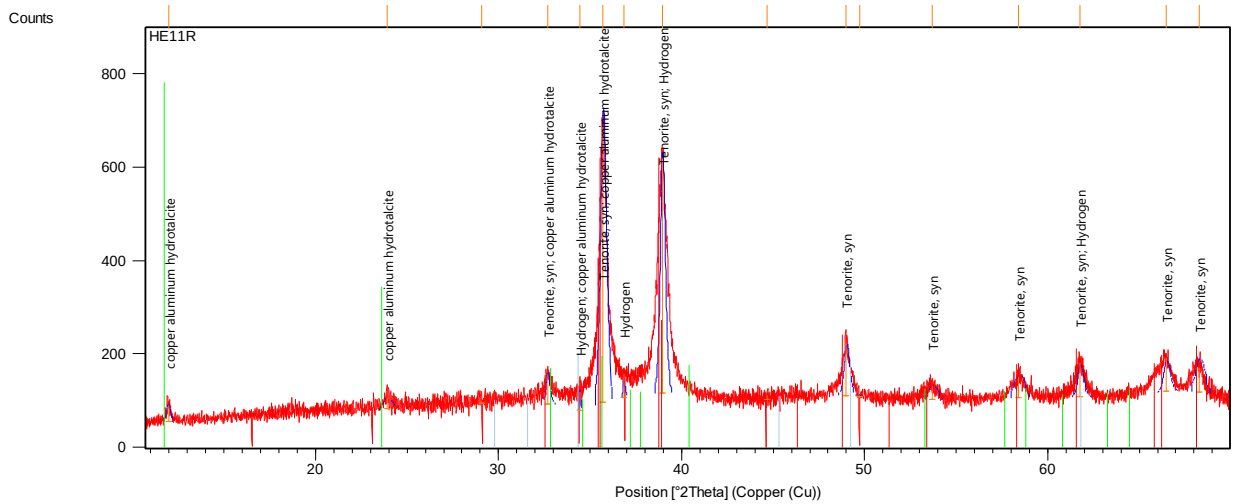


Figura 3. *Difractograma de la hidrotalcita rehidratada (HTCR).*

Los espectros de infrarrojo de las hidrotalcitas denominadas seca y rehidratada presentan una banda entre 300 y 3500 cm^{-1} típica de los modos de vibración de estiramiento de los grupos hidroxilos del agua de la región interlaminar, dicha banda no está presente en el material calcinado, además en los espectros de las tres hidrotalcitas se observan las bandas entre 1300-1500 cm^{-1} relacionadas con los grupos nitratos de las cuales precursoras, una banda cercana a los 1100 cm^{-1} que se atribuye a las vibraciones de doblamiento de los enlaces Al-O así como las bandas por abajo de 700 - 1000 cm^{-1} de los estiramientos M-OH o las vibraciones M-OH-M.

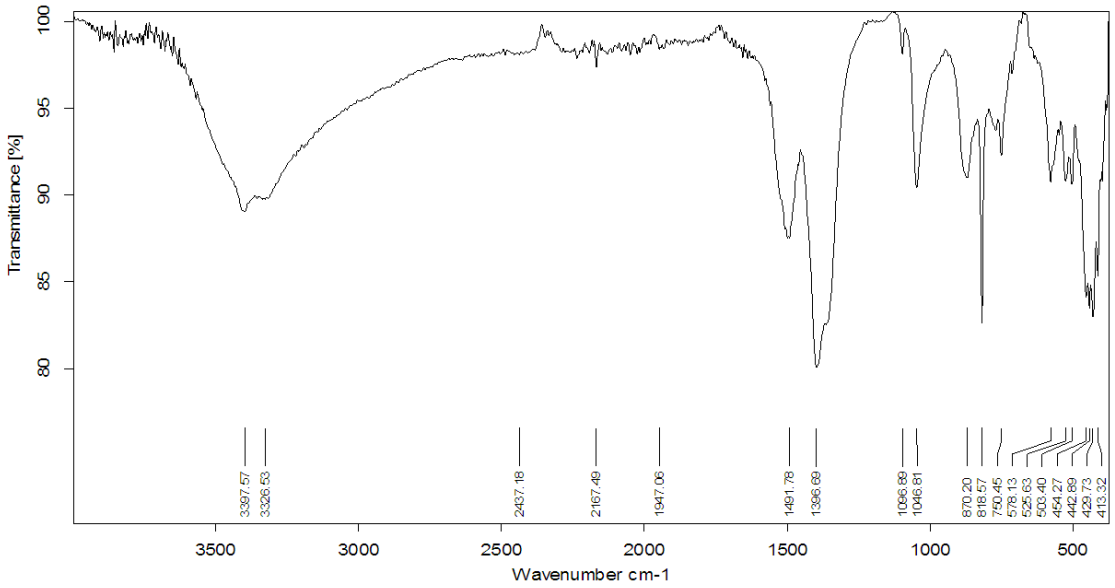


Figura 4. *Espectro IR (HTCS).*

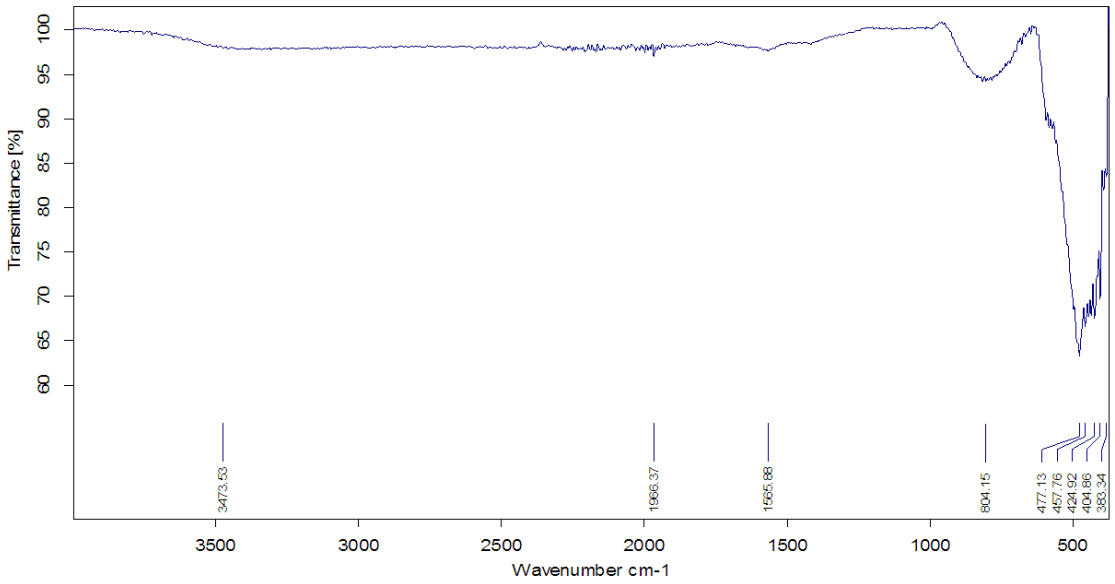


Figura 5. *Espectro IR (HTCC).*

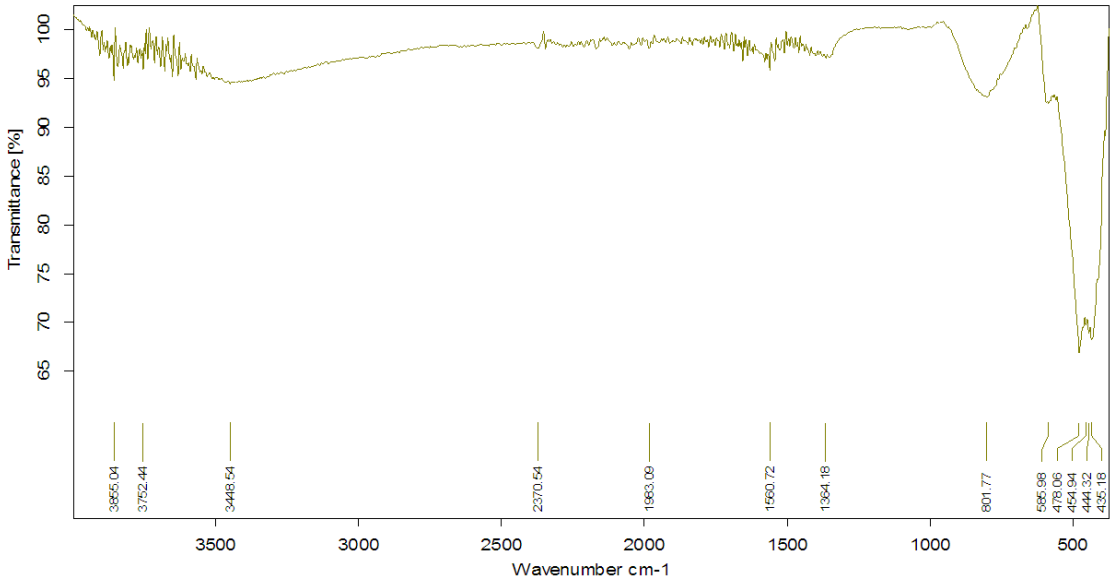


Figura 6. *Espectro IR (HTCR).*

En las micrografías se observan estructuras típicas de estos compuestos prevaleciendo los racimos de cristales tipo hexagonales en definidos (figura 7), dichas estructuras se ven disminuidas una vez que se calcina el sólido y cuando se realizó el tratamiento para la rehidratación se reconstituyen parcialmente pero, con textura porosa (figuras 8 y 9).

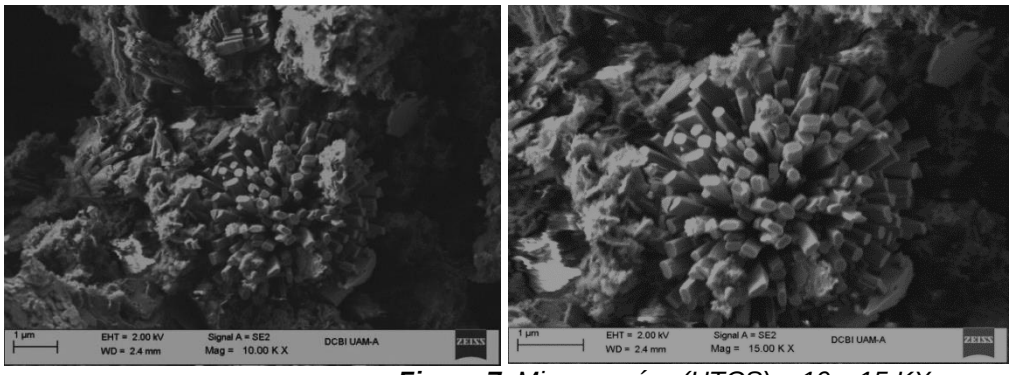


Figura 7. *Microscopías (HTCS) a 10 y 15 KX.*

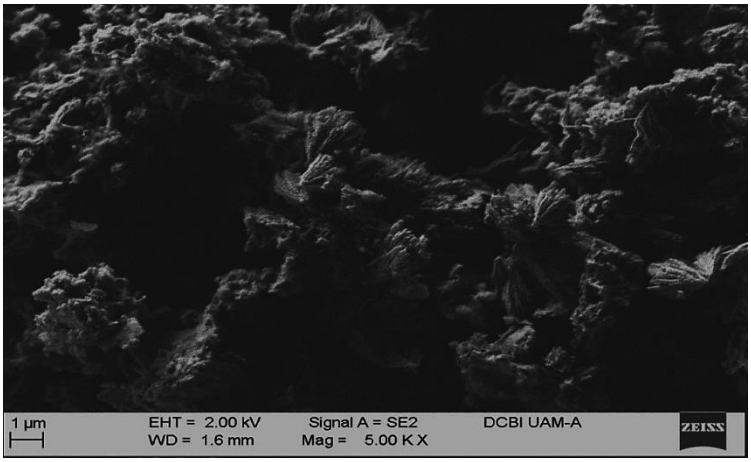


Figura 8. *Microscopía (HTCC) a 5 KX.*

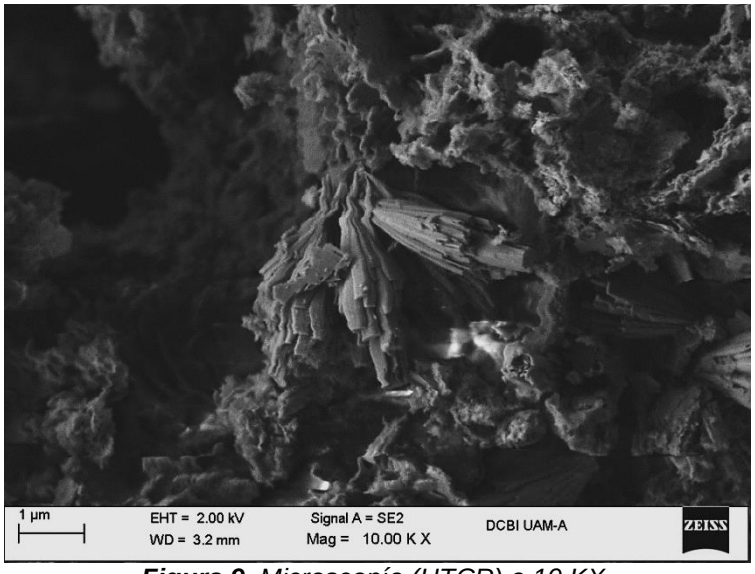


Figura 9. *Microscopía (HTCR) a 10 KX.*

En los espectros de emisión de las tres muestras se observa la presencia del Cu, del Al y del O, así como del C procedente de la cinta con la que se fijó la muestra para hacer la observación (figuras 10, 11 y 12).

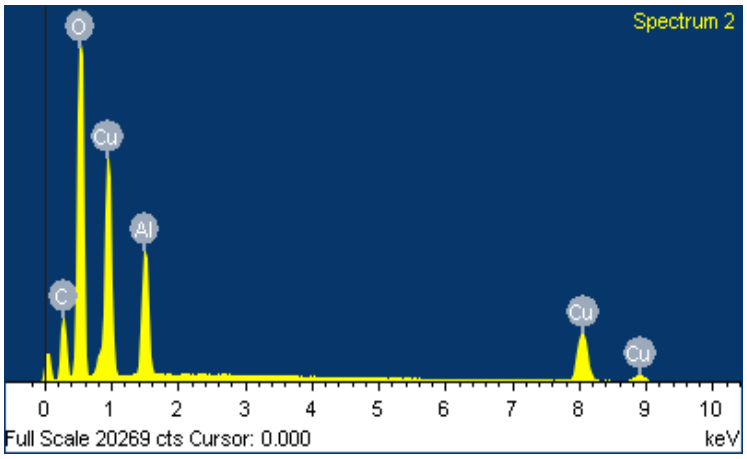


Figura 10. *Espectro de emisión (HTCS).*

Tabla 1. *Composición química del material HTCS.*

Element	Weight %	Atomic %
C K	18.40	31.18
O K	41.40	52.66
Al K	7.55	5.70
Cu L	32.65	10.46
Totals	100.00	

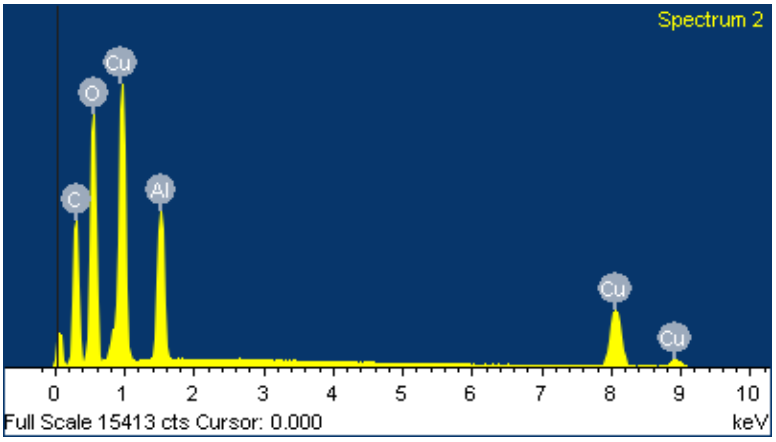


Figura 11. *Espectro de emisión (HTCC).*

Tabla 2. *Composición química del material HTCC.*

Element	Weight %	Atomic %
C K	31.85	50.18
O K	30.16	35.67
Al K	7.03	4.93
Cu L	30.95	9.22
Totals	100.00	

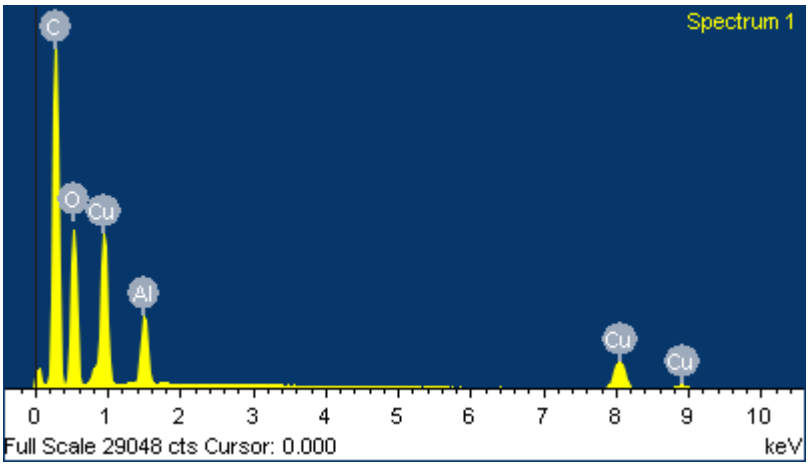


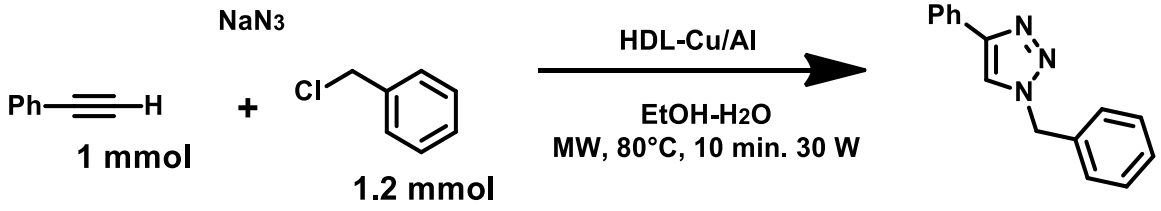
Figura 12. *Espectro de emisión (HTCR).*

Tabla 3. *Composición química del material HTCR.*

Element	Weight %	Atomic %
C K	52.76	68.51
O K	25.94	25.29
Al K	2.91	1.68
Cu L	18.39	4.51
Totals	100.00	

Los resultados de la evaluación catalítica revelaron que en la hidrotalcita que se sometió al tratamiento con la solución acuosa de carbonato de sodio resultó mejor catalizador para la obtención del 1,2,3-triazol en un 90% de rendimiento aislado, lo anterior se atribuiría a la sinergia entre la cantidad de Cu II que contiene y a los sitios básicos que presenta después del tratamiento con la solución acuosa de carbonato de sodio, este resultado supera al obtenido con la hidrotalcita calcinada que es la que presenta mayor contenido de Cobre.

Tabla 4. *Resultados de la evaluación catalítica de los materiales de HT*



Ensayo	Material	Agente reductor	Rendimiento (%)
1	HTCS	Ascorbato de sodio (10 mg)	44
2	HTCC	Ascorbato de sodio (10 mg)	86
3	HTCR	Ascorbato de sodio (10 mg)	90

CONCLUSIONES

Por la técnica de precipitación se obtuvieron materiales tipo hidrotalcita Cu/Al la seca corresponde a lo reportado en la literatura, al igual que la calcinada con respecto al proceso de rehidratación empleado no se logró reestructuración total del material sin embargo, resultó el catalizador más eficiente.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido, al Laboratorio de Química de Materiales, Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales y al Laboratorio de Procesos Catalíticos, UAM-A. Al financiamiento proveniente de los proyecto CONACyT 181448 y Divisional CB010-13.

REFERENCIAS

Das, N. & Amrendra, S., (2004). Synthesis, characterisation and rehydration behaviour of titanium(IV) containing hydrotalcite like compounds. *Microporous and mesoporous materials*, 72(1-3) : 219-25.

Lwin, Y. et al., (2001). Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides. *Materials Research Bulletin*, 36(1-2): 193-98.

Negrón Silva, G.E. et al., (2013). Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Uracil and Thymine with Potential Inhibitory Activity against Acidic. *Molecules*, 18(4): 4613-27.

Prasad, A.N. et al., (2012). One pot ‘click’ reaction: CuII−hydrotalcite catalyzed tandem synthesis of β−hydroxy triazoles via regioselective opening of epoxide followed by [3+2] cycloaddition. *Catalysis Science & Technology*, 2, p.1264.

Valente, J.S. et al., (2010). Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts. *Catalysis Today*, 150(3-4): 340-45.

Velu, S., Suzuki, K. & Osaki, T., (1999). Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol. *Catalysis Letters*, 62(2-4): 159-67.

Complejos de cobre con líquidos iónicos insertados en MCM-41 como catalizadores en una reacción click

Cortés Gerardo Marcos Orlando[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], González Olvera Rodrigo[1], Lomas Romero Leticia[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200

[2]Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química
San Rafael Atlixco, No.186. Col. Vicentina, México, D.F., México. CP 09340

gns@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los materiales híbridos ofrecen nuevas líneas de investigación de acuerdo a las propiedades que presentan, en cuanto a las químicas en catálisis como soportes de metales de transición. Este estudio incide principalmente en el conocimiento y alteraciones convenientes de la superficie del MCM-41 modificado con organosilanos y líquido iónico, pues el alta área específica (mayor a 1200 m^2/g) del soporte ofrece mayores sitios de anclaje y disponibilidad del sitio activo. El material sintetizado, modificado y acomplejado por Cobre II, se evaluó en una reacción orgánica del tipo “click” que es una la cicloadición 1,3-dipolar de azida y alquino para la obtención de un 1,2,3-triazol que es catalizada por Cobre (I) reducido *in situ*.

Palabras clave: MCM-41, click, triazol, híbrido.

ABSTRACT

The hybrid materials offer new lines of investigation of agreement to the properties that they present, as for the catalysis or as metal supports of transition for example. This study affects principally in the knowledge and suitable alterations of the surface of the MCM-41 modified with organosilanos and ionic liquid, so the high specific area (bigger than 1200 m^2/g) of the support offers major sites of anchorage and availability of the active site. The synthesized material modified with a copper complex, was evaluated in an organic "click" reaction of the 1,3-dipolar cicloadición of azida and alquine for the obtaining of one 1,2,3-triazol that is catalyzed by Copper (I) reduced *in situ*.

Key words: MCM-41, click, triazole, hybrid.

INTRODUCCIÓN

El concepto de la química " "click" fue introducido por el Prof. Sharpless y colaboradores en el año 2001 para definir una nueva metodología sintética que utiliza exclusivamente las transformaciones químicas más prácticas y fiables. En los últimos años, su empleo se ha extendido exponencialmente en numerosas aplicaciones dentro de diversos campos científicos incluyendo la síntesis orgánica, la biología molecular y la fabricación de nuevos materiales. Esta visión ha servido de inspiración para iniciar una era importante de la química moderna: la química "click". En general, una reacción se considera estrictamente de tipo "click" si reúne las siguientes características: Facilidad experimental, compatibilidad con una amplia variedad de grupos funcionales y condiciones de reacción, alta selectividad y carácter regio específico, alta economía atómica, insensibilidad al oxígeno y al agua, y que el aislamiento y purificación del producto final sea sencillo, sin necesidad de una cromatografía (Sharpless et al., 2001). Utilizando los conceptos mencionados previamente y como ejemplo de una reacción de tipo "click" la síntesis de los 1,2,3-triazoles han sido objeto de una investigación considerable, principalmente debido a su utilidad en la química orgánica sintética y también debido a su variedad de actividades biológicas interesantes, formando parte de compuestos antibacterianos y agentes antituberculosos, compuestos contra el cáncer, agentes antivirales, analgésicos, antifúngicos, sensores químicos y organocatalizadores (Fokin et al., 2004).

Durante el siglo XIX la mayoría de las reacciones químicas se limitaban al agua como disolvente posteriormente, se usaron compuestos orgánicos sintéticos, con el descubrimiento de los líquidos iónicos (LI) cuya temperatura de fusión es inferior a 100°C, se dispuso de una nueva familia de disolventes cuyas propiedades ofrecen muchas ventajas potenciales frente a los disolventes orgánicos convencionales, para la síntesis de compuestos orgánicos y para la extracción de determinados componentes de una mezcla sin la necesidad de trabajar a altas temperaturas (Odriozola et al., 2013). Con el propósito de promover la habilidad catalítica de los líquidos iónicos se han soportado en MCM-41 para aplicaciones de interés en química como la captura de CO_2 (Mohammad et al., 2014), en la obtención de catalizadores magnéticos (Romanovsky et al., 2011) y oxidación de fenol entre muchas otras.

El MCM-41 es un soporte sólido versátil con porosidad controlada y gran área específica fácilmente modificable, con metales, moléculas orgánicas, complejos metálicos y líquidos iónicos, etc. que bajo ciertas condiciones pueden actuar en el medio de reacción como catalizador con sitios activos básicos o ácidos (Figura 1) (Coman et al 2013).

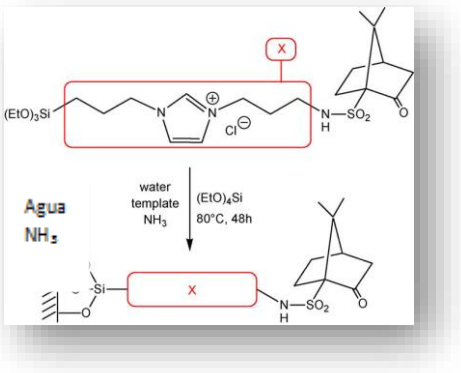


Figura 1. *Ejemplo de inmovilización de un líquido iónico en MCM-41*

En el presente trabajo, se obtuvo un catalizador usando como soporte al MCM-41 y anclándole un líquido iónico (LI) coordinado a un complejo de Cobre (II). El sólido MCM-41-Cu se caracterizó y posteriormente, se evaluó su actividad catalítica en la reacción "click" multicomponente.

METODOLOGÍA

Síntesis del soporte MCM-41. Se sintetizó MCM-41 disolviendo 3.64 gr de CTAB (Bromuro de cetiltrimetilamonio, Sigma-Aldrich, 98%,), en 100 ml de agua desionizada, con agitación hasta obtener la solución transparente, se le adicionó EA (Etilamina, Aldrich, 70% w solución acuosa) con ligero calentamiento (45ºC) dejando la agitación por una hora, después se agregaron 9 ml de hidróxido de tetrametilamonio TMAOH (Sigma-Aldrich, 10 % wt. solución en agua) en seguida se adiciono se adicionó 11.18 ml de TEOS (Tetraetilortosilicato, Sigma-Aldrich, 99%) con ligero goteo dejando la agitación por una hora. (Millar et al., 1997) la mezcla obtenida se colocó en baño ultrasónico por 3 ½ hr (Branson, 5210), al término del tratamiento el sólido se recuperó por centrifugación (Hermle Labortechnik, Z200A), ciclo de 10min 3000 rpm y se lavó 3 veces con abundante agua desionizada utilizando un matraz Erlenmeyer de 4 litros, después del último lavado se retiró la mayor cantidad de agua por decantación y se secó en un cristalizador dentro de la estufa a 100°C por 12 horas, finalmente el sólido seco se calcinó en la mufla (Cole Parmer, CBFS518A) a 540°C durante 6 hrs con una rampa de calentamiento de 120°C/hr y flujo de aire.

Síntesis del MCM-41-Cl. El material soporte MCM-41 se activó a vacío y fue secado en Büchi, TQ-5I a 423 K durante 2 h. Se añadió el MCM-41 activado (1 gr.) en tolueno seco (12 ml), después (1 ml) del agente modificador (3-Cloropropiltrimetoxisilano, 97%, Sigma-Aldrich). La mezcla se calentó en un sistema a reflujo durante 48 h, el material modificado MCM-41-Cl se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A (ciclo de 10min y 3000rpm) como se describe a continuación: con tolueno (25 ml), mezcla (100 ml) etanol-agua (1:1, v/v), agua desionizada (100 ml) y metanol (50 ml). Por último, MCM-41-Cl se secó a vacío a 60ºC en Büchi, TQ-5I al vacío a 333 K durante 4 h, la muestra se dejó en un desecador para sus posteriores análisis. (Weitkamp et al., 1997).

Síntesis del MCM-41-MI. Fue tomado MCM-41-Cl (1,0 g) en 12 ml de tolueno seco, a continuación, un exceso de 1-Etilimidazol (Sigma-Aldrich, 95%) se añadió 1 mL. La mezcla se calentó a reflujo con tolueno seco durante 48 h. El sólido se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A y se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A (ciclo de 10min y 3000rpm) como se describe a continuación: con metanol (100 ml), agua (50 ml), a su vez con agua desionizada y metanol (50 ml). Finalmente, líquido iónico injertado se etiquetó como MCM-41-IM se secó bajo vacío a 60ºC en Büchi, TQ-5I a 333 K durante 3 h, la muestra se dejó en un desecador para su posterior análisis. (Weitkamp et al., 1997).

Síntesis del MCM-41-Cu. Para obtener el complejo metálico, en 8 ml de etanol se agregó el cloruro de Cobre (II) a un matraz de 25ml bajo una intensa agitación magnética durante 1 h y ligero calentamiento (50-70 °C). Después de que la fase sólida se separó por centrifugación en Hermle Labortechnik, Z200A y se centrifugó en Hermle Labortechnik, Z200A (ciclo de 10min y 3000rpm) diferencia de I. Tarkhanova (41) que fue descrito por filtración y se secó en el aire, posteriormente se secó bajo vacío a 60ºC en Büchi, TQ-5I a 333 K durante 3 h, la muestra se dejó en un desecador para su posterior análisis.

El procedimiento general de la obtención del complejo de Cobre anclado en MCM-41 se representa en la figura 2.

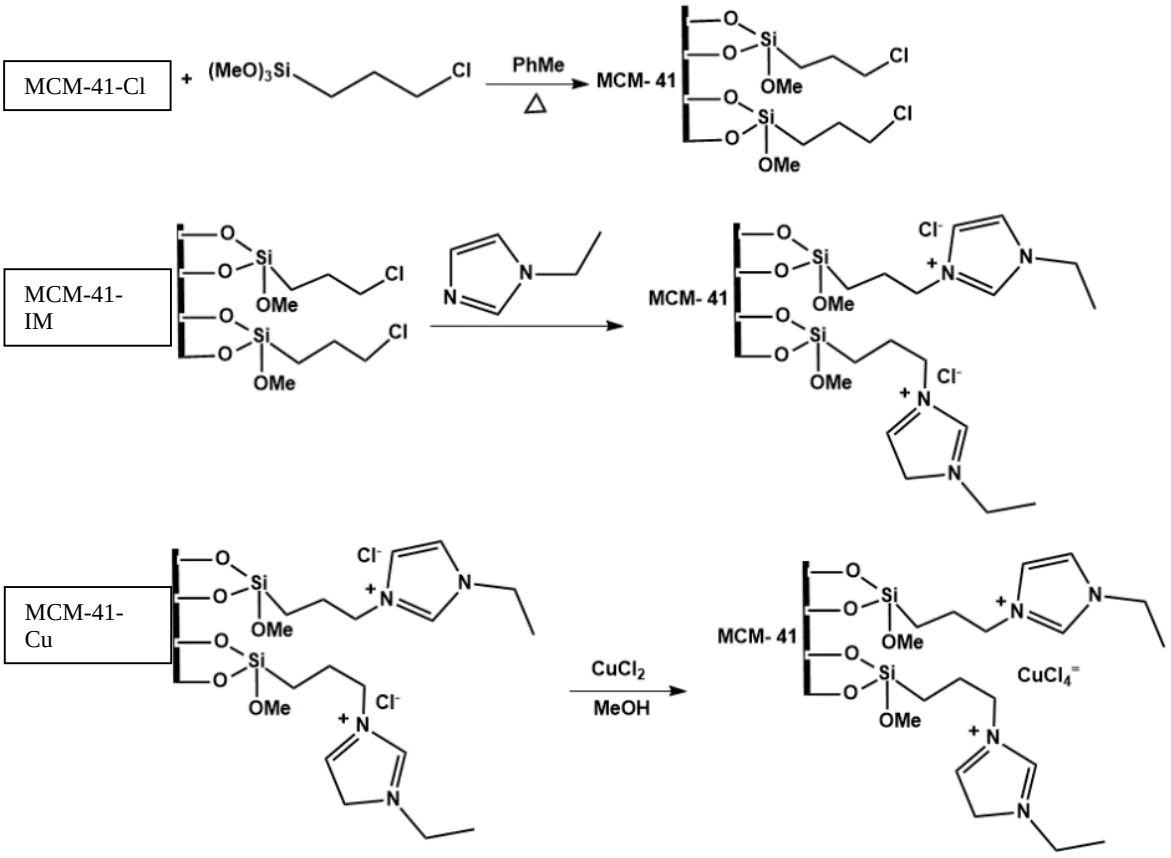


Figura 2. *Esquema de la obtención del complejo de Cobre anclado en MCM-41*

Evaluación del catalizador MCM-41-CU *(síntesis de triazol). A* un matraz de fondo redondo de 50 ml equipado con un agitador magnético, se cargaron 50 mg de MCM-41-Cu, y Ascorbato de sodio (224 mg, 1,14 mmol, marca Reasol). Después de la adición de una mezcla de EtOH/H2O (4:1 v/v, 7 ml), la suspensión resultante se agitó durante cinco minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se le adicionó Fenilacetileno (1.27ml, 1,14 mmol, 98%, Sigma-Aldrich), azida de sodio (90 mg, 1,40 mmol), y cloruro de bencilo (0.32ml, 2.80 mmol, 99.9%, Sigma-Aldrich) de manera similar a lo reportado en (Guillermo et al., 2013)



Figura 3. *Esquema de reacción de la evaluación catalítica del MCM-41 Cu*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras se analizaron en un difractómetro de rayos X para polvos Siemens D 500. En el difractograma del MCM-41 (azul) se observa la reflexión del pico principal correspondiente al plano (100) y débilmente la reflexión del plano (110). Una vez que el material es tratado para obtener el MCM-41 con la especie orgánica clorada anclada (3-Cloropropiltrimetoxisilano) se observó el colapso de la estructura y la intensidad de la reflexión principal disminuyó, la segunda reflexión desapareció.

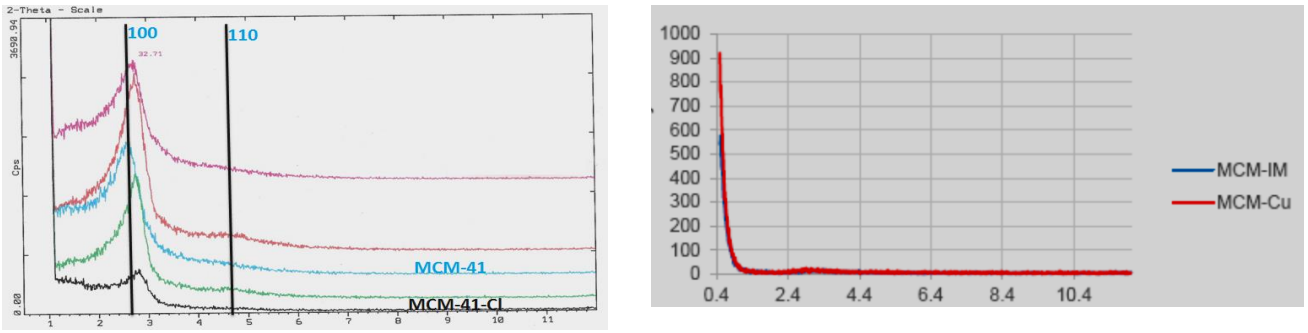
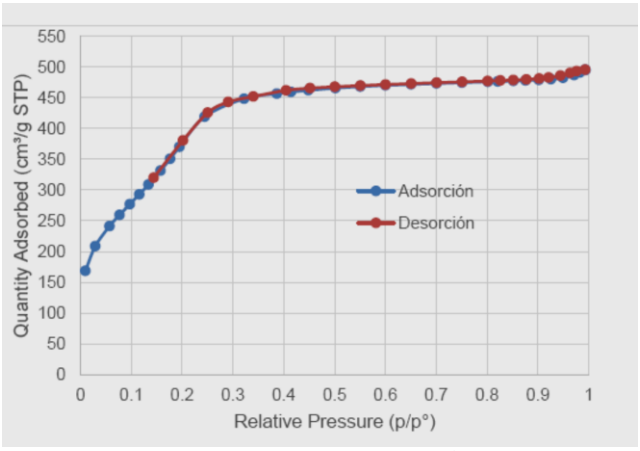
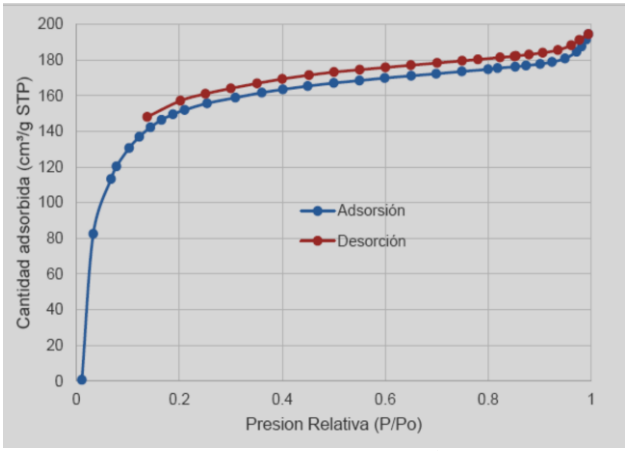


Figura 4. *Difractogramas de los materiales MCM-41 durante el proceso de funcionalización*

Los difractogramas de los materiales MCM-41 con el imidazol anclado y el MCM-41 con el complejo de Cobre, carecen de ordenamiento pues se colapsó totalmente su estructura. En el equipo de fisisorción/quimisorción, Micromeritics, ASAP2020 se analizaron las muestras de los materiales. La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del MCM-41 corresponde al tipo IV característico de los materiales mesoporosos debido a los poros unidireccionales abiertos, el alta área específica 1443.46 m²/g. El anclaje del 3-Cloropropiltrimetoxisilano ocasionó que el área del material decayera hasta 554.96 m²/g que también corresponde con la reducción de tamaño de poro así como el volumen del poro es menor en la muestra MCM-41-Cl, también la cantidad de adsorción del gas N2 adsorbido es mucho menor. Al cerrarse más el poro debido al compuesto orgánico la reducción del tamaño de poro ocasionó una isoterma correspondiente a un material microporoso pues se encuentra en los límites del tamaño de poro entre microporoso y mesoporoso.



MCM-41 1443.46.96 m^2/g



MCM-41-Cl 554.96 m^2/g

Figura 5. *Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno*

En un espectrómetro FT-IR, Bruker, Alpha's Platinum ATR, se realizó el análisis de las muestras de los materiales derivados del MCM-41 y del producto de reacción. En el espectro de infrarrojo del MCM-41 la vibración de los grupos –OH del silanol Si-OH presente en la superficie de la mesoestructura. En el anclaje del 3-Cloropropiltrimetoxisilano la muestra MCM-41-Cl indica una señal en 693.12 cm^{-1} típica de los enlaces enlace C-Cl. El Cobre es difícil observar en el rango medio del espectro infrarrojo pues en complejo de $CuCl4^-$ el espectro se encuentra por debajo de los 400 cm^{-1} en el campo del infrarrojo cercano.

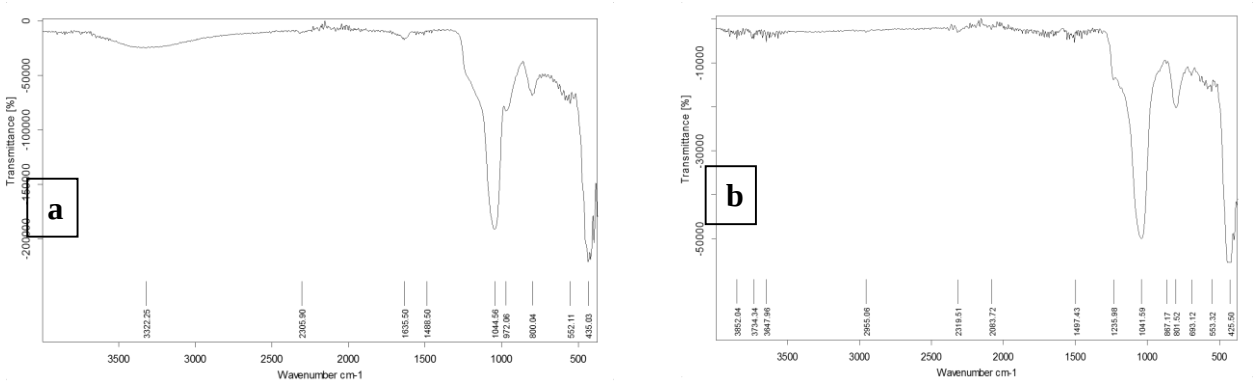


Figura 6. *Espectros de infrarrojo del (a) MCM-41 y (b) MCM-41-Cl*

En un microscopio electrónico Carl Zeiss, SUPRA 55 PV se observaron las muestras y se realizó análisis elemental. Se utilizó el detector de electrones secundarios. En las micrografías se puede notar el cambio que ocurre en el material con la incorporación del complejo de Cobre en la morfología del material se aprecia que disminuyó la porosidad y se observan esferas dispersas en los gránulos de soporte poroso.

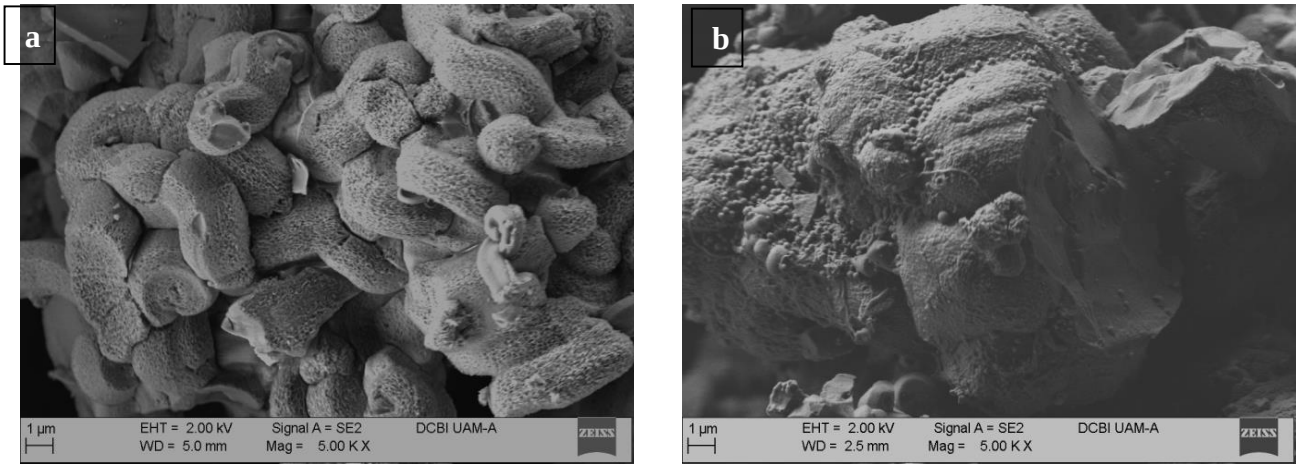


Figura 7. *Micrografía del (a) MCM-41 y del (b) MCM-41 con el complejo de Cobre*

El material MCM-41 presenta una pequeña porción de carbono en el inicio del proceso al realizar el análisis elemental posiblemente se deba en parte a restos del surfactante en las paredes o poros de la sílice (SiO_2). La tabla 1 nos muestra en cada paso del proceso la presencia representativa de elementos de las moléculas orgánicas agregadas al sistema así como el metal Cobre. La formación del líquido iónico corresponde porcentualmente a mayor cantidad de nitrógeno que cloro, ya que la molécula de N-etilimidazol contiene más N que de Cl, casi el doble. Es posible corroborar la presencia del metal pues es el encargado de la catálisis en nuestro sistema de reacción.

Tabla 1. *Resultados del análisis semicuantitativo elemental de los materiales en cada paso descrito en la figura 2*

	MCM-41	MCM-41-Cl	MCM-41-IM	MCM-41-Cu
Elemento	Peso%	Peso%	Peso%	Peso%
Carbono	4.81	17.36	47.26	45.68
Oxígeno	50.22	45.93	32.86	31.39
Silicio	44.97	33.82	13.68	14.56
Cloro		2.89	1.78	2.98
Nitrógeno			4.41	3.83
Cobre				1.56

Se realizó una prueba usando el catalizador convencional de acetato de Cobre II para comparar la eficiencia del catalizador de MCM-41-Cu, variando además condiciones de síntesis como tiempo y temperatura. Con 48 horas de reacción y temperatura ambiente resultó mejor el catalizador tradicional que el MCM-41-Cu incluso si se aumenta la cantidad de catalizador de 30 a 50 mg. Sin embargo, cuando la reacción se llevó a cabo durante 71 hr se logró casi equiparar el rendimiento de la reacción al de la tradicional. Fue necesario calentar a 40°C con ayuda de una mantilla y en presencia de 50 mg de catalizador para que se pudiera lograr un rendimiento del 93%.

Tabla 1. *Resultados del análisis semicuantitativo elemental de los materiales en cada paso descrito en la figura 2*

Catalizador	Cantidad	Tiempo (horas)	Temperatura	Rendimiento (%)
Acetato de cobre II	2.5%mol	48	Ambiente	84
MCM-41-Cu	30mg	48	Ambiente	57
MCM-41-Cu	50mg	48	Ambiente	73
MCM-41-Cu	50mg	72	Ambiente	82
MCM-41-Cu	50mg	72	40°C	93

CONCLUSIONES

Se obtuvo MCM-41 por la técnica asistida por ultrasonido como un soporte medianamente ordenado, dicho sólido dio lugar a la obtención de un material híbrido MCM-41 con un líquido iónico inmovilizado con un complejo de Cobre. Por DRX se observó la pérdida total de la estructura del MCM-41, con cada paso de la funcionalización. Por SEM-EDS se evidenció la presencia del Nitrógeno como elemento presente en el imidazol anclado en la segunda fase de la funcionalización, así como, el Cobre en el MCM-41-Cu. Se logró superar el rendimiento de la reacción empleando el MCM-41-Cu como catalizador en sustitución del acetato de Cobre II. El método de recuperación del producto de reacción descrito en el apartado 6.11, resultó más fácil y eficiente que los descritos y permitió obtener el producto con alta pureza. Finalmente, se concluyó que el MCM-41-Cu es un eficiente catalizador para una reacción Click y que podría ser usado en otros sistemas de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido, Dra. Elizabeth Rojas García por los análisis de fisisorción de nitrógeno, al Laboratorio de Química de Materiales, Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales y al Laboratorio de Procesos Catalíticos, UAM-A. Al financiamiento proveniente de los proyecto CONACyT 181448 y Divisional CB010-13.

REFERENCIAS

Bobadilla L.F., Blasco T., Odriozola J.A. Gold (III). (2013). Stabilizer over ionic liquids grafted on MCM-41 foy highly efficient three-component coupling reactions. Physical Chemestry. 39: 16927-16924.

Guillermo E. N., Rodrigo G.O., Deyanira A.B., Nidia M.C,., Araceli E.V., Manuel E.P., Mario A. R., (2013). Synthesis of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Uracil and Thymine with Potential Inhibitory Activity against Acidic Corrosion of Steels. Molecules, 18: 44631.

Hartmuth C. K., M. G. Finn, K. Barry Sharpless.,(2001) Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. s.l. : Angewandte Chemie International Edition, 40: 2004−2021.

Himo F., Lovell T., Hilgraf R., Rostovtsev V. V., Noodleman L., Sharpless K. B., Fokin V. V. (2004). Copper(I)-Catalyzed Synthesis of Azoles, DFT Study Predicts Unprecedented Reactivity and Intermediates, Journal of the American Chemical Society, 127:210–216.

Podolean L., Hardacre C., Goodrich P., Brun Ni., Backov R., Coman S. M.,. (2013). Chiral supported ionic liquid phase (CSILP) catalysts for greener asymmetric. Catalysis Today. 200: 63-73.

Shahnaz R., Masoomeh N., Reza A., Mohammad A.(2014). Dual Acidic Ionic Liquid Immobilized on α-Fe_2 O_3 –MCM-41 Magnetic Mesoporous Materials as the Hybrid Acidic Nanocatalyst for the Synthesis of Pyrimido[4,5-d]pyrimidine Derivatives. Catalysis Letters.14: 1772-1783.

Sirotin, S. V.; Moskovskaya, I. F.; Kolyagin, Yu. G.; Yatsenko, A. V.; Romanovsky, B. V., (2011). Iron(III) chloride supported on MCM-41 molecular sieve as a catalyst for the liquid-phase oxidation of phenol. Russian Journal of Physical Chemistry A., 85: 390-396.

T. Bogera, R. Roeskyb, R. Gläserb, S. Ernstb, G. Eigenbergera, J. Weitkampb., (1997). Influence of the aluminum content on the adsorptive properties of MCM-41. Microporous Materials, 8: 79–91.

X. S. Zhao, G. Q. Lu , A. K. Whittaker , G. J. Millar ,§ and H. Y. Zhu., (1997). Comprehensive Study of Surface Chemistry of MCM-41 Using 29Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD, and TGA. The Journal of Physical Chemistry B. 101: 6525–6531.

Funcionalización del MCM-41 caracterización y evaluación catalítica

Hernández Gasca Miguel A.[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1],
Negrón Silva Guillermo Enrique.[1], Lomas Romero Leticia[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química
San Rafael Atlixco, No.186. Col. Vicentina, México, D.F., México. CP 09340.

dab@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se funcionalizó al MCM-41 empleando grupos espaciadores 3-mercaptopropiltrietoxisilano (MPTES) y 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS) con lo que se obtuvieron materiales híbridos que posteriormente fueron oxidados para producir materiales con carácter ácido o con carácter básico-ácido. Los materiales híbridos fueron caracterizados por DRX, SEM-EDS e IR de sólidos. Los materiales se emplearon como catalizadores en una reacción de multicomponentes tipo Strecker para la síntesis de un aminonitrilo.

Palabras clave: MCM.41, híbridos, strecker, multicomponentes.

ABSTRACT

MCM-41 type material was functioned using space groups 3-mercaptopropyltrietoxysilane (MPTES) and 3-aminopropiytrimetoxysilane (APTMS) which allow to have hybrid materials that later were oxidized to produce materials with acid character or with basic-acid character. The hybrid materials were characterized by DRX, SEM-EDS and IR. The materials were used as catalysts in a type Strecker multicomponent reaction for the synthesis of an aminonitrile.

Key words: MCM.41, hybrids, strecker, multicomponentes.

INTRODUCCIÓN

Desde hace algunos años se ha implementado el uso de catalizadores sólidos con carácter ácido que suplan a los ácidos líquidos de origen inorgánico, en muchas reacciones de transformación química. Algunas de las ventajas que ofrecen los catalizadores sólidos heterogéneos sobre los líquidos son, que al término de la reacción se pueden recuperar fácilmente; características deseable de los catalizadores utilizados es que posean un soporte altamente poroso, que permita la distribución homogénea de sitios activos en el caso de un metal soportado, o también, que tengan una gran superficie de contacto como resultado de su elevada porosidad, y que esa superficie que sea modificable mediante procedimientos químicos sencillos.

Un sólido inorgánico muy utilizado como soporte de catalizadores es la sílica mesoporosa llamada MCM-41, este material cuenta con poros unidireccionales altamente ordenados y una gran área específica con especies Si-OH llamadas silanoles, los cuales sirven de punto de anclaje de moléculas orgánicas que modifican notablemente el carácter de los materiales, haciéndolos altamente elegibles para usarse como catalizadores en reacciones específicas (Kresge et al., 1992; Dekamin y Mokhtari, 2012; Mahdavinia et al., 2010).

La síntesis de aminoácidos de Strecker, desarrollada por Adolph Strecker, es una serie de reacciones químicas mediante las cuales se obtienen aminoácidos partiendo de aldehídos o cetonas. El Aldehído es condensado con cloruro de amonio en presencia de cianuro de potasio para dar lugar a la formación de un α–aminonitrilo, el cual es subsecuentemente hidrolizado para dar el aminoácido deseado. (Figura 1).

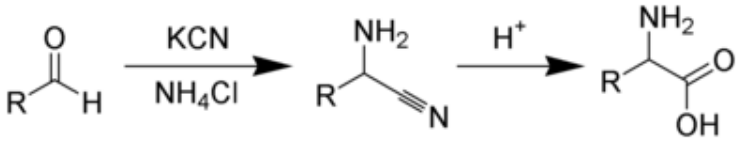


Figura 1. *Esquema de la reacción de Strecker*

La obtención de α-aminonitrilos mediante la reacción de Strecker, requiere de catalizadores ácidos, en este sentido se han empleado varios sistemas heterogéneos que reemplazan a los catalizadores usados en condiciones convencionales homogéneas, por ejemplo; B-MCM-41 nano-ordenado, Al-MCM-41, MCM-41-SO_3H, Zr-MCM-41, Al-MCM-41, $FeCl_3$, Nafion, sílica ácida y complejos de Co en SBA-15 empleando microondas (Iwanami et al., 2010 y Dekamin et al., 2011).

En este trabajo de investigación, se sintetizó el soporte MCM-41 por la técnica de ultrasonido y se modificó su superficie con moléculas orgánicas con grupos funcionales terminales, de manera que se obtuvieron catalizadores aptos para llevar a cabo una reacción de multicomponentes. Utilizando técnicas de caracterización físicas y químicas se elucidó la estructura y composición del sólido, al igual que la de los compuestos orgánicos obtenidos en la reacción modelo de evaluación. Este catalizador es recuperado mediante una sencilla filtración o centrifugación, se pueden reactivar por alguna técnica apropiada al tipo de catalizador y además, pueden reusarse tantas veces como el proceso químico lo admita.

METODOLOGÍA

Síntesis del MCM-41

En un vaso de precipitado se mezclaron 7.289g de Bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) [Aldrich, 98%], con 200 ml de agua desionizada, la mezcla se agitó a 40°C hasta formar una solución transparente a la cual se le agregaron 3.34 ml de etilamina (EA) [Aldrich, 70 wt. % solución en agua],

la mezcla se continuo agitando durante 25 min, enseguida se adicionaron 18 ml de hidróxido de tetrametilamonio (TMAOH) y se agitó durante 30 min, finalmente se agregaron gota a gota 22.35 ml de tetraetilortosilano (TEOS) [Aldrich, 99%] manteniendo la agitación constante durante 45 min más después de la agregación. La mezcla con composición molar 0.1 CTAB: 15 H2O: 0.06 EA: 0.02 TMAOH: 0.1 TEOS se sometió a sonicación en baño ultrasónico (BRANSONIC 5210) por 3 ½ horas, el sólido obtenido se recuperó por filtración, se lavó con agua desionizada, se secó en la estufa en un cristalizador a 100°C durante una noche y se calcinó con flujo de aire en la mufla (Cole Parmer CBFS518A) a 540°C durante 6 horas con una rampa de temperatura de 120°C/hora. El sólido obtenido se caracterizó por Difracción de rayos X (Philips X'PERT CuKα), fisisorción de N_2 (ASAP 2020 Micromeritics), espectroscopía de infrarrojo IR (ALPHA FT-IR Spectrometer Bruker) y microscopía electrónica de barrido SEM (SUPRA 55 VP).

Funcionalización del MCM-41

A 2 g del soporte MCM-41 se le añadió una solución de 10 mmol de 3-mercaptopropiltrietoxisilano (MPTES) [Aldrich, ≥80%] o aminopropiltrietoxisilano (APTES) [Aldrich, ≥98%] en 30 ml de tolueno seco bajo atmósfera de nitrógeno, la mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas. El sólido obtenido se filtró, se lavó con 20 ml de tolueno caliente y se secó a 80°C durante toda la noche.

Los materiales obtenidos fueron nombrados MCM-41-Pr-SH y MCM-41-Pr-NH_2, respectivamente.

Oxidación de los grupos mercaptopropil.

A 2 g de MCM-41-Pr-SH se le agregaron 20 ml de una solución de H_2O_2 al 30% y 0.0312 g ó 0.032 mmol de ácido sulfúrico H_2SO_4 concentrado, la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 20 horas. Posteriormente se filtró y lavó el sólido con exceso de agua destilada y vacío hasta que los lavados sean neutros. Para confirmar la protonación de los grupos ácidos sulfónicos, se suspendió el sólido en 6 ml de una solución 0.05 M de H_2SO_4 y se agitó por 2 horas más. El sólido se filtró, se lavó con exceso de agua destilada hasta que los lavados tengan pH neutro y secó a 80ºC durante toda la noche. El material obtenido se nombró MCM-41-Pr-SO_3H.

Sulfonación de los grupos aminopropil

A 2 g de MCM-41-Pr-NH_2 se le agregaron 8 ml de cloroformo ($CHCl_3$) [Aldrich, ≥99%] y adicionó gota a gota a 0°C de temperatura (0.2 g ó 0.24 ml) ácido clorosulfónico ($ClSO_3H$) [Aldrich, 99%] durante 2 horas, posteriormente se agitó 2 horas más hasta que se detuvo la generación del ácido clorhídrico en forma de gas ↑HCl(g), después se filtró, se lavó con 12 ml de etanol normal (EtOH) y secó a temperatura ambiente. El sólido obtenido se nombró MCM-41-Pr-NH-SO_3H.

Evaluación catalítica de los materiales en la reacción de Strecker.

En un vial con tapa, agitador magnético y atmósfera de nitrógeno, se mezclaron 1 mmol de cetona (1) [Acetofenona], 1.2 mmol del amina (2) [Anilina], 1.2 mmol de una fuente de cianuro (3) [Cianuro de trimetilsilano] y 50 mg del catalizador MCM-41 o material híbrido, se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas (Figura 2), al terminar la reacción el catalizador se recuperó por centrifugación (Centrífuga Z200A HERMLE LABORTECHNIK) utilizando 10 ml de diclorometano normal y 5 ml de acetato de etilo normal, el crudo de reacción se evaporó bajo presión reducida con ayuda de un rotavapor (BÜCHI Rotavapor R-134 and "Waterbath" B-480) posteriormente, se analizó por cromatografía de gases con detector FID (GC 6890N Agilent Technologies columna 19091J-413 325°C Max. HP-5 5% "PhenylMethylSiloxane" 30 m x 320 µm x 0.25 µm nominal), y se obtuvieron los rendimientos cromatográficos.

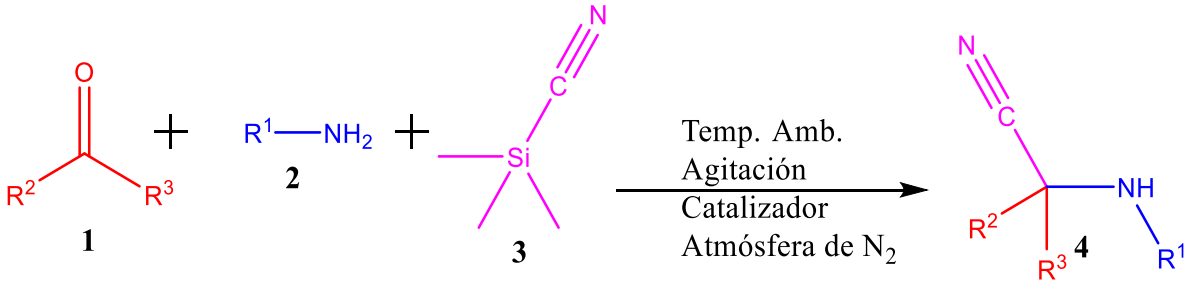


Figura 2. *Esquema de la reacción de evaluación catalítica de los materiales híbridos*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma del material sintetizado MCM-41 (Figuras 3 y 4), presenta las reflexiones características de los planos (100), (110), (200) y (210), correspondiente a la estructura hexagonal del material tipo MCM-41. Los materiales MCM-41 funcionalizados con MPTES y APTMS presentaron una disminución en la intensidad y un desplazamiento a ángulos más altos de los picos de difracción. Los materiales funcionalizados con grupos tiol, sulfónico y amino mantienen 3 de las 4 reflexiones indicándonos que se mantiene el ordenamiento hexagonal característico del material soporte; sin embargo el material con grupos sulfámicos sólo presenta la reflexión principal característico del soporte. Los detalles de las posiciones y distancias interplanares de los picos de difracción de los materiales híbridos obtenidos se resumen en la tabla 1.

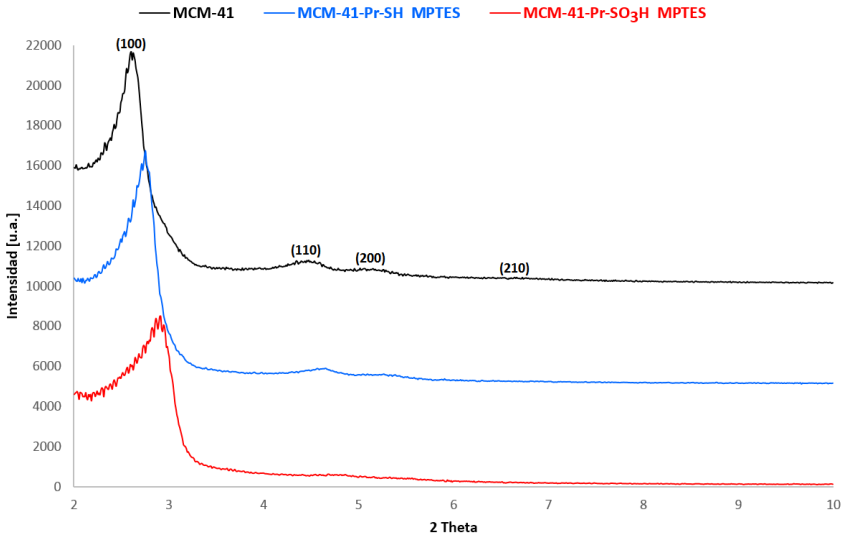


Figura 3. *Difractograma de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-SH y MCM-41-Pr-SO_3H funcionalizados con MPTES*

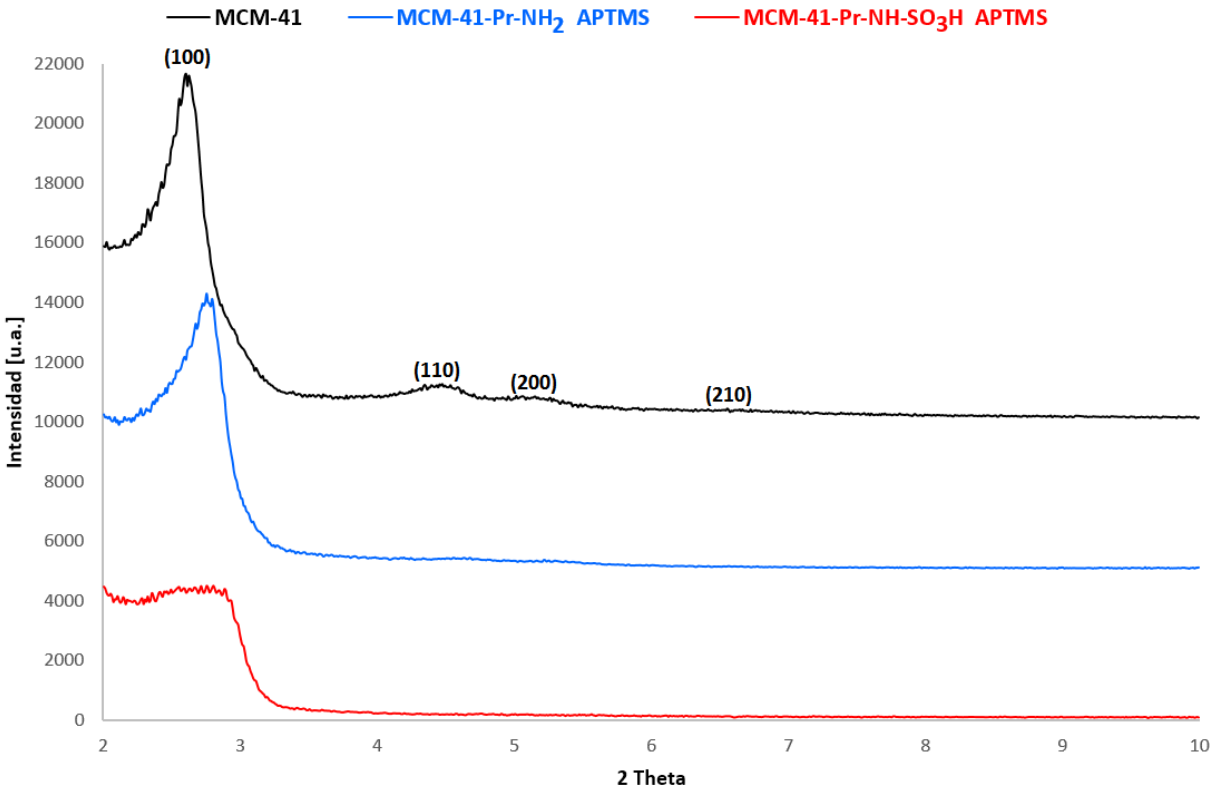


Figura 4. *Difractograma de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-NH_2 y MCM-41-Pr-NH-SO_3H funcionalizados con APTMS*

Tabla 1. *Datos de posiciones y distancias interplanares de los materiales híbridos*

Material	Organosilano	Planos							
		(100)		(100)		(100)		(100)	
		2Θ	$d_{(100)}$[Å]	2Θ	$d_{(110)}$[Å]	2Θ	$d_{(200)}$[Å]	2Θ	$d_{(210)}$[Å]
MCM-41	----------	2.5994	33.98848	4.5261	19.52352	5.1779	17.06733	6.5714	13.45095
MCM-41-Pr-SH	MPTES	2.7544	32.07651	4.6334	19.07176	5.3261	16.59285	---------	---------
MCM-41-Pr-SO_3H		2.9431	30.02034	4.8339	18.28121	5.4687	16.16034	---------	---------
MCM-41-Pr-NH_2	APTMS	2.7994	31.56052	4.6399	19.04485	5.3194	16.61377	---------	---------
MCM-41-Pr-NH-SO_3H		2.9098	30.36339	---------	---------	---------	---------	---------	---------

En el espectro de infrarrojo del MCM-41 de origen se observa la banda entre 3600 y 3000 cm^{-1} correspondiente a los hidroxilos de los grupos silanol la cual no se aprecia una vez que se realizó el proceso de funcionalización, la banda de vibración de los enlaces Si-O-Si cercana a los 500 cm^{-1} presenta un amento en la intensidad de la banda que se observa cada vez más intensa en 960 cm^{-1}. Lo mismo sucede en ambos materiales híbridos con MPTES y APTES. Figuras 5 y 6.

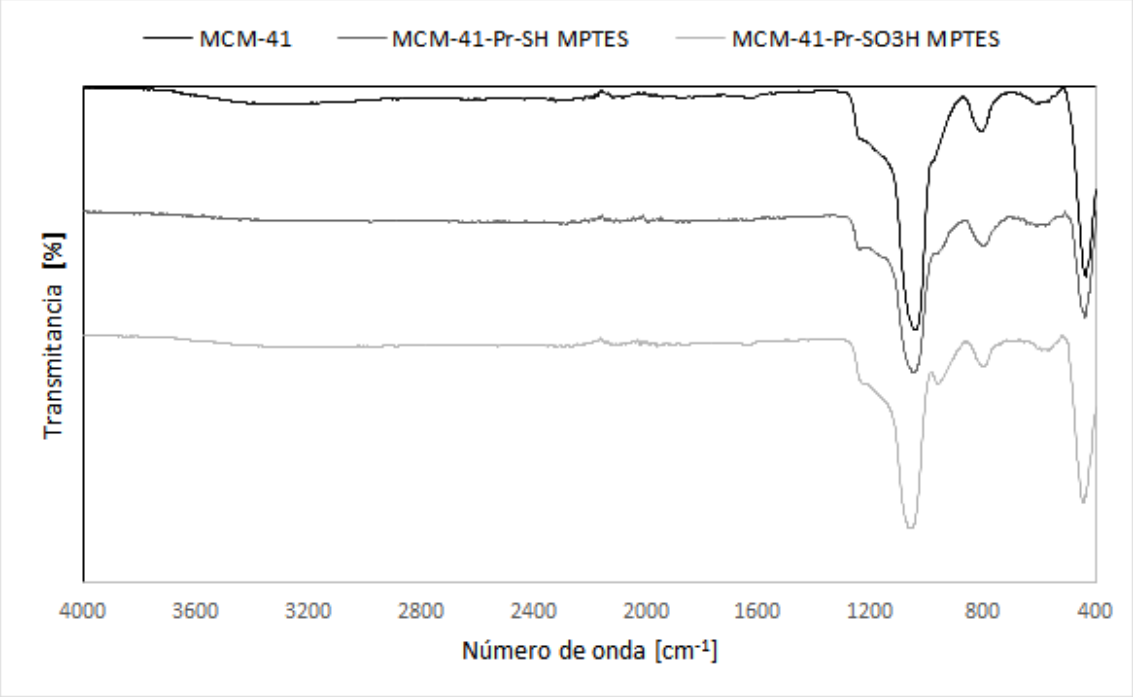


Figura 5. *Espectro de IR de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-SH y MCM-41-Pr-SO_3H funcionalizado con MPTES*

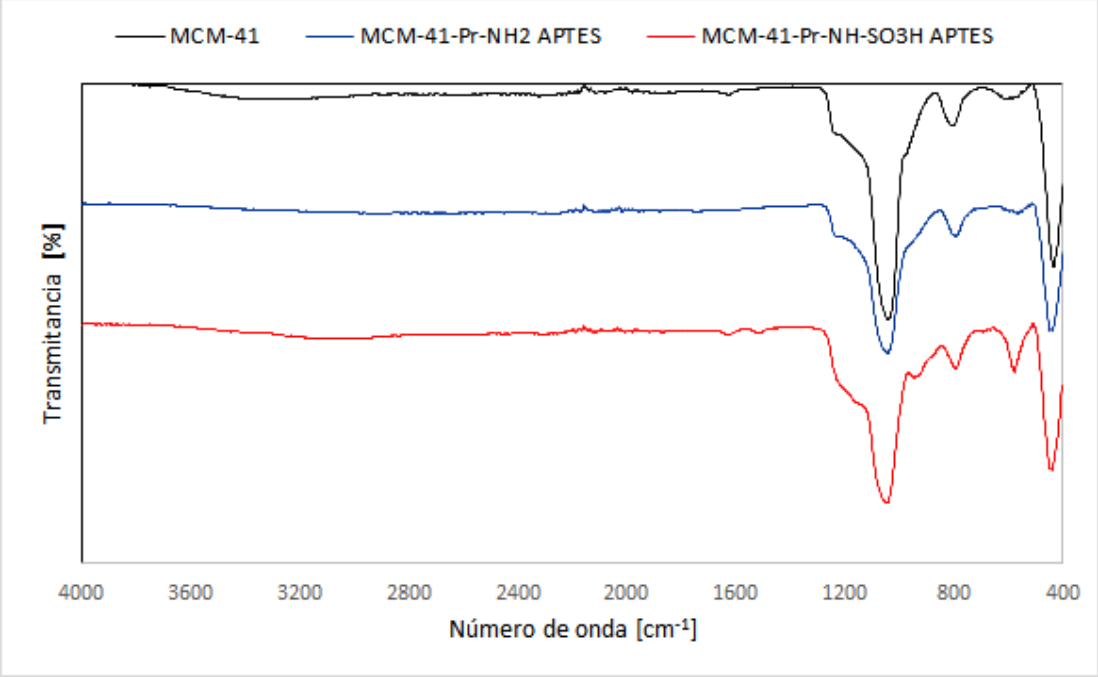


Figura 6. *Espectro de IR de los materiales MCM-41, MCM-41-Pr-NH_2 y MCM-41-Pr-NH-SO_3H funcionalizado con APTES*

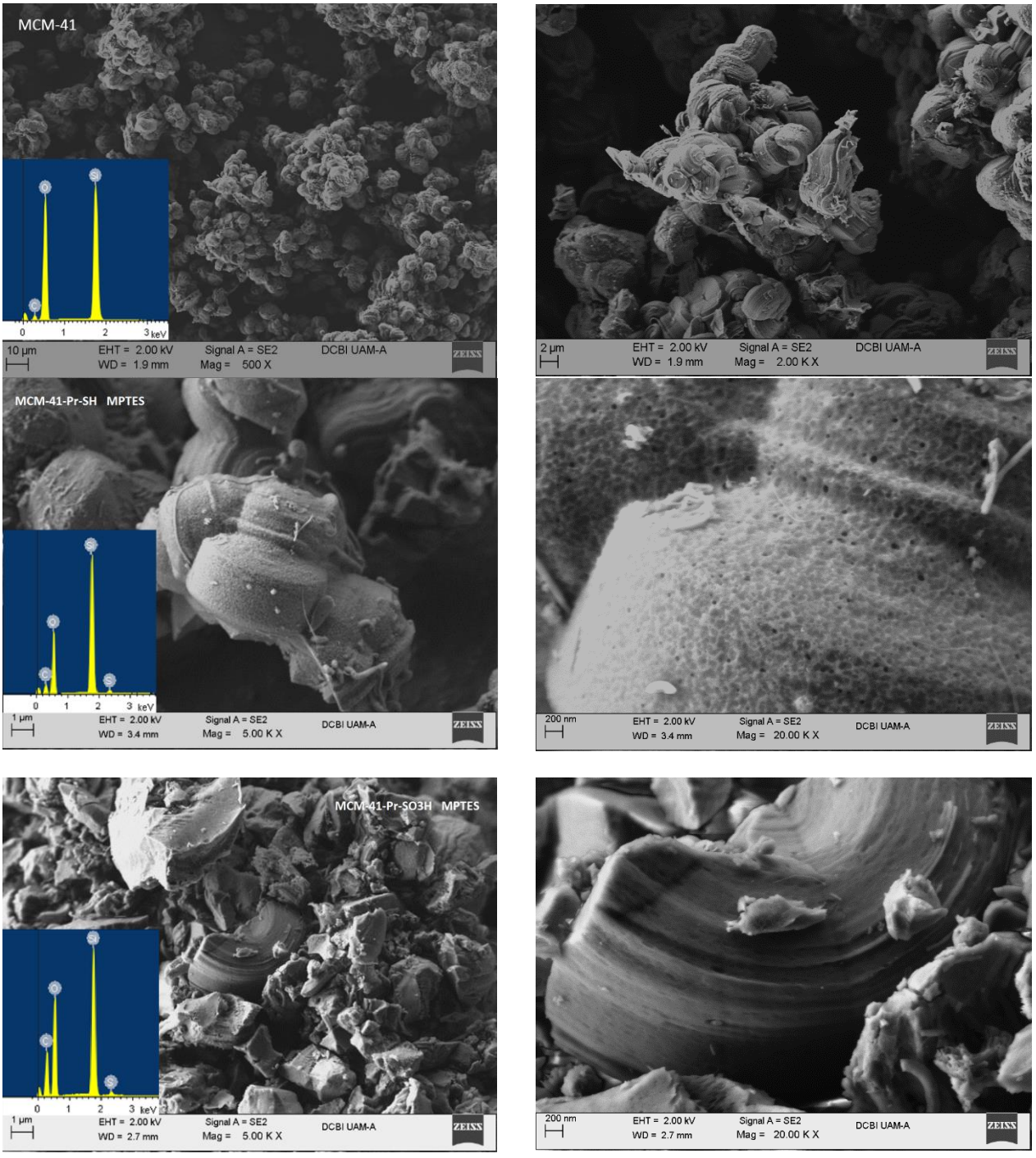


Figura 8. *Micrografías y espectros SEM-EDS de los materiales MCM-41 híbridos.*

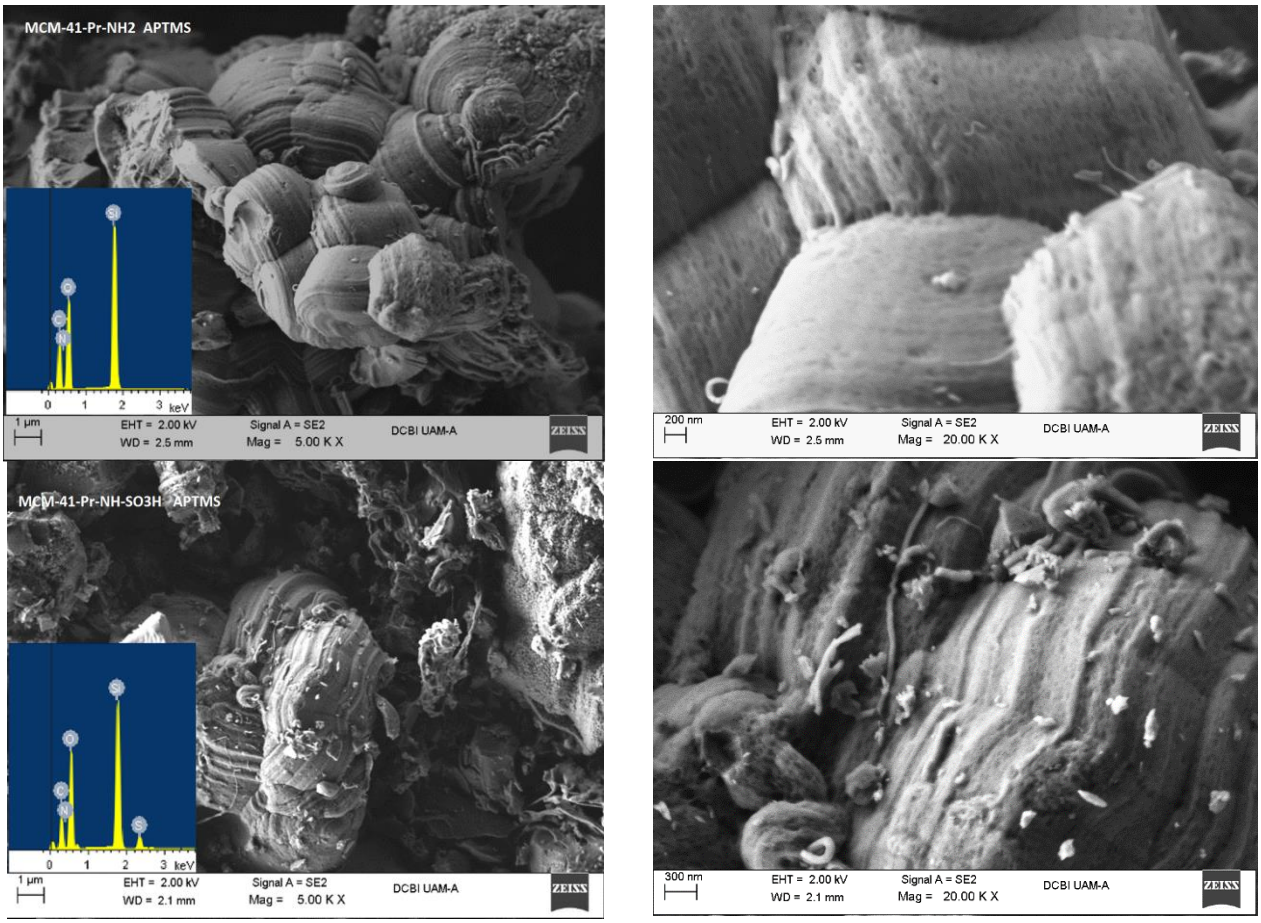


Figura 9. *Micrografías y espectros SEM-EDS de los materiales MCM-41 híbridos*

En las micrografías del MCM-41 se aprecian estructuras de aglomerados con textura porosa con un espectro de emisión en el que se observa Si, O y como constituyentes así como, C en pequeña proporción remanente del surfactante. Cuando el material se funcionaliza con el MPTES no se observa un cambio de textura, pues permanece la porosidad pero en el espectro de emisión se nota la contribución del S del agente orgánico, la cantidad de C aumenta por el grupo espaciador. Al oxidar al grupo SH terminal para generar el SO_3H se nota un cambio en la superficie del material pues la porosidad del mismo cambia notablemente, también se nota el efecto del tratamiento de oxidación en la forma de los aglomerados que lucen rotos (Figura 8). Cuando se utiliza APTMS se observa la presencia de N en el espectro de emisión y al oxidar el grupo orgánico observa además la contribución del S, en la morfología del material se destaca el mismo efecto, la disminución de la porosidad del material y la aparición de pequeños fragmentos del mismo sobre los aglomerados. (Figura 9). En la tabla 2 se muestran los resultados del análisis semicuantitativo elemental de los materiales híbridos sintetizados.

Los resultados de la evaluación catalítica de los materiales se muestran en la tabla 4. Se observa que el material hibrido con carácter ácido MCM-41-Pr-SO_3H MPTES resultó un catalizador eficiente en la síntesis del aminonitrilo **4**, por encima del rendimiento obtenido con el material sin funcionalizar y por supuesto de la reacción no catalizada. El material hibrido MCM-41-Pr-NH-SO_3H APTMS por su carácter básico-ácido al poseer un grupo amino y un grupo sulfónico, no fue un buen catalizador en la reacción de síntesis de un aminonitrilo que es catalizada por ácidos.

Tabla 2. *Análisis elemental de los materiales MCM-41 híbridos*

Catalizador	Organosilano	Si % peso	O % peso	C % peso	N % peso	S % peso
MCM-41	---------	39.92	53.48	6.60	-----	-----
MCM-41-Pr-SH	MPTES	32.00	46.27	20.60	-----	1.13
MCM-41-Pr-NH_2	APTMS	18.99	40.81	36.76	3.44	-----
MCM-41-Pr-SO_3H	MPTES	19.02	44.37	35.98	-----	0.63
MCM-41-Pr-NH-SO_3H	APTMS	18.56	45.02	30.05	4.29	1.63

Tabla 4. *Resultados de las evaluaciones catalíticas*

Catalizador	Rend. (%)
----------	11
MCM-41	23
MCM-41-Pr-SH MPTES	28
MCM-41-Pr-NH_2 APTMS	--
MCM-41-Pr-SO_3H MPTES	77
MCM-41-Pr-NH-SO_3H APTMS	48

CONCLUSIONES

Se sintetizó un material híbrido funcionalizado con carácter ácido como el MCM-41-Pr-SO_3H MPTES que resultó un eficiente catalizador en la reacción de Strecker para la obtención de un aminonitrilo. Con el material híbrido MCM-41-Pr-NH-SO_3H APTMS que posee sitios tanto básicos como ácidos no se obtuvo un buen rendimiento de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X, al Laboratorio Divisional de Microscopía Electrónica de Barrido, al Laboratorio de Química de Materiales, Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales y al Laboratorio de Procesos Catalíticos, UAM-A. Al financiamiento proveniente de los proyecto CONACyT 181448 y Divisional CB010-13.

REFERENCIAS

Dekamin M. G., Mokhtari A., (2012),*Tetrahedron*, 68(3), 922-930.

Dekamin M. G., Mokhtari Z., Karimi Z.. (2011), *Scientia Iranica,* 18(6), 1356-1364.

Iwanami K., Seo H., Choi J-C., Sakakura T., Yasuda H. (2010),*Tetrahedron,* , 66(10), 1898-1901.

Kresge C. T., Leonowicz M.W.,. Roth W. J,. Vartuli J. C, Beck J.S., (1992), *Nature*, 359, 710 - 712.

Mahdavinia G. H., Ghanbari M. M., Sepehrian H., Kooti F.. (2010), *J. Iran. Chem. Res*., 3,117-120.

CERÁMICOS

Adsorción de hidrógeno a alta presión en zeolitas naturales y sintéticas

Loera Serna Sandra *, Ortiz Romero Vargas María Elba

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

*sls@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El continuo aumento de la demanda energética mundial está generando en los últimos años una creciente preocupación, ya que los recursos de los combustibles fósiles, que son la fuente energética por excelencia, son limitados y su uso conlleva a un negativo impacto ambiental. Debido a esto, se está considerando la implantación de fuentes alternas, una de ellas es el hidrógeno. Sin embargo, el almacenamiento y transporte de hidrógeno es un problema que aún no se ha resuelto, en la actualidad se utilizan materiales porosos para retenerlo y transportarlo. Este método resulta eficaz, seguro y económicamente viable. Las zeolitas son materiales usados en el transporte y almacenamiento de hidrógeno, debido a que son materiales porosos y adsorbentes, con diversas características y propiedades. En el presente trabajo se propone la caracterización de zeolitas naturales (clinoptilolita, mordenita y eriotnita) y zeolitas sintéticas (A, y Beta) para determinar sus propiedades fisicoquímicas, y la homogenización de sus iones de intercambio, para aplicarlas a la adsorción hidrógeno a alta presión.

Palabras clave: zeolitas, hidrógeno, adsorción, alta presión.

ABSTRACT

The continuous increase in global energy demand is generating in recent years a growing concern, since resources of fossil fuels, which are the energy source for excellence, are limited and its use leads to a negative environmental impact. Because of this, it is considering the introduction of alternative sources, one of them is hydrogen. However, hydrogen storage and transport is a problem that has not yet been resolved, now porous materials are used to hold and transport. This method is effective, safe and economically viable. Zeolites are used in transport and storage of hydrogen, because they are porous and adsorbent materials, with different characteristics and properties. In this paper the characterization of natural zeolites (clinoptilolite, mordenite and eriotnite) and synthetic zeolites (A, y and Beta) to determine their physicochemical properties, and the homogenization of the ion exchange is proposed to apply to the hydrogen adsorption high pressure.

Key words: zeolites, hydrogen, adsorption, high pressure.

INTRODUCCIÓN

En los últimos cincuenta años, la investigación sobre materiales porosos ha avanzado permitiendo su utilización en una gran cantidad de aplicaciones, las cuales tienen un impacto en la vida diaria y en los procesos industriales. En la actualidad estos materiales presentan un alto potencial para el almacenamiento de hidrógeno y de otros gases, teniendo ventajas energéticas y/o ambientales.

Se sabe que los métodos convencionales de almacenamiento y transporte de hidrógeno, generan elevados gastos energéticos y altos costos, por esta razón las técnicas de adsorción en materiales porosos abren una expectativa científica y tecnológicamente atractiva.

Existen diferentes familias de sólidos porosos que se pueden catalogar como posibles candidatos para el almacenamiento de hidrógeno, en el presente trabajo se estudiarán algunas zeolitas.

Tabla 1. *Adsorción de hidrógeno en zeolita A, X, Y, mordenita (MOR) y clinoptilolita (HEU).*

Zeolita	Adsorción de H_2 (% en peso)	Presión (bar)	Temperatura (K)	Referencia
A	1.54	15	77	**(Langmi et al., 2003)**
	0.28	15	298	
	0.30	15	543	
X	1.79	15	77	
	N/A	15	298	
	N/A	15	543	
Y	1.81	15	77	
	N/A	15	298	
	N/A	15	543	
MOR	1.18	1	77	**(Yoon et al., 2007)**
	1.12	1	77	
	1.02	1	77	
HEU	1.80	50	77	**(Lesnicenoks, 2013)**

Langmi y col. (Langmi et al., 2003) estudiaron la adsorción de hidrógeno en zeolita A, X, y y RHO; y encontraron que la máxima capacidad de adsorción de la zeolita y (que contiene sodio como catión de compensación) se obtiene a -196 °C, con un valor de 1.81 % en peso. A pesar de que existen numerosos estudios de adsorción de gases en zeolitas (Breck, 1974), muy pocos están enfocados en la adsorción de hidrógeno, particularmente en zeolitas naturales, debido a los problemas de pureza e identificación de compuestos que estas conllevan. Es por esto que en este trabajo se propone un estudio amplio de las propiedades de tres zeolitas sintéticas y tres zeolitas naturales, para determinar la máxima capacidad de adsorción de hidrógeno a alta presión. Las técnicas mediante las que se determina la capacidad de adsorción son: volumétrica y gravimétrica, en este trabajo la técnica que se utilizará será volumétrica.

En la Tabla 1 se presentan algunos resultados de adsorción de hidrógeno en zeolita A, zeolita X, zeolita y (todas con sodio como catión de compensación), mordenita sintética y clinoptilolita natural. En todos los experimentos realizados la máxima capacidad de adsorción se obtiene a 77 K, por esta razón se eligió como la temperatura a la que se determinará la capacidad de adsorción de las zeolitas.

METODOLOGÍA

El intercambio iónico de las zeolitas naturales se realizó siguiendo el procedimiento propuesto por Curkovic y col. (Curkovic et al., 1997). Se calcinó a 200 °C durante 12 horas, 1 g de cada zeolita natural, previamente ya trituradas en un mortero de Ágata hasta que se obtuvo un polvo fino. Los sólidos se colocaron en 100 ml de una solución 2M de NaCl por separado, a temperatura ambiente, en un tiempo de 24 horas con agitación constante. Posteriormente se separaron los sólidos mediante centrifugación y se lavaron 3 veces con 100 ml de agua desionizada. Este procedimiento de intercambio se realizó durante diez ocasiones para garantizar la presencia de los iones de sodio. Posteriormente, las zeolitas se secaron a 100 °C durante 12 horas, y se procedió a su caracterización. Las zeolitas sintéticas se analizaron directamente, debido a que todas ellas tienen sodio como catión de compensación y ya se encuentran en forma de polvo fino. Las zeolitas se caracterizaron mediante: DRX, IR, EDX, MEB y assorción de N_2. La adsorción de H_2 se midió en un sistema volumétrico al alto vacío. Las muestras zeoliticas se activaron in situ hasta alcanzar presiones residuales del orden de 10^{-4} Torr y a esa presión, se comenzó el tratamiento térmico con una rampa de calentamiento de 10 °C por minuto hasta 150 °C, en un horno programable durante 12 horas. Las isotermas de adsorción se determinaron a 77 K, hasta una presión de 15 bares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta las micrografías de las zeolitas naturales. Están presentan morfologías variadas, generalmente irregulares. La morfología de la zeolita mordenita es irregular con algunas partículas esféricas con diámetro de 3.5 μm, Figura 1a. La morfología de la zeolita eriotnita, presenta partículas en forma de prismas cuadrangular con longitudes de 1 a 3 μm y caras de 0.3 a 1 μm, otras partículas de forma irregular tiene diámetro de 0.3 μm. En la Figura 1c, se muestra la morfología característica de la zeolita clinoptilolita, esta forma poliedros en forma de sarcófagos con caras definidas y longitud de 4.3 μm (Ramesh et al., 2015).

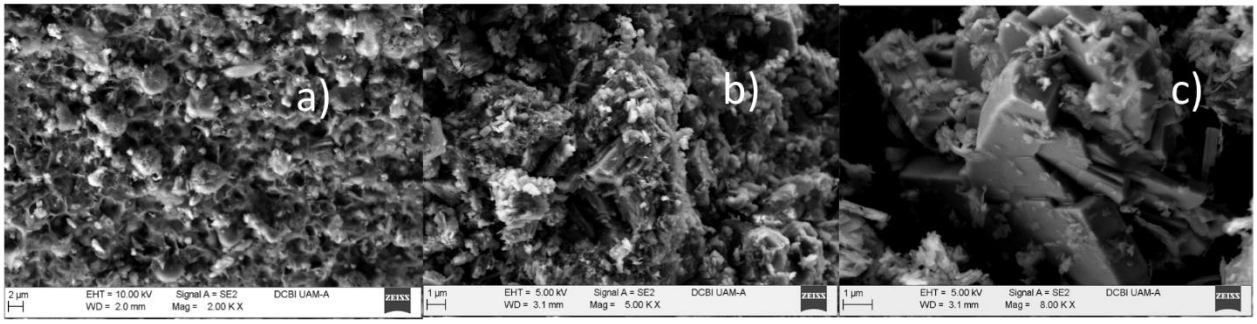


Figura 1. *Microscopías de zeolitas naturales a) mordenita, b) eriotnita y c) clinoptilolita*

En la Figura 2 se muestran las micrografías de las zeolitas sintéticas. La zeolita a (Figura 2a) presenta una morfología cúbica con tamaño de partícula de 2.3 μm. La morfología de la zeolita y se presenta en forma de cubos de menor tamaño comparados con los de la zeolita a de diámetro aproximado de 0.2 μm, sin embargo también se presentan pequeñas partículas menores a 0.1 μm con morfología irregular. La zeolita beta presenta una morfología irregular (Figura 2c) con una distribución de tamaños que van de 1 a 10 μm.

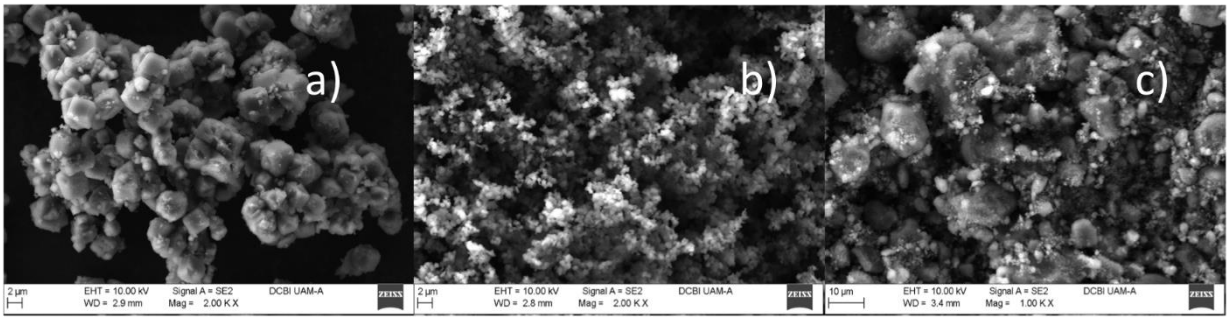


Figura 2. *Microscopias de zeolitas sintéticas: a) zeolita A, b) zeolita y c) zeolita beta*

En la Tabla 2, se presenta el análisis elemental de las zeolitas, posterior al tratamiento con NaCl para determinar la capacidad de intercambio iónico y la presencia del ion sodio en las mismas. Se observa que se logró intercambiar los iones presentes, salo en el caso de la zeolita eriotnita, donde parte del ion calcio está presente. Cabe destacar que los análisis de caracterización posteriores se realizaron con las zeolitas sódicas.

Tabla 2*. Composición elemental y relación Si/Al de zeolitas naturales posterior al intercambio con NaCl y zeolitas sintéticas*

	clinoptilolita	mordenita	eriotnita	zeolita A	zeolita Y	zeolita beta
C	48.69	13.56	9.45	37.67	41.65	23.76
O	44.18	50.35	60.26	44.82	45.71	55.03
Na	1.02	2.67	3.96	6.24	0.62	3.05
Al	1.04	4.48	5.63	5.71	3.25	1.33
Si	5.07	28.94	20.65	5.57	8.78	16.83
Ca	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00
Si/Al	4.88	6.46	3.67	0.98	2.70	13.41

En la Tabla 3 se resumen las principales características de las zeolitas naturales utilizadas en este proyecto, determinadas mediante DRX, SEM y adsorción de N_2. La relación Si/Al de cada zeolita se determinó mediante EDX, y los valores obtenidos se encuentran dentro de los valores reportados para este tipo de zeolitas (Hernández et al., 2000). Se determinó el área superficial de las zeolitas mediante adsorción de nitrógeno, estos valores son comparables con los reportados en la bibliografía (Hernández et al., 2000). Las zeolitas se trataron previamente durante diez ciclos de intercambio para lograr la eliminación de los cationes de compensación diferentes de sodio. Este proceso puede generar un aumento en la cantidad de material amorfo de las zeolitas.

Tabla 3. *Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas naturales*

Propiedad	Mordenita	Eriotnita	Clinoptilolita
Compuestos identificados	Mordenita (95.77 %)	Eriotnita (60.37 %)	Clinoptilolita (82.00 %)
		Cuarzo (15.87%)	Cuarzo (6.94 %)
	Amorfo (4.23 %)	Amorfo (23.76 %)	Amorfo (11.06 %)
Morfología	Irregular	prismas cuadrangular	poliedros
Tamaño de partícula	3.5 μm	longitudes de 1 a 3 μm y caras de 0.3 a 1 μm	4.3 μm
Relación Si/Al	6.46	3.67	4.88
Área superficial$_{BET}$ (m^2g^{-1})	123.45	308.87	274.42

En la Tabla 4 se resumen las principales características fisicoquímicas de las zeolitas sintéticas. Solamente la zeolita beta contiene material amorfo en un 18.67 %. La relación Si/Al de la zeolita a es la menor, es decir es la zeolita con mayor cantidad de aluminio y por lo tanto mayor cantidad de cationes de compensación. Sin embargo, también es la zeolita que presenta la menor área superficial, mientras que la zeolita y es la que registro la mayor área.

Tabla 4. *Propiedades fisicoquímicas de las zeolitas sintéticas*

Propiedad	Zeolita A	Zeolita Y	Zeolita beta
Compuestos identificados	Fase pura	Fase pura	Zeolita beta (81.33 %)
			Amorfo (18.67 %)
Morfología	Cúbica	Cúbica	irregular
Tamaño de partícula	2.3 μm	0.2 μ y 0.1 μm	1 a 10 μm
Relación Si/Al	0.98	2.70	13.41
Área superficial$_{BET}$ (m^2g^{-1})	36.56	620.54	540.67

Una vez determinadas las propiedades fisicoquímicas de cada zeolita, se realizó la determinación de la adsorción de hidrógeno a 77 K y hasta 15 bar de presión. Todas las zeolitas usadas en este proyecto lograron adsorber hidrógeno, sin embargo no en la misma proporción, Tabla 5.

Tabla 5. *Capacidad de almacenamiento de zeolitas naturales y zeolitas sintéticas a 77 K y 15 bar.*

Muestra	Adsorción de H_2 (%wt)
Clinoptilolita	0.81
Mordenita	1.15
Eriotnita	0.67
Zeolita A	1.50
Zeolita Y	1.83
Zeolita beta	0.45

La adsorción de hidrógeno puede modificarse, debido a diferentes parámetros como: efectos estéricos, sitios de adsorción ocupados y área superficial, entre otros. Para determinar el efecto del área superficial en la adsorción de hidrógeno en las zeolitas estudiadas, en la Figura 3(a) se muestra la relación entre las dos variables. Se observa una tendencia general en la que a menor área superficial, mayor adsorción de hidrógeno. Este resultado se debe principalmente a que el área superficial de las zeolitas esta determinado por la estructura y forma de los poros y cavidades, y particularmente la zeolita A, que tiene la menor relación Si/Al, cuenta con mayor cantidad de sitios activos (o de intercambio) donde probablemente esta interactuando el hidrogeno y con ello aumenta su adsorción. En la Figura 3(b) se presenta la gráfica de la capacidad de adsorción de hidrógeno en función de la relación Si/Al, a pesar de que los datos se encuentran más dispersos que en la Figura 3(b), se observa que la tendencia es, a menor relación Si/Al, mayor adsorción de H_2. Debido a la forma estructural de las zeolitas la mínima relación Si/Al que puede lograrse es la que tiene la zeolita A, en este sentido sería posible definir otras modificaciones en las zeolitas para lograr un aumento significativo en su capacidad de retención de este gas, ya que no sería posible modificar dicha relación.

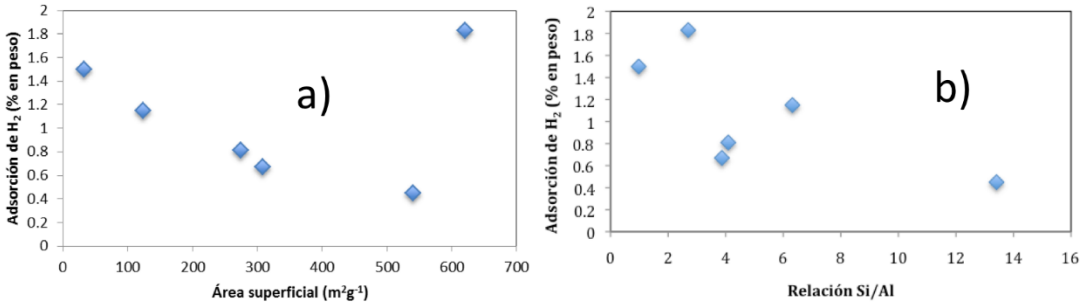


Figura 3. *a) Relaciones de la capacidad de adsorción de H_2 y el área superficial y b) de la capacidad de adsorción de H_2 de las zeolitas y la relación Si/Al*

CONCLUSIONES

En este trabajo se eligieron tres zeolitas naturales: clinoptilolita, mordenita y eriotnita y tres zeolitas sintéticas: zeolita A, zeolita y zeolita beta, para determinar la capacidad de adsorción de hidrógeno de cada una y sus propiedades fisicoquímicas. En este sentido se logró intercambiar los cationes de las zeolitas naturales por sodio, para lograr una comparación fehaciente con las zeolitas sintéticas. Se corroboró mediante EDX el intercambio catiónico y se determinó la relación Si/Al. A pesar de la variedad

de estructuras y morfologías, todas las zeolitas propuestas logran adsorber hidrógeno a 77 K y 15 bar de presión, siendo la zeolita y la de mayor capacidad con (1.83 %) en peso, seguida de la zeolita a (1.50 %), la zeolita mordenita (1.15 %), la zeolita clinoptilolita (0.81 %), la zeolita eriotnita (0.67 %) y finalmente la zeolita beta (0.45 %). Se logró una correlación entre el área superficial de las zeolitas y la capacidad de adsorción en la cual se observó que a menor área superficial mayor adsorción de H2. En la correlación de la capacidad de adsorción con la relación Si/Al también existe una tendencia, sin embargo los datos están más dispersos. En esta se mostró que a menor relación Si/Al, mayor porcentaje en peso de H2. Estos resultados sugieren que las modificaciones en las propiedades fisicoquímicas de las zeolitas, podrían aumentar la adsorción de hidrógeno, siempre y cuando se aumente la cantidad de sitios activos.

REFERENCIAS

Breck D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves. Ed. a Weley-Interscience publication, USA, p.593-699.

Curkovic L., Cerjan-Stefanovic S., Filipan T. (1997). Metal ion exchange by natural and modified zeolites. *Wat. Res.* 31, 1379-1382.

Hernández H., Corona I., Rojas F. (2000). Adsorption Characteristics of Natural Erionite, Clinoptilolite and Mordenite Zeolites from México. Kluwer Academic Publishers*. Adsorption* p. 6,33-45.

Langmi H. W., Walton A., Al-Mamouri M.M., Johnson S.R., Book D., Speight J.D., Edwards P.P., Gameson I., Anderson P.A., Harris I.R. (2003). Hydrogen adsorption in zeolites A, X, y and RHO*. Journal of alloys and compounds*, Vol. 356-357, pp. 710-715.

Lesnicenoks P. (2013) Explanation the mechanism of hydrogen adsorption in clinoptilolita from thermogravimetric experiments. CYSENI. Vol. 29.31, pp. I-10, I-17.

Ramesh K., Sammi Reddy K., Rashmi I., Biswas A. K. Subba Rao A. (2015). Crystal Morphology and Differential Meso–Micro Pore-Volume Distribution Patterns of Clinoptilolite Fractions*, India Section B: Biological Sciences*, 85, 1, 85-91.

Yoon, J. W,; Lee J. S.; Chang, J. S. (2007). Low-temperature adsorption/storage of hydrogen on FAU, MFI, and MOR zeolites with various Si/Al ratios: effect of electrostatic fields and pore structures. *Jhung SHChemistry.* Vol. 13, pp. 6502-6507.

Flexión del vidrio recocido en cuatro puntos

de Ita de la Torre Antonio Silvio

Departamento de Materiales, UAM Azcapotzalco
Av. San Pablo # 180, México, D. F., CP 02200.

add@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se determinó la flexión en cuatro puntos de un vidrio comercial que fue previamente recocido. Los resultados muestran un comportamiento lineal en la curva esfuerzo - deflexión, se observa que el valor de la pendiente de la recta se reduce, con respecto a la muestra sin tratamiento térmico de recocido. Se encontraron curvas atípicas y por el momento sin explicación, especialmente en las probetas de mayor espesor.

Palabras clave: propiedades mecánicas, vidrio, ensayo de flexión de 4 puntos.

ABSTRACT

The mechanical behavior of a commercial glass with flexion devise in four points was measure. The curve stress - strain present a linear behavior and the value of slope was lower than the one with not heat treatment, as expected. But also we obtain other type of curves not so typical, with no explanation at the moment, especially for height thick.

Key words: mechanical properties, glass, flexural test of 4 points.

INTRODUCCIÓN

El comportamiento elástico en tensión - deformación de los materiales frágiles ensayados a flexión es similar al comportamiento de los metales en ensayos de tracción: existe una relación lineal entre la tensión y la deformación.

En general, la deformación plástica de los materiales cerámicos cristalinos tiene lugar por el movimiento de dislocaciones, como ocurre en los metales. Una razón que explica la dureza y fragilidad de estos materiales es la dificultad del deslizamiento o movimiento de las dislocaciones. Existen pocos sistemas de deslizamiento, planos cristalográficos y direcciones en estos planos, a lo largo de los cuales las dislocaciones pueden moverse. Esto es una consecuencia de la naturaleza de los átomos iónicos, que están eléctricamente cargados. En el deslizamiento según algunas direcciones, iones de igual carga quedan situados a distancias muy próximas unos de otros, por lo que, debido a la repulsión electrostática, este modo de deslizamiento es muy restringido (Askeland, 1998).

Para la mayoría de los materiales frágiles el ensayo de tensión no puede realizarse de forma convencional, a causa de la presencia de imperfecciones en la superficie. Prácticamente sólo con colocar un material frágil en las mordazas de la máquina de ensayos de tensión se produce la fractura. Así, los materiales frágiles sólo se pueden probar con el ensayo de flexión o de compresión, de ahí la importancia de estos dos ensayos para estos materiales.

Los resultados del ensayo de flexión son parecidos a las curvas de esfuerzo - deformación; sin embargo se gráfica el esfuerzo en función de la deflexión y no en función de la deformación unitaria. El módulo de elasticidad en flexión o módulo de flexión, se calcula en la región elástica de dicha curva. Al deducir el esfuerzo de flexión en este ensayo se supone una respuesta lineal esfuerzo - deformación unitaria, lo que no se puede hacer en forma correcta en muchos polímeros.

El ensayo de flexión con cuatro puntos es mucho mejor para materiales que contienen imperfecciones superficiales, que como se sabe, son concentradores de los esfuerzos. Esto se debe a que el momento de flexión entre los apoyos superiores es constante y entonces las muestras tienden a romperse en un lugar al azar. Mientras que en tres puntos siempre se concentra el esfuerzo donde está el apoyo superior. Las grietas e imperfecciones tienden a permanecer cerradas durante la compresión, por eso los materiales frágiles, se diseñan de tal modo que sobre la superficie sólo actúen esfuerzos de compresión. Muchas veces se encuentra que los materiales frágiles fallan cuando los esfuerzos de compresión son mucho mayores que los esfuerzos de tensión (Callister, 1995 y Reed Hill, 1980). Este equipo se diseñó y mejoró en base a las experiencias anteriores (Martínez y de Ita, 2005), (De Ita *et al.*, 2006), (De Ita *et al.*, 2007).

METODOLOGÍA

Se utilizó vidrio comercial común de diferentes espesores: 0.2, 0.3 y 0.6 cm. Las dimensiones de las probetas fueron de 14 cm de largo por 2 cm de ancho y de los espesores mencionados. El dispositivo de flexión de cuatro puntos se diseñó y construyó parcialmente en nuestro laboratorio para las máquinas universales de pruebas mecánicas, especialmente de tensión: la Monsanto y la United. En la figura 1 se ven las partes del dispositivo.

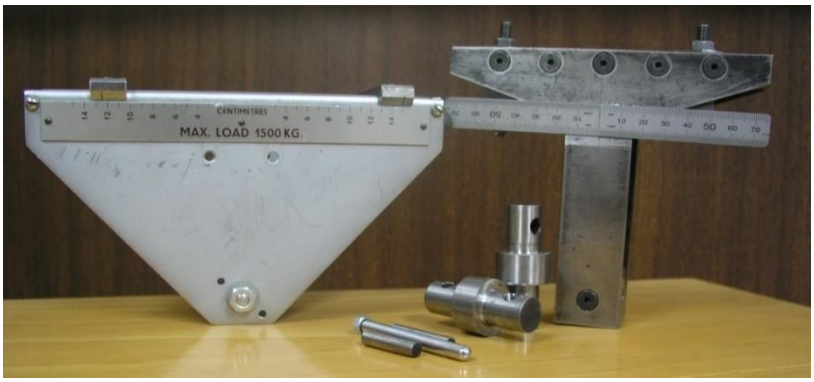


Figura 1. *Fotografía del dispositivo para flexión en cuatro puntos*

Desarrollo

Se colocó el dispositivo en la máquina de pruebas United y se montaron las probetas como se muestra en la figura 2. Se probaron las diferentes muestras de vidrio comercial sin tratamiento térmico y después de un recocido a 300 °C por una hora. Las dimensiones de las probetas empleadas fueron las siguientes: longitud total 14 cm, longitud entre apoyos inferiores 12.5 cm y longitud real entre apoyos superiores 11.5 cm.

Para asegurar el buen alineamiento de todo el sistema se utilizó una precarga de 0.5 kilogramos a una velocidad de 0.3 cm / minuto, una vez alcanzado el equilibrio se procedió a realizar la prueba hasta la fractura, con la velocidad de 0.5 cm / minuto, registrando un dato por segundo, durante la prueba. Se encontró que una carga máxima de 5 kilogramos y un alargamiento máximo de 5 mm eran suficientes para los espesores estudiados. Todos los parámetros se programaron en el equipo y los resultados carga - desplazamiento, se convirtieron en Excel para calcular los valores de esfuerzo – deformación. La forma típica de presentar los resultados de flexión es carga o esfuerzo contra deflexión para observar una línea recta. Este resultado es el típico del ensayo de un material frágil, como es el caso del vidrio. Para cada una de las gráficas se determinó el módulo de Young o elástico correspondiente.

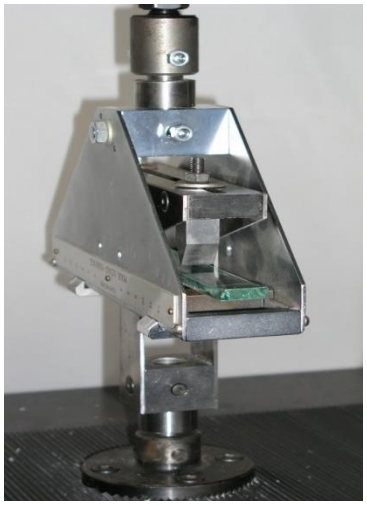


Figura 2. *Fotografía del dispositivo completo y ya montado en la máquina United. La probeta de vidrio está en la parte media y se puede observar uno de los apoyos superiores apuntando hacia abajo*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 3 se presentan las gráficas obtenidas para los diferentes espesores. Se observa que los valores se agrupan por su espesor. Un grupo para dos milímetros y otro para seis milímetros. Lo más interesante es que ambos grupos tienen prácticamente la misma pendiente, el valor del módulo de Young, como se muestra en las ecuaciones de la figura 3, solo hay una pequeña diferencia en los valores.

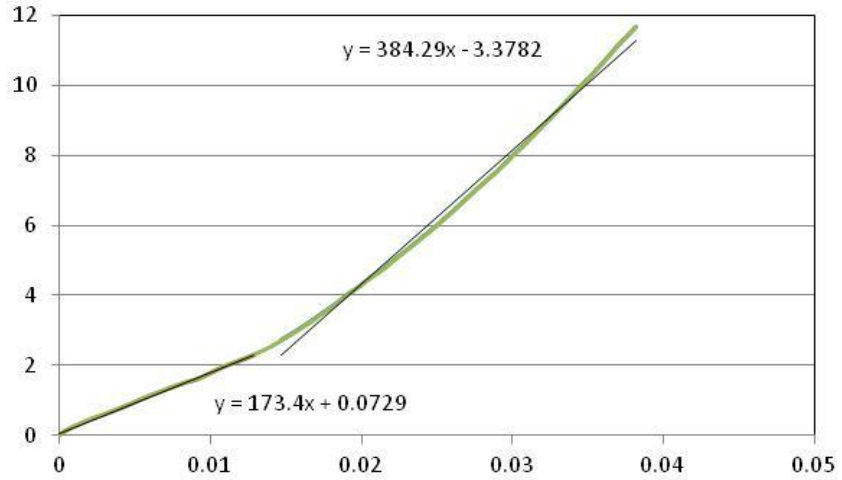


Figura 3. *Gráfica de dos espesores, 3 de cada uno, con el cálculo de la pendiente*

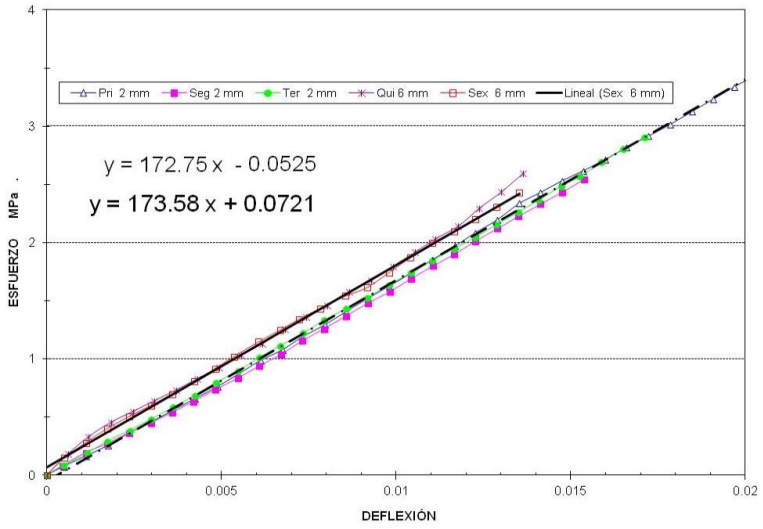


Figura 4. *Gráfica para un espesor antes y después del tratamiento a 300 °C por una hora, con el cálculo de la pendiente*

En la figura 4 se presenta, en otra escala el comportamiento obtenido en un vidrio de tres milímetros de espesor antes y después del recocido. Como era de esperar el material sin tratamiento térmico es mucho más resistente que el tratado térmicamente ya que presenta un valor mayor en su módulo de

Young. Por otro lado, recordando el comportamiento de los metales, se esperaba que la deformación fuese mayor en el material tratado térmicamente, esto no ocurre, y la recta es más corta con respecto a la del vidrio sin tratamiento térmico.

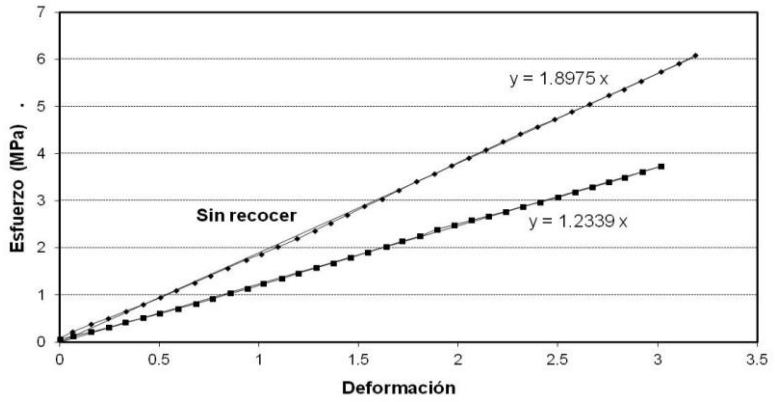


Figura 5. *Gráfica para un vidrio de 6 mm de espesor con un comportamiento atípico dos partes con diferentes pendientes*

En la figura 5 se muestra un resultado inesperado, en lugar de tener una sola pendiente se puede ver claramente que tiene dos pendientes muy diferentes como si se tratara de dos materiales distintos. La muestra corresponde al mismo grupo de materiales de la gráfica de la figura 1, pero su comportamiento es muy diferente, al probar varias muestras encontramos también este comportamiento en otras muestras del mismo espesor. Una primera evaluación podría sugerir que el material presenta un endurecimiento por deformación, que no es común observar en materiales frágiles.

CONCLUSIONES

No se encontraron valores en la literatura especializada para comparar con nuestros resultados. Los valores de las pendientes de las rectas en cada espesor son constantes, como se esperaba, y con un intervalo de error no muy grande, aunque se observa que depende un poco del espesor. Esto indica que las muestras no tienen propiedades uniformes en todo el volumen y especialmente en la superficie.

El proceso de tratamiento térmico de recocido produce una disminución en el Módulo de Young. Aunque la cantidad de la deformación decrece también.

Se observó un cambio de pendiente, comportamiento atípico, en probetas de mayor espesor lo que se atribuye a procesos de endurecimiento en el material. Dicho comportamiento podría observarse en aquellas muestras de menor espesor si se someten a temperaturas y tiempos de recocido más largos.

Por otro lado pensamos que estudios de microscopía electrónica in situ serán de gran importancia para poder explicar el comportamiento de estos materiales.

REFERENCIAS

Askeland D. R., (1998). Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 3ª Ed., Internacional Thomson Editores, D. F., México.

Callister W. D. Jr., (1995). Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales, Editorial Reverté, S. A., México.

De Ita A., Domínguez D., Macías L., (2006). Diseño y construcción de un dispositivo para flexión en cuatro puntos. *XI Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas*, México, D. F.

De Ita A., Téllez L., Cárdenas J., (2007). Efecto del ciclo de recocido en el módulo de ruptura del vidrio plano sódico – cálcico, *XXVIII Encuentro Nacional de la AMIDIQ*, Manzanillo, Colima, 1- 4 Mayo.

Martínez O., de Ita A., (2005). Reconstrucción de un equipo para ensayos deflexión. *Memorias de la 10ª Reunión Nacional Académica de Física y Matemáticas*, ESFM del IPN, México, D. F., 328 - 332.

Reed Hill R. E., (1980). Principios Metalurgia Física, CECSA, México, D. F.

Síntesis de los fosfolivinos $LiNi_xCo_{1-x}PO_4$ ($0 \leq X \leq 1$) por el método de combustión sólida

Mendoza Ramos Laura Esmeralda, Chávez García María de Lourdes
García Mejía Tania Ariadna

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
Avenida Universidad No. 3000, México, D. F. CP 04510.

lauresmr@hotmail.com

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los fosfolivinos del tipo $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ y su serie de composiciones con $0 \leq X \leq 1$, se sintetizaron a través de la síntesis por combustión sólida. La caracterización de cada composición se realizó por difracción de rayos X (DRX), y se determinó que cada composición cristaliza en una estructura de fosfolivino con una disminución en los parámetros a_0 y b_0 con base a la sustitución de Ni^{2+} por Co^{2+}.

Palabras clave: fosfolivinos, $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$, combustión sólida.

ABSTRACT

The phospholivines of type $LiNi_XCo_{1-X}PO4$ and series of compositions with $0 \leq X \leq 1$, were synthesized by solid synthesis by combustion. The characterization of each composition was performed by X-ray diffraction (XRD), and found that each composition crystallizes in a structure of phospholivine with a decrease in the parameters a_0 and b_0 based on the substitution of Ni^{2+} by Co^{2+}.

Keyword: phospholivines, $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$, solid combustión.

INTRODUCCIÓN

Los pigmentos cerámicos son compuestos termoestables, con resistencia química, física y ambiental; que se caracterizan, por impartir color en las superficies en donde son incorporados (Corbeil et al., 2008). En los pigmentos, por un lado, el desarrollo de color está en función del cromóforo que se añade en la estructura, como es el caso de los cationes metálicos de la primera serie de transición; y de la coordinación que adopten (Meseguer et al., 2007; Llusar et al., 2015; Llusar et al., 2010). Por otro lado, el aumento de la gama de color en los pigmentos es modificada por la concentración de los cromóforos a través de la sustitución de dos o más iones metálicos en la estructura (El Jazouli et al., 2014).

Los metalofosfatos forman redes tridimensionales, integradas por grupos fosfatos, metales de transición, alcalinos y/o alcalinotérreos, su acomodo en el espacio produce túneles que les permite el intercambio o la sustitución de diferentes iones, tal es el caso de los compuestos con estructura de fosfolivinos (Llusar et al., 2010). Éstos se han estudiado, principalmente, por sus propiedades electroquímicas (Kurzeweii y Brandt, 2009; Priya et al., 2013; Huang et al., 2009; Devaraju et al., 2008), mientras que su estudio en el área de los pigmentos es escasa (Corbeil et al., 2002; Casadio et al., 2012).

Los compuestos de fosfolivinos a pesar de ser conocidos como pigmentos desde inicios del siglo XIX (Corbeil et al., 2002), por sus propiedades pigmentantes y decorativas, no han sido desarrollados como tales, dado, que el estudio de estos compuestos se ha centrado en el campo de la electroquímica, de aquí surge el objetivo de esta investigación que es sintetizar pigmentos con estructura de fosfolivino $LiNi_xCo_{1-X}PO_4$ y el desarrollo de nuevos colores y tonalidades a través de la incorporación de Co^{2+} y Ni^{2+}.

Los fosfolivinos son compuestos del tipo $AMPO_4$ (A= Li^+, Na^+; M=Fe^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}), los que provienen de la familia de los olivinos; pertenecen al sistema ortorrómbico con grupo espacial *Pnma;* de empaque hexagonal distorsionado, formado por los oxígenos. La estructura de los fosfolivinos es una red tridimensional de poliedros, constituida por cadenas de tetraedros, T (PO_4^{3-}) y octaedros, O (iones A^+ y M^{2+}). En donde las unidades del tipo AO_6 se disponen en zigzag a lo largo de los ejes y y *z; los* MO_6 en el plano *xy*, y por los vértices a las unidades (PO_4^{3-}) para formar cadenas de tetraedros figura 1, (Köntje et al., 2014).

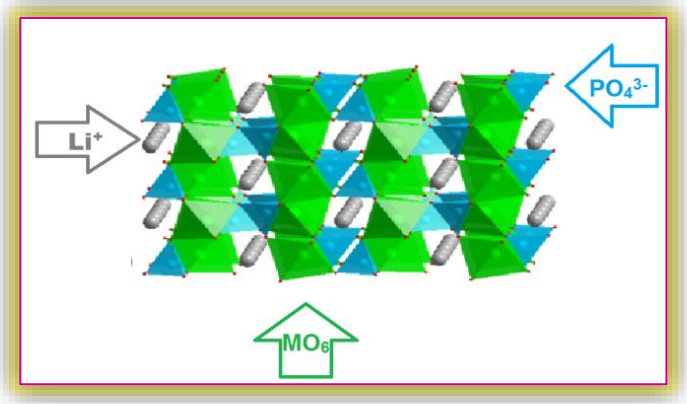


Figura 1*.Estructura del fosfolivino $LiMPO_4$ ($M=Ni^{2+}yCo^{2+}$), tetraedros de (PO_4^{3-}) en azul y los octaedros MO_6 en verde*

Los fosfolivinos de litio con cobalto ($LiCoPO_4$) y níquel ($LiNiPO_4$), se han preparado por rutas y condiciones de síntesis diferentes, en el estudio de sus propiedades electroquímicas, Tabla 1. Por reacción de estado sólido en dos etapas, se sintetizaron las composiciones para $LiNi_xCo_{1-X}PO_4$, con

X=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, por molienda de NiO, CoO y LiH_2PO_4, durante 2 h; con posterior calentamiento a 375°C por 20 h; de aquí el polvo se molturó para formar pastillas para someterlas a 775°C, por 48 h, y los productos finales se pulverizaron a tamaños de partícula menor a los 45 □m. Las muestras por DRX mostraron la formación de una solución sólida de tipo fosfolivino, como fase principal, más una secundaria, conformada por $NiO/Co_3O_4/Li_2PO_4$, menor al 5% (Wolfenstine y Allen, 2004). La solución sólida de los fosfolivinos de cobalto y níquel se confirmó por medio de la síntesis del composito $LiNi_{1-X}CoxPO_4/C$, con 0≤X≤1, en intervalos de 0.2, por síntesis sol-gel de $Co(NO_3)_2•6H_2O$, $Ni(NO_3)_2•6H_2O$, $LiNO_3$, $NH_3H_2PO_4$, en agua destilada con agitación vigorosa a 40°C por 24 h; el precursor obtenido se calentó a 650°C, por 8 h en una atmósfera ligeramente reductora (Ar-H2, 85:15%). Los compositos $LiNi_{1-X}CoxPO_4/C$ interactuaron con agua destilada y el ácido cítrico monohidratado (agente quelante), para producir un precursor gel con tamaño de partícula fino. Esta composición se agitó para formar un líquido y la solución se calentó a 40°C por 24 h con agitación constante para obtener una apariencia homogénea. Después el gel se calentó a 350°C, 3h para remover el agua y descomponer los nitratos, para finalmente el producto se calentó a 650°C, 8 h en una atmósfera ligeramente reductora, para caracterizar por DRX. Sus difractogramas revelaron la formación de la fase pura del olivino y una impureza de Ni_3P (Örnek et al., 2015).

Tabla 1. *Métodos de síntesis de los fosfolivinos* $LiNi_xCo_{1-X}PO_4$, (0≤X≤1)

Fosfolivino	Síntesis
$LiCoPO_4$	Reacción en estado sólido (Amine et al., 2000)
	Solvotermal (Boulineau y Gutel, 2015)
	Sol-gel (Poovinzhi and Selladurai, 2011)
	Hidrotermal (Markevich et al., 2011)
$LiNiPO_4$	Combustión (Vijayan et al., 2014)
	Reacción en estado sólido (Minakshi et al., 2011)
	Reacción en estado sólido (Goñi et al., 1996)
$LiNi_XCo_{1-X}PO_4$	Reacción en estado sólido (Wolfenstine y Allen, 2004)
	Sol-gel (Örnek et al., 2015)

El propósito de este estudio es sintetizar la familia de los fosfolivinos, en fase pura, $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ (0≤X≤1; intervalo 0.1), por el método de combustión sólida, CS. Este tipo de síntesis es un método rápido y económico con la que se producen fases puras con partículas de tamaño nanométrico (Pereira et al., 2015; Mukasyan et al., 2015). La reacción parte de una disolución de compuestos oxidantes, con un combustible, en este trabajo se utilizan nitratos y urea, respectivamente (Ozutsumi et al., 1995). La reacción es de tipo óxido-reducción, exotérmica, la que aprovecha la temperatura descomposición de la urea a 550°C para la reacción de los sólidos (Baneshi et al., 2014).

METODOLOGÍA

La síntesis de las composiciones de $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ ($0 \leq X \leq 1$, en intervalos de 0.1), por CS se realizaron a través de una disolución, en cantidades estequiométricas de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $LiNO_3$, $NH_3H_2PO_4$ y CH_4N_2O (reactivos analíticos, 99.9%) en agua destilada. La disolución se trasladó a una cápsula de porcelana para calentarse en parrilla a 65°C, con agitación constante hasta la formación de un precipitado. La cápsula se calentó de forma directa, por medio de un mechero Fisher para eliminar el agua y realizar la combustión sólida a 550°C, para obtener el producto final. La temperatura de cristalización de los sólidos, se realizó a 800°C por 16 h. La caracterización de los productos se efectuó por DRX de polvos, en un difractómetro modelo D8 ADVANCE marca Bruker con radiación $\lambda_{Cu\ K\alpha}$, filtro de Ni, un tamaño de paso 0.02 segundos con ángulo en 2θ y un tiempo de 0.6 segundos en un intervalo de 16 a 60 unidades en 2θ.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los difractogramas de la serie de composiciones de $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ ($0 \leq X \leq 1$, en intervalos de 0.1), Figura 2, muestran la formación de una fase pura, indexada bajo la fase del fosfolivino (ICDD $LiCoPO_4$ 00-032-0552; $LiNiPO_4$ 00-0320578) con grupo espacial *Pnma*. Las señales d_{hkl}, muestran un ligero desplazamiento resultado del ingreso de Ni^{2+} en la estructura del $LiCoPO_4$, Tabla 2.

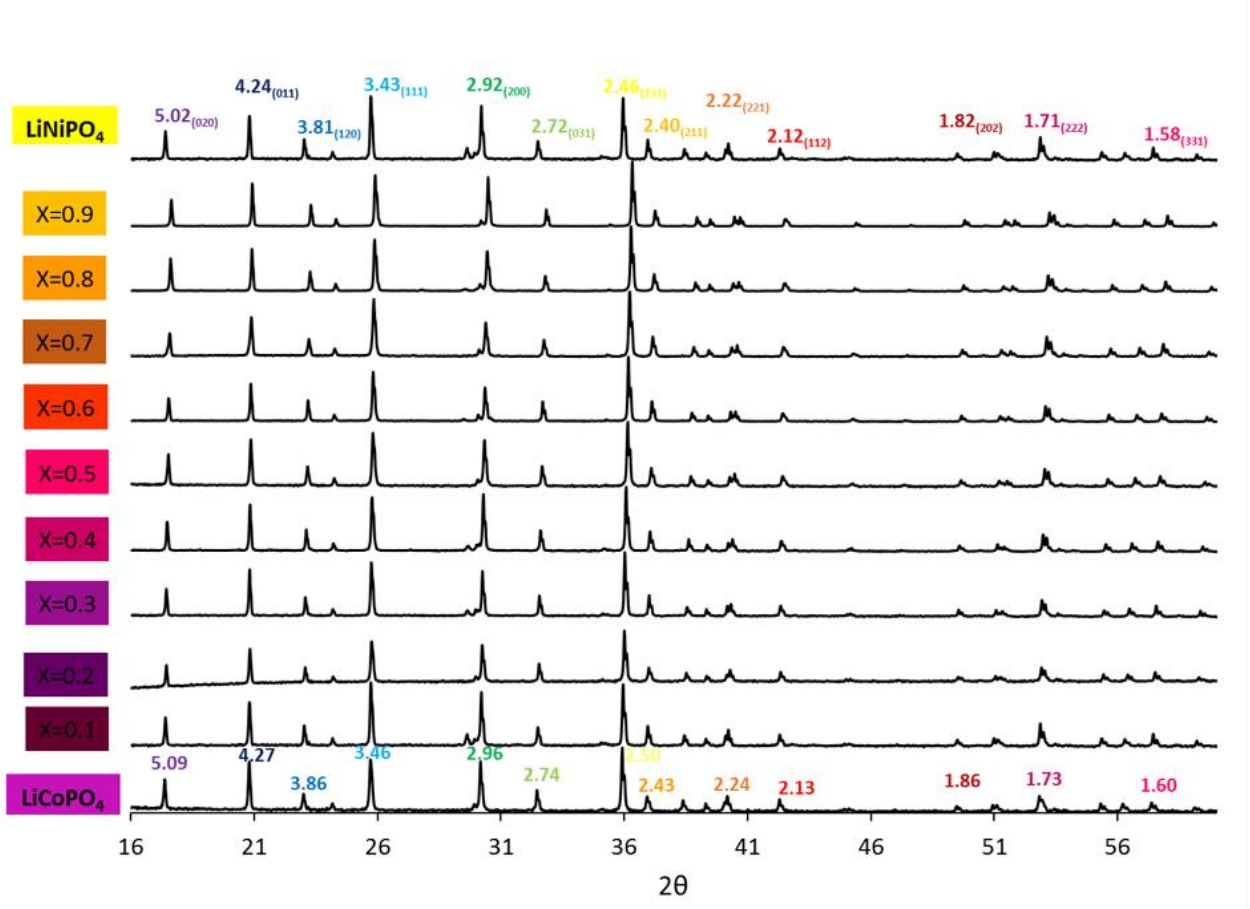


Figura 2. *DRX de $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ ($0 \leq X \leq 1$; intervalo 0.1).*

Tabla 2. *Distancias, d_{hkl}, e índices para $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ (0≤X≤1; intervalo 0.1)*

$LiCoPO_4$ $d_{(hkl)}$ (Å)	$LiNiPO_4$ $d_{(hkl)}$ (Å)	(h k l)
5.02	5.09	(020)
4.24	4.27	(011)
3.81	3.86	(120)
3.43	3.46	(111)
2.92	2.96	(200)
2.72	2.74	(031)
2.46	2.50	(131)
2.40	2.43	(211)
2.22	2.24	(221)
2.12	2.13	(112)
1.82	1.86	(202)
1.71	1.73	(222)
1.58	1.60	(331)

Los parámetros de red para la celda ortorrómbica a_0 y b_0 muestran variación debido al ingreso de Ni^{2+} en la estructural de LiCoPO4, a consecuencia de la sustitución por el Co^{2+}, en los sitios octaédricos, resultado de las diferencias de los radios iónicos [Ni^{2+} (69 pm); Co^{2+} (88.5 pm)]. Las cadenas de los octaedros, MO_6, se encuentran localizados en los ejes *x* y *y*, por lo que sólo se modifican los parámetros a_0 y b_0, mientras que el parámetro c_0 no se ve afectado debido a la disposición de los octaedros de LiO_6, Tabla 3 (Örnek et al., 2015).

El tamaño de cristalito para $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ (0≤X≤1; intervalo 0.1), se determinó con la fórmula de Scherrer (ecuación 1), Tabla 3.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$ Ecuación 1

En donde:

D= es el tamaño promedio del cristal

K= es el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0

λ= es la longitud de onda

β= es el ancho a media altura de la señal de difracción de la muestra

θ= es el ángulo de Brägg

Los resultados de este estudio, para la síntesis de $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ (0≤X≤1) se desarrollaron en forma detallada en intervalos de 0.1, por el método de combustión sólida. La disolución sólida mostró la formación de una fase pura en comparación con las síntesis por estado sólido (Wolfenstine y Allen, 2004) y sol-gel (Örnek et al., 2015). El método CS es sencillo, efectivo y asegura la posibilidad en la obtención de fases puras, evitando la formación de fases secundarias e indeseables, y la producción de nanopartículas. La síntesis por CS tiene la ventaja que se realiza en una etapa (disolución de los reactivos, calentamiento moderado y combustión), en comparación con la de estado sólido, en donde la formación de los fosfolivinos se realizó en dos etapas, a partir de los óxidos de los metales de transición, los cuales no reaccionan fácilmente, por lo que hay la necesidad de activarlos por molienda

y/o calentamiento como fue el caso en la obtención de la disolución sólida de $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$, para las composiciones X para 0.2, 0.5 y 0.8. Los resultados arrojaron una fase pura correspondiente a los fosfolivinos, mezclada, a la que se llamó fase secundaria, lo que en realidad es una mezcla de tres fases de NiO, Co_3O y Li_3PO_4; el trabajo se enfocó en la medición de las propiedades electroquímicas. Por lo que los resultados de caracterización por DRX, los difractogramas muestran ruido de fondo; no se aprecian adecuadamente las señales, y no se calcularon los parámetros de la celda. La reacción por estado sólido proporcionó tamaños de cristalito de orden micrométrico (Wolfenstine y Allen, 2004). La síntesis por CS es simple en comparación con la de sol-gel para los fosfolivinos ($LiNi_XCo_{1-X}PO_4$; con X = 0,0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1), los autores la presentan como una técnica sencilla, aún así lleva varias etapas desde la disolución y la obtención del precursor, para continuar con varias, de disolución, lavados, y secados, con el fin de obtener polvos finos del orden de los nanómetros. Los resultados mostraron la producción de una solución sólida para el intervalo de sus composiciones, conformada por una fase pura, con una impureza de Ni_3P (Örnek et al., 2015). Por lo que la síntesis por CS es un método alternativo, rápido y eficiente para la obtención de compuestos con estructura de fosfolivinos $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$, ya que no requiere de preparar precursores, atmósferas inertes, moliendas y tratamientos térmicos adicionales para la eliminación de impurezas; no hay formación de fases secundarias, y el tamaño del cristalito es del orden nanométrico.

Tabla 3. *Parámetros de red a_0, b_0, c_0 para $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ ($0 \leq X \leq 1$; intervalo 0.1)*

Composición	Tamaño del cristalito (nm)	Parámetros de red (Å)		
		a_0	b_0	c_0
$LiCoPO_4$	80.13	10.191	5.917	4.693
$LiNi_{0.1}Co_{0.9}PO_4$	81.15	10.182	5.908	4.692
$LiNi_{0.2}Co_{0.8}PO_4$	84.32	10.164	5.896	4.692
$LiNi_{0.3}Co_{0.7}PO_4$	91.64	10.147	5.887	4.691
$LiNi_{0.4}Co_{0.6}PO_4$	85.31	10.123	5.874	4.689
$LiNi_{0.5}Co_{0.5}PO_4$	86.02	10.102	5.866	4.689
$LiNi_{0.6}Co_{0.4}PO_4$	86.27	10.090	5.859	4.688
$LiNi_{0.7}Co_{0.3}PO_4$	87.63	10.087	5.849	4.679
$LiNi_{0.8}Co_{0.2}PO_4$	84.48	10.065	5.834	4.679
$LiNi_{0.9}Co_{0.1}PO_4$	90.26	10.048	5.823	4.669
$LiNiPO_4$	63.42	10.024	5.846	4.670

CONCLUSIONES

La síntesis por combustión sólida, permitió la obtención de la disolución sólida de $LiNi_XCo_{1-X}PO_4$ con $0 \leq X \leq 1$, en intervalos de 0.1. Por DRX se identificó una fase pura, lo que confirmó la sustitución de Ni^{2+} por Co^{2+} en la estructura del fosfolivino.

La modificación de los parámetros a_0 y b_0 confirman la sustitución de los cationes, ya que presentan una disminución en sus valores conforme ingresa Ni^{2+} al fosfolivino $LiCoPO_4$.

REFERENCIAS

Amine, K. Yasuda, H., Yamachi, M. (2000). Olivine $LiCoPO_4$ as 4.8 V electrode material for lithium batteries. *Electrochemical and Solid- State letters*. 3: 179-179.

Baneshi, J., Haghighi, M., Jodeiri., N., Abdollahifar, M., Ajamein, H. (2014). Urea-nitrate combustion synthesis of ZrO_2 and CeO_2 doped CuO/Al_2O_3 nanocatalyst used in steam reforming biomethanol for hydrogen production. *Ceramics International*. 40: 14177-14184.

Boulineau, A., Gutel, T. (2015). Revealing electrochemically induced antisite defects in $LiCoPO_4$: Evolution upon cycling. *American Chemical Society*. 27: 802-807.

Casadio, F., Bezúr, A., Fiedler, I., Muir, K., Trad, T., Maccagnola, S. (2012). Pablo Picasso to Jasper Johns: a Raman study of cobalt-based synthetic inorganic pigments. *Journal of Raman Spectroscopy*. 43, 11: 1761-1768

Corbeil, M., Charland, J., Moffatt, E. (2002). The characterization of cobalt violet pigments. *Studies in Conservation*. 47: 237-249.

Devaraju, M., Rangappa, D., Honma, I. (2008). Controlled synthesis of plate-like $LiCoPO_4$ nanoparticles via supercritical method and their electrode property. *Electrochimica Acta*. 85: 548-553.

El Jazouli, A., Tbib, B., Demourges, A., Gaudon, M. (2014). Structure and color of diphosphate pigments with square pyramid environment around chromophore ions (Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}). *Dyes and Pigments*. 104: 67-74.

Goñi, A., Lezama, L., Barberis, G., Pizarro, J., Arriortua, M., Rojo, T. (1996). Magnetic properties on the $LiMPO_4$ (M=Co, Ni) compounds. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 164: 251-255.

Huang, H., Faulker, Barker, J., Saidi, M. (2009). Lithium metal phosphates, power and automotive applications. *Journal of Power Sources*. 189: 748-751.

Köntje, M., Memm, M., Axmann, P., Wolhlfahrt-Mehres, M. (2014). Substituted transition metal phospho olivines $LiMM´PO_4$ (M=Mn, M´=Fe, Co, Mg): Optimisation routes for $LiMnPO_4$. *Progress in Solid State Chemistry*. 1-12.

Kurzweil, P., Brandt, K. (2009). Secondary batteries-lithium rechargeable systems. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sourses*. 1-26.

Llusar, M., García, E., García, M., Gargori, C., Badenes, J., Monrós, G. (2015). Synthesis, stability and coloring properties of yellow-orange pigments based on Ni-doped karrooite $(Ni,Mg)Ti_2O_5$. *Journal of European Ceramic Society*. 35: 357-376.

Llusar, M., Zielinska, A., Tena, M., Badenes, J., Monrós, G. (2010). Blue-violet ceramic pigments base on Co and $Co_{2-x}Mg_xP_2O_7$ diphosphates. *Journal of the European Ceramic Society*. 30: 1887-1896.

Markevich, E., Sharabi, R., Haik, O., Borgel, V., Salitra, G., Aurbach, D., Semrau, G. Schemidt, M., Schall, N., Stinner, C. (2011). Raman spectroscopy of carbon-coated $LiCoPO_4$ and $LiFePO_4$ olivines. *Journal of Sources*. 196: 6433-6439.

Meseguer, S., Tena, M., Gargori, C., Badenes, J., Llusar, M., Monrós, G. (2007). Structure and color of cobalt ceramic pigments from phosphates. *Ceramics International*. 33: 843-849.

Minakshi, M., Singh, P., Appadoo, D., Martin, D. (2011). Synthesis and characterization of olivine $LiNiPO_4$ for aqueous rechargeable battery. *Electrochimica Acta*. 56: 4356-4360.

Mukasyan, A., Rogachev, A., Thippa, J., Reddy, S. (2015). Combustion synthesis in nanostructured reactive systems. *Advanced Powder Technology*. 26: 954-976.

Örnek, Ahmet., Bulut, E., Can, M. (2015) Influence of gradual substitution on lithium nickel phosphate nano-scale composites for voltaje applications. *Materials Characterization*. 106: 152-162.

Ozutsumi, K., Taguchi, Y., Kawashim, T. (1995). Thermodynamics of formation of urea complex with manganese (II), nickel (II) and zinc (II) ions in N,N-dimethylformamide. *PubMed*. 42: 535-541.

Pereira, D., Fraga, C., Caldas, V. (2015). Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis. *Powder Technology*. 269: 481-487.

Poovizhi, P., Selladurai, S. (2011). Study of pristine and carbon-coated $LiCoPO_4$ olivine material synthesized by modified sol-gel method. *Ionics*. 17: 13-19.

Priya, S., Jyothsa, U., Praveen, P., Balakrishnan, A., Subramanian, K., Shantikumar, V., Nair, V., Sivakumar, N. (2013). Synthesis and characterization of electrophoretically deposited nanostructured $LiCoPO_4$ for rechargeable lithium ion batteries. *ISRN Nanotechnology*. 1-5.

Vijayan, L., Cheruku, R., Govindaraj, G. (2014). Electrical, optical and magnetic investigations on $LiNiPO_4$ based olivines synthesized by solution combustion technique. *Materials Research Bulletin*. 50: 341-347.

Wolfenstine, J., Allen, J. (2004). $LiNiPO_4$-$LiCoPO_4$ solid solutions as cathodes. *Journal of Power Sources*. 136:150-153.

Estudio preliminar de escoria de cobre como precursor potencial para la síntesis de geopolímeros

Cortés Salmerón Oscar Fernando, Chávez García María de Lourdes,
García Mejía Tania Ariadna

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
Avenida Universidad No. 3000, México, D. F. CP 04510.

cosofos@hotmail.com

Fecha de aceptación: 12 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En este proyecto se estudió una escoria de Cobre de origen mexicano, para determinar su potencial como precursor geopolimérico. Se determinó que el contenido de sílice y alúmina es suficiente para realizar la activación alcalina de la escoria, y producir geopolímeros a partir de la misma. La relación Si/Al calculada de la materia estudiada es elevada respecto a la considerada óptima por algunos autores. Se realizaron pruebas de activación alcalina con hidróxido de sodio 14 M y con silicato de sodio con concentración 3.87 M de Na_2O y 3.99 M de SiO_2. Los productos resultaron no ser manejables, o pobremente manejables y tuvieron un tiempo de fraguado excesivamente largo, especialmente las pruebas activadas con hidróxido de sodio 14 M.

Palabras Clave: geopolímeros, escoria de Cobre, activación alcalina.

ABSTRACT

In this project, Mexican copper slag was studied, to determine its potential as a geopolymeric precursor. It was determined that its content of silica and alumina is enough for alkali activation and gepolymer synthesis. The Si/Al molar ratio of the studied material is high in comparison with the ratio considered optimal by some authors. The slag was tested through alkali activation using 14 M sodium hydroxide solution and sodium silicate solution with 3.87 M Na_2O and 3.99 M SiO_2. The products were not workable, or poorly workable and had an excessively high setting time, especially those activated with 14 M sodium hydroxide.

Key words: geopolymers, copper slag, alkali activation.

INTRODUCCIÓN

Los geopolímeros (GP's) son una familia de materiales sólidos sintetizados mediante la mezcla de una fuente de aluminosilicatos y una disolución alcalina (Davidovits 1991). El producto resultante es una red compuesta por subunidades tetraédricas de silicio unidos por átomos de oxígeno. Algunos átomos de silicio en la red son sustituidos por cationes Al^{3+} con coordinación tetraédrica, que al estar coordinados con átomos de oxígeno, tienen una carga desbalanceada que es neutralizada por un catión alcalino (Davidovits 1991). La clasificación de los GPs, en base a la nomenclatura de Davidovits, en función de la relación Si/Al molar del sistema, se muestra en la figura 1.

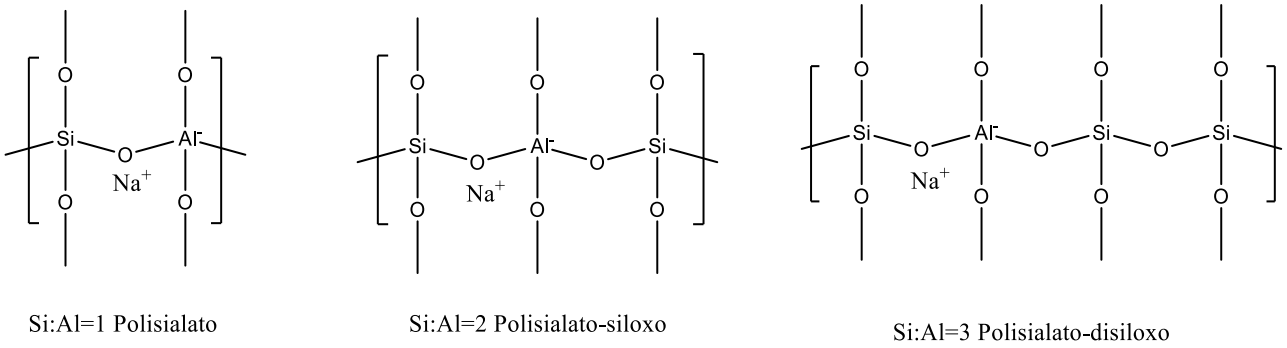


Figura 1. *Nomenclatura de geopolímeros de Davidovits (1991)*

Hay un interés químico creciente en los geopolímeros, debido a que son potencialmente útiles, en una amplia variedad de aplicaciones, como materiales de construcción, aislantes térmicos, adhesivos, y refractarios, entre otras (Singh et al. 2015; Duxson et al. 2007). En la industria de la construcción, el estudio de los GPs ha despertado interés, ya que poseen propiedades mecánicas comparables con las del cemento Portland ordinario, con la ventaja de producir una cantidad prácticamente nula de emisiones, durante su fabricación (Gartner 2004).

Como fuente de aluminosilicatos para la síntesis de GPs se han utilizado una variedad de materias primas, incluyendo metacaolín, cenizas volantes y escorias debido a su contenido de aluminosilicatos y su estructura amorfa (Purdon 1940; Palomo, Grutzeck, y Blanco 1999; Yunsheng et al. 2007).

Las escorias son los subproductos no metálicos formados por óxidos de silicio, aluminio, calcio y hierro generados a partir de la obtención de metales y aceros por medio de procesos pirometalúrgicos, contienen una fase cristalina y una fase vítrea, la proporción de ésta depende del grado de polimerización en la red del silicato (Proctor et al. 2000).

Se ha estudiado el empleo de escoria de Cobre como material de ajuste de hierro en cemento. El cemento preparado con escoria de Cobre presenta propiedades térmicas convenientes, en comparación con el cemento ajustado con óxido de hierro, ya que disminuye sustancialmente la temperatura de calcinación. Además elimina la necesidad de usar mineralizadores (Guo 2003). La escoria de Cobre es un potencial precursor geopolimérico, si su relación Si/Al molar es cercana a 2, que es la que presenta propiedades óptimas al producir geopolímeros (Zhang et al. 2009). Se ha estudiado la síntesis de geopolímeros a partir de escorias de Cobre, y níquel, así como relaves mineros de Cobre con buenos resultados(Amhara, Zhang, y Zhang 2012; Kalinkin et al. 2012).

METODOLOGÍA

El precursor para la síntesis de geopolímeros es una escoria de Cobre. La caracterización se realizó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro D8 ADVANCE marca Bruker, λ_{Cu}, con filtro de Ni, tamaño de paso 0.02° de 2θ y tiempo de paso de 0.6 s. y por espectroscopía infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) en un espectrómetro SPECTRUM 400 Perkin Elmer con transformada de Fourier por reflectancia total atenuada en modo trasmisión, en el infrarrojo medio (4000-400 cm^{-1}). La composición se determinó mediante fluorescencia de rayos X.

Se propusieron dos pruebas de activación alcalina para la escoria de Cobre:

1) la escoria fue activada alcalinamente con una solución de hidróxido de sodio 14 M, con una relación activador/escoria de 0.25, 0.35 y 0.45.

2) la escoria se activó con una disolución de silicato de sodio con 6% de sodio respecto a la masa de escoria, con un módulo de 1, y una relación activador/escoria de 0.25 ($|Na_2O|$=3.87 M; $|SiO_2|$=3.99 M).

En ambos casos la activación alcalina se realizó en un mortero de ágata durante 10 minutos, con un periodo de agitación posterior de 10 minutos. El producto se dejó fraguar en condiciones ambientales. Se realizaron observaciones cualitativas sobre los productos de activación alcalina.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la escoria de Cobre

A continuación se muestra el análisis de fluorescencia de rayos X de la escoria de Cobre, con la composición aproximada de la misma.

Tabla 1. *Composición química de la escoria de Cobre obtenida por fluorescencia de rayos X*

Elemento	SiO_2	TiO2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Suma
%	33.12	0.22	4.67	45.46	0.39	0.42	11.68	2.64	0.77	0.10	99.46

Con los datos de la Tabla 1 se calcula la relación Si/Al molar. El valor obtenido es 6.02, que excede el valor óptimo de 2 (Zhang et al., 2007).

En el difractograma de la escoria de Cobre se aprecian las fases principales: fayalita, que corresponde a un olivino de Fe y Si rico en Fe; y hedenbergita, que consiste en un compuesto de Ca, Fe y Si rico en Fe; así como una proporción pequeña de magnetita. Esto es consistente con la composición proporcionada en FRX (Tabla 1), que indica contenidos altos de sílice, óxido de hierro y óxido de calcio.

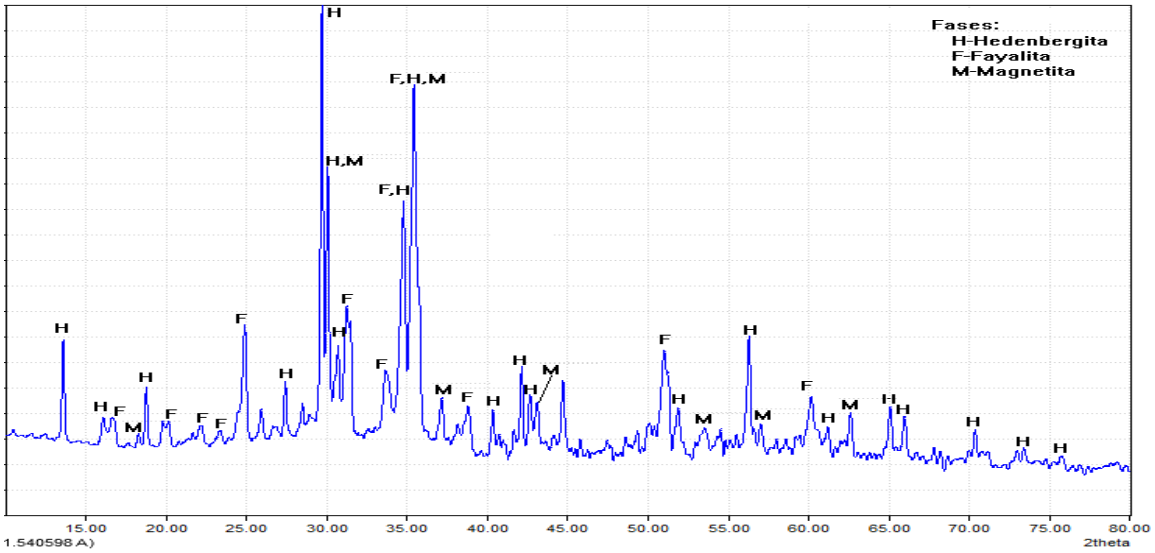


Figura 2. *Difractograma de escoria de Cobre*

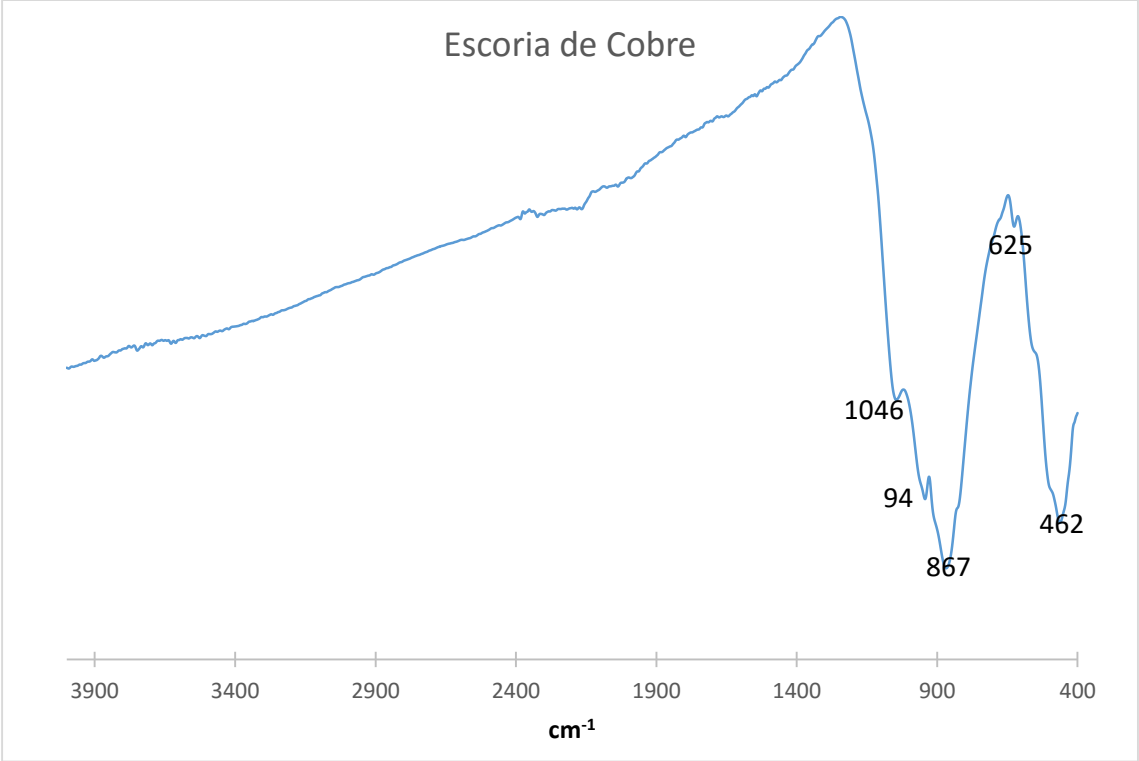


Figura 3. *Espectro infrarrojo de escoria de Cobre*

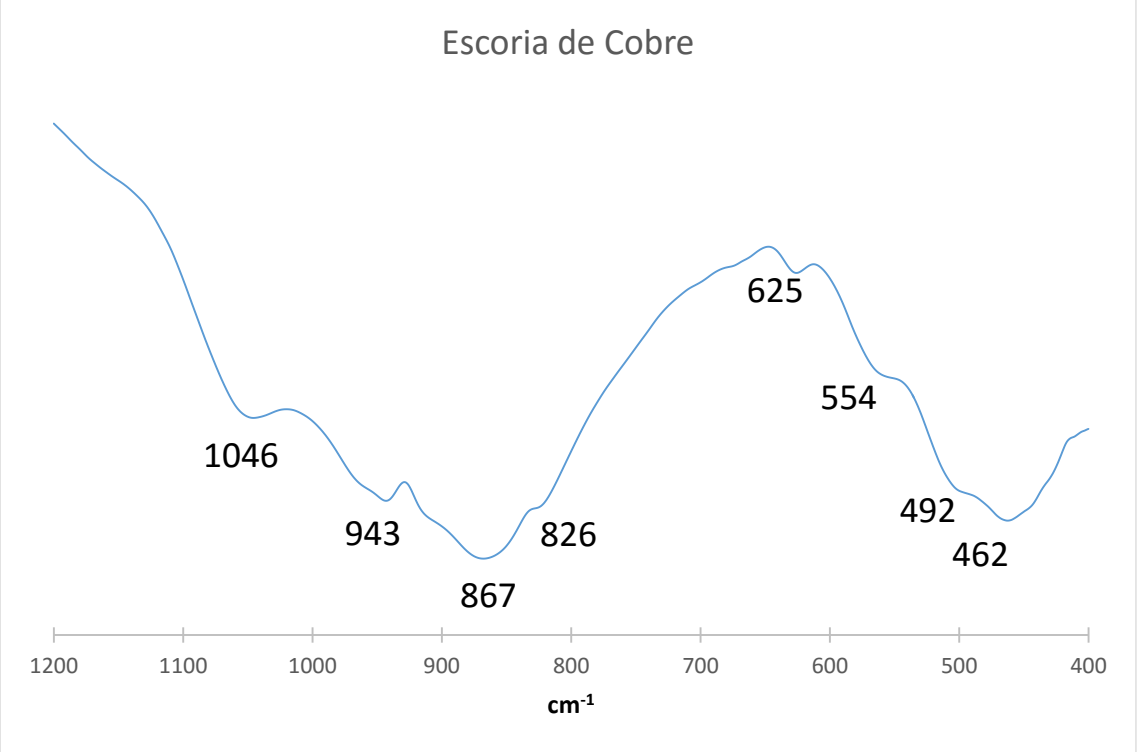


Figura 4. *Espectro infrarrojo de escoria de Cobre (acercamiento a zona 400-1200 cm^{-1})*

El espectro infrarrojo de la escoria de Cobre muestra una zona amplia en la zona de 1200 a 700 cm^{-1}, compuesta por tres bandas alrededor de 1045, 943 y 867 cm^{-1}, resultado de la división de las vibraciones de estiramiento asimétrico Si-O coordinado tetraédricamente con diferentes tipos de simetría. Se aprecia una señal alrededor de 826 cm^{-1} debida al estiramiento simétrico de Si-O con coordinación tetraédrica. Las bandas entre 610 y 460 cm^{-1} se atribuyen a la división de la vibración de flexión asimétrica de los enlaces Si-O en SiO_4. Las bandas encontradas debajo de 500 cm^{-1} se atribuyen a las vibraciones simétricas de flexión del SiO_4, y a la traslación de alguno de los cationes divalentes (Ca, Mg) (Mihailova y Mehandjiev 2010). Las bandas relativas a vibraciones de aluminio son difíciles de apreciar debido a la proporción en que se encuentra en el sistema.

Pruebas de activación alcalina

Activación con hidróxido de sodio

El producto con la relación activador escoria 0.25 no fue manejable (En este estudio, el término “manejable” se refiere a una muestra con fluidez suficiente para ser colocada de manera satisfactoria en un molde, y permitir la obtención de un producto homogéneo, compacto y sin poros). Los productos activados con relación activador/escoria 0.35 y 0.45 resultaron ser más manejables. La hidratación de la escoria es rápida, ninguno de los productos fraguó en condiciones ambientales, por lo que se llevaron a tratamiento térmico a 80°C durante 24 horas.

Activación con metasilicato de sodio

El producto fue difícil de manejar durante el mezclado. No se introdujo por completo al molde y tardó aproximadamente 48 horas en fraguar en condiciones ambientales.

Tras algunos días todos los productos desarrollaron signos de carbonatación temprana. Todos los productos tardaron varios días en fraguar. Estos efectos negativos (fraguado lento) pueden deberse a la relación Si/Al que presenta la escoria, puesto que el aluminio ayuda a aumentar la reactividad de la materia prima, a alcanzar propiedades elevadas a tiempos cortos, y a fraguar más rápidamente. (Sakulich et al. 2010; de Silva y Sagoe-Crenstil 2008).

CONCLUSIONES

La proporción de sílice que contiene la escoria de Cobre que se plantea en este proyecto como precursor geopolimérico es adecuada para la activación alcalina. La proporción de alúmina es suficiente para permitir que la escoria sea activada, pero no para estimular una reacción rápida. La escoria de Cobre presenta la ventaja de disminuir el requerimiento de agua para la activación alcalina de la escoria. Se propone compensar la deficiencia de aluminio en la escoria utilizando una forma reactiva de aluminio, como por ejemplo aluminato de sodio, que se solubiliza en medio básico, común en las soluciones activadoras para estos sistemas.

REFERENCIAS

Ahmari, Saeed, Lianyang Zhang, y Jinhong Zhang. (2012). «Effects of activator type/concentration and curing temperature on alkali-activated binder based on copper mine tailings.» *Journal of Materials Science* 47 (16): 5933-45. doi:10.1007/s10853-012-6497-9.

Davidovits, Joseph. (1991). «Geopolymers.» *Journal of Thermal Analysis* 37: 1633-56. doi:10.1007/BF01912193.

De Silva, P ., y Kwesi Sagoe-Crenstil. (2008). «The Effect of Al 2 O 3 and SiO 2 On Setting and Hardening of Na 2 O-Al 2 O 3 -SiO 2 - H 2 O Geopolymer Systems.» *Journal of Australian Ceramic Society* 44 (1): 39-46. doi:10.1016/j.cemconres.2007.10.003.

Duxson, P., a. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, a. Palomo, y J. S J Van Deventer. (2007). «Geopolymer technology: The current state of the art.» *Journal of Materials Science* 42 (4): 2917-33. doi:10.1007/s10853-006-0637-z.

Gartner, Ellis. (2004). «Industrially interesting approaches to “low-CO2” cements». *Cement and Concrete Research*. doi:10.1016/j.cemconres.2004.01.021.

Guo, Y. 2003. «Investigations on the use of industrial wastes in cement production.» *Arid Environmental Monitoring* 17 (3): 177-79.

Kalinkin, a. M., Sanjay Kumar, B. I. Gurevich, T. C. Alex, E. V. Kalinkina, V. V. Tyukavkina, V. T. Kalinnikov, y Rakesh Kumar. (2012). «Geopolymerization behavior of Cu-Ni slag mechanically activated in air and in CO 2 atmosphere.» *International Journal of Mineral Processing* 112-113. Elsevier B.V.: 101-6. doi:10.1016/j.minpro.2012.05.001.

Mihailova, I, y D Mehandjiev. (2010). «Characterization of fayalite from copper slags.» *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 45: 317-26. http://www.researchgate.net/publication/256503470_CHARACTERIZATION_OF_FAYALITE_FROM_COPPER_SLAGS/file/9c9605232d6741c8ef.pdf.

Palomo, A., M. W. Grutzeck, y M. T. Blanco. (1999). «Alkali-activated fly ashes: a cement for the future.» *Cement and Concrete Research* 29: 1323-29. doi:10.1016/S0008-8846(98)00243-9.

Proctor, D. M., K. A. Fehling, E. C. Shay, J. L. Wittenborn, J. J. Green, C. Avent, R. D. Bigham, et al. (2000). «Physical and chemical characteristics of blast furnace, basic oxygen furnace, and electric arc

furnace steel industry slags.» *Environmental Science and Technology* 34: 1576-82. doi:10.1021/es9906002.

Purdon, A. O. (1940). «The action of alkalies on blast furnace slag.» *Journal of the Society of Chemical Industry* 59: 191-202.

Sakulich, Aaron R., Edward Anderson, Caroline L. Schauer, y Michel W. Barsoum. (2010). «Influence of Si:Al ratio on the microstructural and mechanical properties of a fine-limestone aggregate alkali-activated slag concrete.» *Materials and Structures* 43 (7): 1025-35. doi:10.1617/s11527-009-9563-2.

Singh, B., G. Ishwarya, M. Gupta, y S.K. Bhattacharyya. (2015). «Geopolymer concrete: a review of some recent developments.» *Construction and Building Materials* 85. Elsevier Ltd: 78-90. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.036.

Yunsheng, Zhang, Sun Wei, Chen Qianli, y Chen Lin. (2007). «Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of slag based geopolymer.» *Journal of Hazardous Materials* 143 (1-2): 206-13. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.09.033.

Zhang, Yunsheng, Wei Sun, Wei She, y Guowei Sun. (2009). «Synthesis and heavy metal immobilization behaviors of fly ash based gepolymer.» *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition* 24 (5): 819-25. doi:10.1007/s11595-009-5819-5.

Contraste de la metodología de adsorción de colorantes en MOF's versus ozonación

Ramírez Quirós Yara, Loera Serna Sandra, Ortiz Romero Vargas María Elba ,
Solís Correa Hugo Eduardo, García Janet, Garduño Marta B.

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

sls@orreo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se presenta el contraste de dos metodologías: una química y otra física, empleadas en el tratamiento de aguas y suelos contaminados con compuestos orgánicos. Por una parte los procesos de oxidación avanzada ofrecen una rápida remoción del color ya que son oxidantes fuertes. La otra alternativa es la adsorción, que se basa en solo adsorber las moléculas de los colorantes mediante compuestos metal orgánicos porosos, o redes metal orgánicas, - denominados MOF (por sus siglas en inglés: metal organic frameworks)- que poseen propiedades adsorbentes y catalíticas y favorecen la retención de moléculas orgánicas, sin dañar su estructura. El estudio se centró en una MOF de Cobre ($Cu_3(BTC)_2$) con estructura cúbica y de fácil síntesis. En ambas metodologías se experimenta con el colorante violeta cristal.

Palabras clave: ozonación, violeta cristal, MOF, adsorción.

ABSTRACT

This work presents the contrast of two methodologies, one chemical and one physical, used in the treatment of water and soil contaminated with organic compounds. The first one, ozonation, an advanced oxidation process, offer a quick color removal as they are strong oxidants. The second one, adsorption, is based on adsorbing the molecules of the dyes with Metal Organic Frameworks (MOF's), which have adsorptive and catalytic properties that favor the retention of Organic Molecules, as some dyes, without damaging their structure. The study is focused on a copper (Cu_3 $(BTC)_2$) MOF, with cubic structure and easy synthesis. Both methodologies are tested using crystal violet dye.

Key words: ozonation, violet crystal, MOF, adsorption.

INTRODUCCIÓN

El hecho de que el agua sea un recurso de carácter no renovable, preocupa a la sociedad por lo que resulta de suma importancia su cuidado y tratamiento. Se considera contaminante a las sustancias que dan color al agua. Entre las industrias que emplean colorantes se encuentran la textil, la de papel, la alimenticia, la del curtido de la piel y la cosmética (Malinauskiene *et al*., 2012). Especialmente, el acabado de la industria textil tiene un consumo específico de agua (aprox. 150 L/kg de producto), parte de la cual se debe a los procesos de teñido y enjuague. De la producción mundial actual de materias colorantes cerca de 10 millones de kg /año, entre 1 y 2 millones de kg de colorantes activos son aportados a la biosfera, ya sea disueltos o suspendidos en el agua, (Mansilla *et al.*, 2001, INEGI, 2011).

Los procesos de oxidación avanzada (POA's) frecuentemente se emplean en el tratamiento de aguas y suelos contaminados con compuestos orgánicos. Los POA´s ofrecen una rápida remoción del color, sobre todo la ozonación, ya que son oxidantes fuertes y manejan grandes volúmenes de agua, sin embargo, tienen elevados costos de operación (Salazar, 2004).

Se ha considerado que los procesos de oxidación avanzada son eficientes en cuanto a remoción de colorantes de efluentes textiles, pues en algunos casos se han logrado con ellos remociones de hasta 100% de ciertos colorantes y si es aplicado de forma correcta no se generan compuestos tóxicos como productos de la reacción. También se ha observado que los procesos de oxidación avanzada de compuestos orgánicos pueden involucrar la química de radicales libres, principalmente HO•, lo cual no se ha investigado en forma suficiente (Brena, 2012).

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente, (Janiak y Vieth, 2010).

La adsorción física suele ser resultado de fuerzas de Van der Waals, con lo que por naturaleza al ser la unión bastante débil la adsorción física puede ser reversible ya que puede romperse por cambios en la temperatura, presión y concentración. Por otro lado, la adsorción química es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, esto hace que este tipo de adsorción sea irreversible (Iuga *et a*l., 2014). Este último tipo de adsorción es de gran interés en catálisis, pero raramente se usa para separaciones. (Hernández, 2014). La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos que tienen orígenes químicos, biológicos o naturales los cuales han mostrado ser efectivos para remover los contaminantes de las aguas residuales y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros (Enamul *et al*., 2011).

En el presente trabajo se contrasta el uso de la ozonación como una técnica de degradación de colorantes con la utilización de materiales metal orgánicos porosos o redes metal orgánicas o MOF (por sus siglas en ingles: metal organic frameworks), que poseen propiedades adsorbentes y catalíticas que favorecen la retención de moléculas orgánicas como algunos colorantes. El estudio se centro en una MOF de Cobre (Cu_3 $(BTC)_2$) con estructura cúbica y de fácil síntesis.

Violeta cristal

El violeta de metilo 10B, comúnmente denominado violeta cristal, violeta de genciana, violeta básico número 3, cloruro de hexametilrosanilina, violeta de anilina, pioctanina azul, hexametil-p-rosanilina, es el nombre dado a un grupo de compuestos químicos empleados como indicadores de pH y colorantes (Garduño, 2014). Algunas propiedades del colorante se muestran en la tabla 1. En la figura 1 se muestra su estructura molecular.

Tabla 1. *Propiedades y Características Físicas del colorante Violeta Cristal*

Formula condensada	$C_{25}H_{30}N_3Cl$
Peso molecular	407.99
Apariencia	Cristales azul-verdosos
Solubilidad en agua a 25 C	4 g/L o 1.68%
Solubilidad en etanol	13.87%
Otros disolventes	Dietilenglicol y dipropilenglicol
Temperatura de fusión	194 C
λ_{MAX}	588 nm

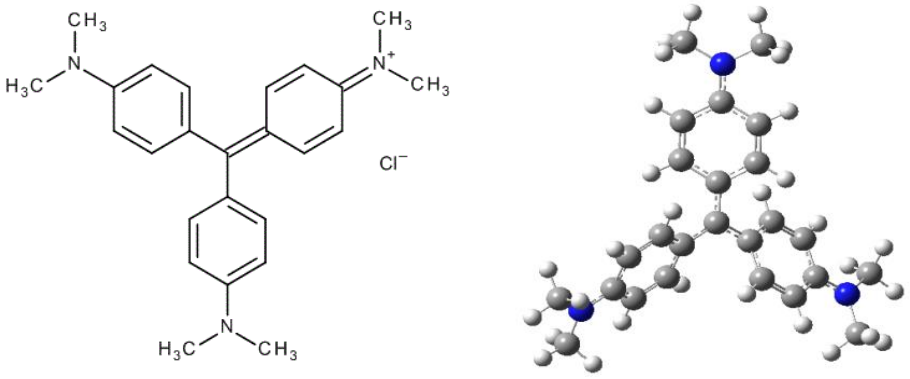


Figura 1. *Estructura molecular del colorante Violeta Cristal*

METODOLOGÍA

Ozonación

La oxidación del colorante violeta cristal se llevó a cabo utilizando un generador de ozono marca RESIDUAL©, con un flujo de oxígeno de 0.4 L/m. El ozono producido pasó al interior de un reactor de vidrio con capacidad de 300 mL con tapa de tres orificios para la entrada de oxígeno enriquecido con ozono, la salida de los gases ya usados y un ducto de toma de muestra donde hay contacto con la disolución del colorante a temperatura ambiente (Figura 2). La solución de trabajo fue de 100 mg/L. Durante el proceso de ozonación se tomaron muestras de la solución para la cuantificación del colorante oxidado. La identificación del violeta cristal se realizó por espectrofotometría UV –Vis, para determinar a qué longitud de onda se produce el punto máximo del espectro electrónico, sobre los cuales se realizará el estudio.

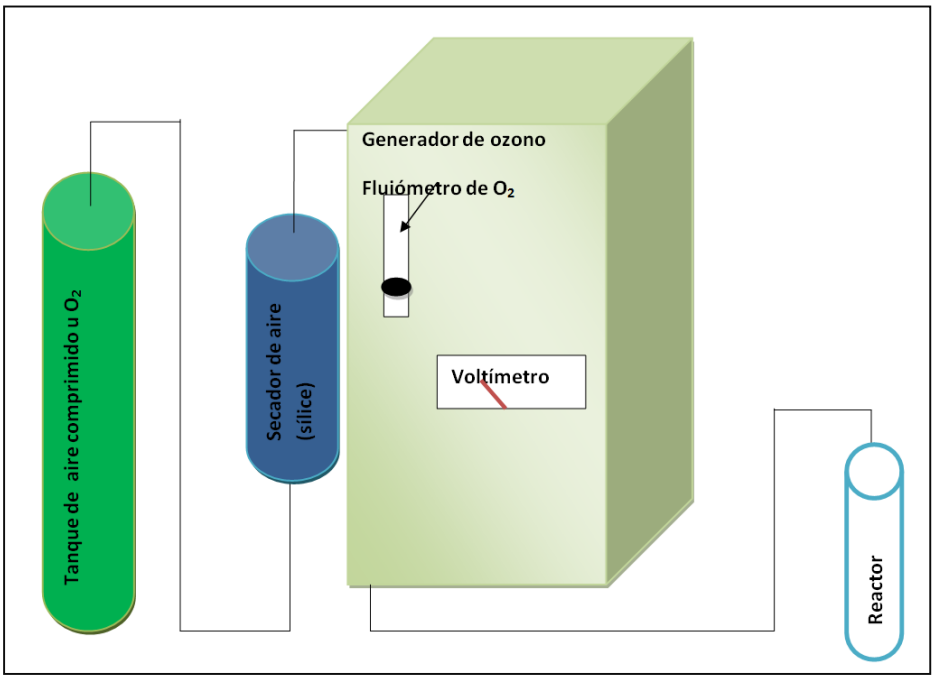


Figura 2. *Diagrama de montaje del equipo de experimentación para ozono*

Se preparó una curva de calibración, absorbancia en función de la concentración, obteniendo las absorbancias de los máximos en soluciones que cambian en 1/10 de la concentración inicial. En la figura 3 se muestra el espectrofotómetro UV-vis empleado.

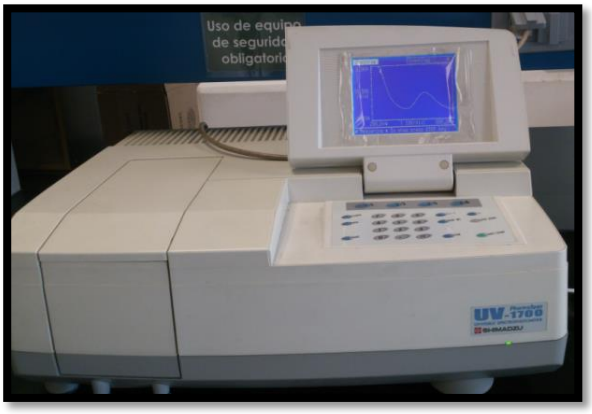


Figura 3. *Espectrofotómetro marca Shimadzu UV-1700*

Adsorción

Antes de llevar a cabo la adsorción del colorante violeta cristal se realizó la síntesis de la MOF de Cobre descrita a continuación:

Se pesaron 0.500 g del ligante orgánico ácido1, 3, 5 bifenilotricarboxilato de Cobre (BTC), se agregó a 150 mL de agua desionizada y se agitó hasta su completa disolución. Se pesaron 0.8622 g de nitrato de Cobre (Cu(NO3)2) que se agregaron en 40 mL de etanol, una vez preparada esta solución se adicionó gota a gota el ligante y se dejó en agitación durante 24 horas para la formación de la MOF. a

continuación la solución se colocó en tubos para centrifugar en el equipo Hettich UNIVERSAL 320 a 55 rpm durante 30 minutos; una vez separadas las fases, el líquido se almacenó en recipientes de plástico para análisis posteriores, en cuanto al sólido, se dejó secar en la estufa a 50°C durante 24 horas, finalmente fue retirado de los tubos con la ayuda de una espátula, posteriormente se trituro en un mortero para obtener un polvo fino de color azul y se almacenó en envases de plástico para su posterior caracterización**.**

Una vez obtenida la MOF se sometió a un tratamiento de deshidratación. A continuación, se vertieron 0.5 g de MOF en un porta muestras y se colocó en tratamiento térmico a 100 ºC durante 12 horas. Pasando este periodo de tiempo, rápidamente se pesó el filtro para conocer los gramos de impurezas que contenía, y se colocó en 50 mL de solución de colorante a 50 ppm, mezclando muy bien y prolongando la agitación 24 horas más. Al término del proceso anterior se centrifugó la mezcla durante 40 minutos a 55 rpm, posteriormente se retiró el líquido remanente de los tubos para caracterizarlo por medio de UV-Vis y el sólido se dejó secar en la estufa a 50 °C por 12 horas para finalmente retirarlo de los tubos con una espátula y triturarlo en un mortero para obtener un polvo fino, que se almacenó para su caracterización.

Para la identificación de productos de la oxidación mediante espectroscopia infrarroja se contó con el espectro infrarrojo del colorante (en fase sólida) publicado por el fabricante. Al término de un experimento de degradación del colorante, de preferencia cuando la solución de trabajo ya estaba incolora, se procedió a la evaporación total del residual con el objeto de obtener sólidos que sean analizables por espectroscopia infrarroja. Con este espectro se intentó encontrar los posibles productos a través de grupos funcionales, y las señales que dan origen a la toxicidad potencial de las moléculas.

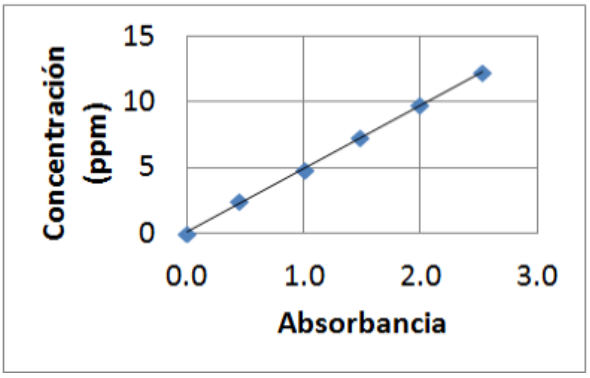
En el caso de la adsorción del colorante con la MOF, el líquido obtenido como remanente después de la centrifugación se procedió a su evaporación total hasta obtener un sólido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se presentan los resultados de la curva de calibración que proviene del ajuste lineal. Así se puede determinar cualquier concentración del colorante, tabla 2 y figura 4. Esta ecuación lineal presentó un coeficiente de correlación de 0.999.

Tabla 2. *Datos experimentales de concentración y absorbancia del colorante violeta cristal formado*

Absorbancia [Abs]	Concentración [ppm]
0.637	5
1.303	10
1.904	15
2.451	20
2.812	25
3.411	30
3.817	35



$y = 4.821x + 0.135$
$R^2 = 0.999$

Figura 4. Curva de Calibración

La cinética de degradación consistió en tomar muestras de 10 mL durante la ozonación, previa espera del tiempo de estabilización del flujo de O_3/O_2, que se almacenaron en tubos de ensayo de 13 x 100 mm (ver la figura 5 y tabla 3), una muestra por minuto durante 9 minutos, tiempo en que la solución del reactor sufrió la decoloración total, aunque el equipo todavía detectó una absorbancia de 0.037. Cada una de las muestras fue analizada mediante el espectro completo y se midió la absorbancia a 591-592 nm. Esto no se puede considerar un "corrimiento" de la señal, $\lambda_{MAX\ de}$ 590 nm (ver tabla 3).

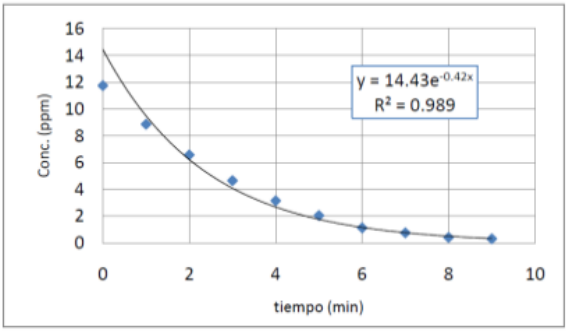


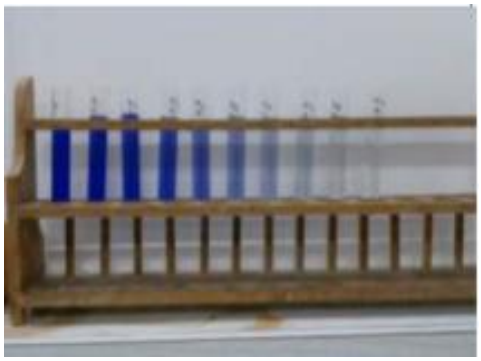
Figura 5. *Degradación del violeta cristal por ozonación*

Las absorbancias fueron convertidas a concentraciones de acuerdo a la ecuación de calibración y la gráfica de concentración vs tiempo se muestra en la Figura 5. La gráfica corresponde a una cinética de orden 1 (el orden de reacción respecto al colorante), porque el ozono al ser alimentado constantemente, no cambia de concentración en la solución y por lo tanto su orden particular es cero. La ecuación cinética es

$$C = 14.53e^{-0.42*t} \quad \text{ec. (1)}$$

Que corresponde a la rapidez observada. El valor de la concentración inicial es superior al esperado y el valor de $R^2 = 0.989$.

***Tabla 3**. Degradación del Violeta cristal por ozonación seguida a □ = 591 nm*

	Muestra	□	T (min)	A	C [ppm]
	0	591	0	2.408	11.74
	1	591	1	1.810	8.86
	2	590	2	1.335	6.57
	3	591	3	0.937	4.65
	4	591	4	0.625	3.14
	5	591	5	0.397	2.05
	6	592	6	0.206	1.13
	7	591	7	0.129	0.76
	8	592	8	0.058	0.41
	9	585	9	0.037	0.31

En la Figura 6 se muestran los espectros inicial y final del experimento de degradación, que revela que la ozonación prácticamente destruye toda la molécula del colorante y en la región visible (400 a 800 nm), la absorbancia final es prácticamente cero.

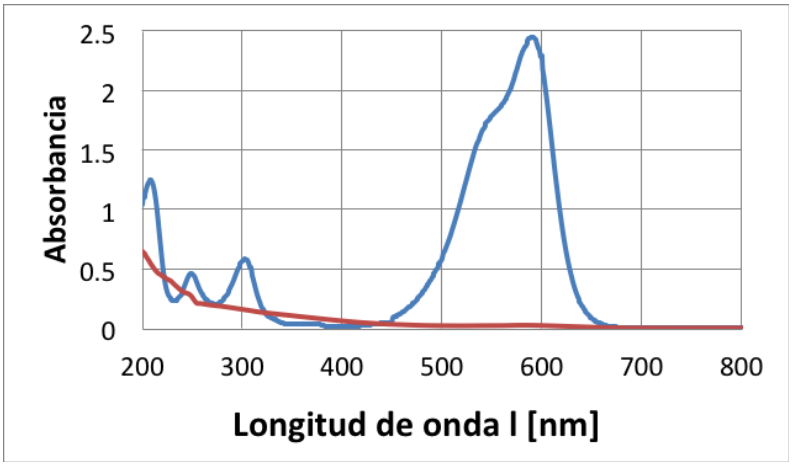


***Figura 6**. Espectro de absorción en el UV visible del violeta cristal antes (línea azul) y después (línea roja) de la degradación*

Adsorción del violeta cristal en la MOF

La curva de calibración que se obtuvo para este colorante se realizó con una solución de etanol-agua con 21-79% respectivamente como disolvente, misma que se usó para realizar la síntesis de la MOF y a temperatura ambiente, los valores obtenidos a partir del equipo de espectrofotometría se representan en la Tabla 4. Se puede observar una retención del colorante por la MOF de 96.3%

Tabla 4. *Valores de remoción obtenidos en las diferentes metodologías del colorante violeta cristal*

Muestra	Concentración inicial (ppm)	Concentración en el líquido remanente	Concentración adsorbida por la MOF	Absorbancia	% Retención en la MOF
Post-síntesis	50	1.847	48.152	0.420	96.30

El colorante adsorbido se analizó mediante espectroscopia en el infrarrojo, Se identificaron bandas intensas y bien definidas en el espectro de la MOF sintetizada con el colorante violeta cristal en lo que se observa son las bandas pertenecientes a los grupos funcionales de la MOF y el colorante, (Figura 7). Para la MOF se observa en las bandas (cm-1): 1644.46, 1614.93, 1557.57, 1444.83, 1370.57, 1112.69, 1043.55, 758.42, 728.46 y 593.40, el grupo aromático trisubstituido y en la banda 938.61 al grupo carboxilato, esto es debido al ligante orgánico (BTC) que tiene la MOF en su molécula. Las bandas 1644.46 y 1614.96, corresponden a los modos vibracionales asociados a el ion cloruro y las aminas primarias y secundarias siendo estos parte de los grupos funcionales del colorante, (Tabla 5).

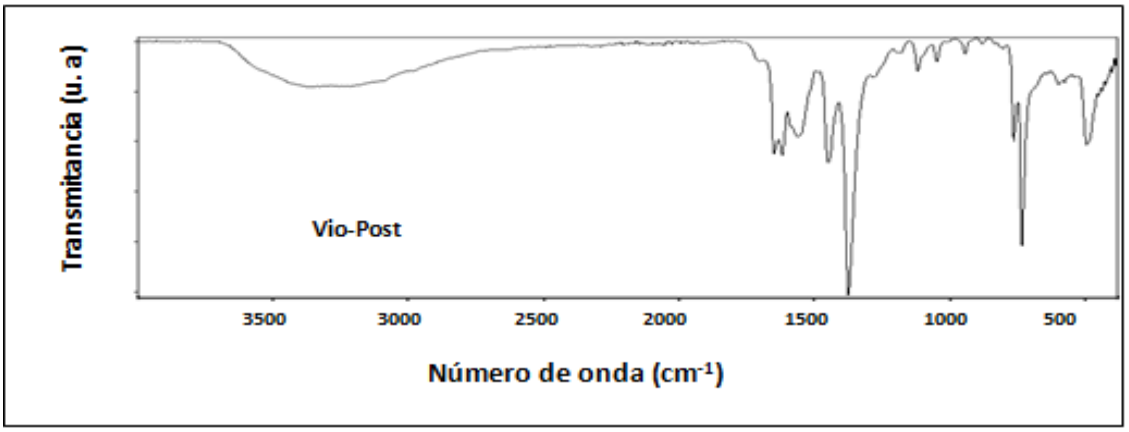


Figura 7. *Espectro del colorante violeta cristal adsorbido*

Tabla 5. *Bandas correspondientes a los grupos funcionales identificados en el espectro del colorante violeta cristal básica en la fase post-síntesis*

Bandas identificadas	Grupos funcionales
3293.48	OH^-
1644.46	Aromático trisubstituido, R-NO_2, Cl^-, CH_2NH_2, CH2-NH-CH_2
1614.93	Aromático trisubstituido, R-NO_2, Cl^-, CH_2NH_2, CH2-NH-CH_2
1557.57	Aromático trisubstituido
1444.83	Aromático trisubstituido, R-NO_2
1370.57	Aromático trisubstituido, NO_3
1275.82	CH_2OH
1112.69	Aromático trisubstituido
1043.55	Aromático trisubstituido, CH_2OH
938.61	-CO-OH
758.42	Aromático trisubstituido
728.46	Aromático trisubstituido
593.40	Aromático trisubstituido
488.66	R-NO_2

CONCLUSIONES

La degradación por ozonación del colorante violeta cristal fue de 95%, mientras que la MOF logró retener por adsorción 96% del mismo. El contraste de las dos metodologías indica que ambos procesos se puede implementar en el tratamiento de aguas residuales de la industria textil, después del proceso

de tinción de la tela, para remover con mayor eficiencia el colorante. Como trabajo a futuro se sugiere estudiar la desorción de los colorantes de la MOF sin afectar su estructura, para que sean reutilizadas sus propiedades coloridas. Cabe mencionar que la síntesis de la MOF no necesita disolventes coordinantes, carcinogénicos o de alta toxicidad, adicionalmente no requiere de altas temperaturas y de lavados que pudieran incrementar los costos de síntesis o los problemas ambientales.

REFERENCIAS

Enamul H., Won J.J., Sung Hwa J. (2011), Adsorptive removal of methyl orange and methylene blue from aqueous solution with a metal-organic framework material, iron terephthalate (MOF-235), *Journal of Hazardous Materials*, 185, 507.

Salazar Broca Z. (2004), Degradación de colorantes textiles, Proyecto Terminal en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México

Brena González R.M. (2012), Estudio de mecanismos de oxidación de antraquinonas por ozono y/o radicales libres hidroxilo y su aplicación en el tratamiento de agua, Proyecto Terminal en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapozalco. México

Hernández Bernardino J. C. (2014), Determinación de la eficiencia de la red metal orgánica (MOF) de $Cu_3(BTC)_2$ en el encapsulamiento del colorante índigo carmín, Proyecto Terminal en Ingeniería Ambiental, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México

INEGI-Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2011). La industria textil y del vestido en México. Serie estadísticas sectoriales.

Garduño L. M. B. (2014), Optimización de un generador de ozono para la degradación de colorantes, Proyecto Terminal en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco

Janiak C., Vieth J. (2010) MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs), *New Journal of Chemistry*, 34, 2366–2388.

Malinauskiene L., Magnus B., Ryberg K., Zimerson E., Isaksson M. (2012), Contact allergy from disperse dyes in textiles–a review, Contact Dermatitis,68, 65-66.

Mansilla, H.D.; Lizama, C.; Gutarra, A.; Rodríguez, J. (2001) Tratamiento de residuos líquidos de la industria celulosa y textil. Cap. 13 del texto colectivo Fotocatálisis y Medio Ambiente Editado por Miguel Blesa y Publicado por Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED).

Iuga C, Sainz-Díaz C., Ortíz E., Vivier-Bunge A. (2014) Indigo Adsorption on Silicate Surface: a Theoretical Density Functional Study. Aceptado para su publicación en *Journal of Molecular Modeling*, 20: 23018

Síntesis por coprecipitación de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ determinación de su temperatura de Curie

Chávez Martínez Margarita[1], Salcedo Luna M. Cecilia[2],
Álvarez Morales Brandon Ignacio[3], Luis Martín Gónzález González Arispe[3],
Ávila Jiménez Miguel[1], Hernández Martínez Leonardo[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Área de Química
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, D. F., México, CP 02200.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria
USAI, Laboratorio de Rayos X, Edificio B, Coyoacán, D.F., México, CP 04510.

[3]UNAM, C. U. Est. Química, Facultad de Química, Coyoacán, D.F., México, CP 04510.

cmm@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación : 25 de Agosto de 2015 Fecha de publicación : 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizó una ferrita de Níquel y Zinc, con estequiometría $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ por el método de coprecipitación. Esta ferrita es del tipo Espinela cúbica $A^{2+}B^{3+}O_4$. La celda unitaria contiene 8 unidades AB_2O_4 con un total de 64 átomos. Para la caracterización estructural de la ferrita sintetizada se realizaron estudios por Difracción de Rayos – X de polvos. Con el refinamiento de la estructura por el método de Rietveld, fue posible determinar los datos cristalográficos de la ferrita obtenida. Parámetro a = 8.382 Å; ángulos: α, β, γ = 90°; M = 237.73 g/mol; V = 589.05 cm^3; D_x = 5.361 g/cm^3. G. El = Fd3m (227); tamaño promedio del cristal = 290 Å y la Microdeformación = 9.54 %. El color de la ferrita fue naranja de hierro. Para la determinación de la temperatura de Curie (Tc), se realizaron estudios de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La Temperatura de Curie, (Tc) de la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ fue de 480 K.

Palabras clave: ferrita, temperatura de Curie, coprecipitación.

ABSTRACT

A ferrite of nickel and zinc was synthesized with stoichiometry $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ by the coprecipitation method. This is the cubic spinel ferrite type A^{2+} B^{3+} O_4. The unit cell contains 8 units AB_2O_4 a total of 64 atoms. For structural characterization of the synthesized ferrite, X ray diffraction studies were performed. With the refinement of the structure by the Rietveld method, it was possible to determine the crystallographic data of the obtained ferrite. Parameter a = 8.382 Å; angles: α, β, γ = 90 °; M = 237.73 g / mol; V = 589.05 cm^3; D_x = 5.361 g / cm^3. S. G. Fd3m = (227); average crystal size = 290 Å and microdeformations = 9.54%. The color was orange iron ferrite. For the determination of the Curie temperature (Tc), Thermal Gravimetric Analysis studies (TGA), Differential Thermal Analysis (DTA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), and were performed. The Curie temperature (Tc) of the ferrite $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ was 480 K.

Key words: ferrite, Curie temperature, coprecipitation.

INTRODUCCIÓN

El magnetismo es un fenómeno físico que presentan algunos materiales o sustancias capaces de atraer o repeler a otros, como en el caso del hierro, cobalto, níquel, gadolinio y disprosio. Este tipo de fenómenos han sido una clave importante para comprender la estructura atómica de los materiales. Por ejemplo las propiedades magnéticas se originan por acoplamientos cuánticos a nivel atómico, es decir por acoplamiento entre el espín del electrón y el momento angular del electrón, es lo que se conoce como acoplamiento L-S: Level-Spin, (Liu et al, 200).

Por otra parte, las energías de interacción en los materiales tienen que ver con el volumen, bulto o cantidad. Estas energías, son generadas principalmente por el momento magnético orbital del electrón, el momento de spin del electrón y el momento del espín del núcleo. Esto se puede medir, lo que hace posible estudiar las interacciones mediante medidas de magnetización en función del campo magnético y magnetización en función de la temperatura, mediante Espectroscopía Mösssbauer y Resonancia Magnética. (Kittel, 2003)

Uno de estos fenómenos magnéticos es el ferromagnetismo, en el que los momentos magnéticos están separados en varios dominios, los cuales generan en conjunto una magnetización espontánea, debido al efecto de reducir la energía magnética total del cristal. Los diferentes dominios tienen direcciones diferentes y están separados por las paredes del dominio. Ahora bien, la capacidad de desplazamiento de las paredes de dominio tiene un efecto predominante en las propiedades magnéticas de materiales que son ferromagnéticos. (Cullity, B. D., 1972)

Uno de los intereses por estudiar los materiales magnéticos, es por sus importantes aplicaciones en el campo de la electrónica. Algunos ejemplos son: los registros magnéticos, imanes permanentes, pigmentos coloreados, catalizadores cerámicos, aplicaciones en dispositivos de microondas, protectores de corrosión o recubrimientos antioxidantes y ferrofluidos entre otros. En particular si son materiales ferro o ferrimagnéticos, estos son aptos para cintas de audio y video, así como en instrumentación y aplicaciones digitales.

En el presente trabajo se sintetizó una ferrita de Níquel y Zinc, con estequiometría $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ por el método de coprecipitación (Jacobo, 2000; Sileo 2002). Esta ferrita es del tipo Espinela cúbica $A^{2+}B^{3+}O_4$ y su relación atómica puede ser $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$. La celda unitaria contiene 8 unidades AB_2O_4 con un total de 64 átomos. Para la caracterización estructural de la ferrita sintetizada se realizaron estudios por Difracción de Rayos – X de polvos.

Una vez que se comprobó la fase de la ferrita tipo espinela, se hizo un refinamiento por el método de Rietveld para determinar con mayor precisión los parámetros estructurales a partir de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental.

Con el refinamiento de la estructura fue posible determinar los datos cristalográficos de la ferrita obtenida. El parámetro a = 8.382 Å; los ángulos: α, β, γ = 90°; M = 237.73 g/mol; V = 589.05 cm^3 y la densidad = 5.361 g/cm^3. Grupo espacial = Fd3m (227). Tamaño promedio del cristal = 290 Å y la Microdeformación = 9.54 %. El color de la ferrita fue naranja de hierro.

Para la determinación de la temperatura de Curie (Tc), se realizaron estudios de Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), Análisis Térmico Diferencial (DTA), Calorimetría diferencial de Barrido, y Espectroscopía Mössbauer. La Temperatura de Curie, Tc de la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ fue de 480 K.

METODOLOGÍA

El procedimiento de síntesis por coprecipitación (Borisova, 2012), consiste en preparar una disolución, generalmente acuosa, que contenga las especies químicas adecuadas, a la cual se añade un agente precipitante. En este caso se prepararon 50 mL de una disolución 0.78 M de Na_2CO_3 en un vaso de precipitados de 250 mL. Esta disolución se mantuvo en agitación lenta en una parrilla de calentamiento con agitación, marca THERMO SCIENTIFIC modelo SP-131325 de temperatura de 5 a 540°C, y velocidad de agitación de 50 a 1200 rpm; a una temperatura de 60 a 80 °C. El pH de la disolución se mantuvo de 9 a 10, con la adición necesaria de una disolución de NaOH 0.1 M.

Por otra parte se prepararon disoluciones de 50 mL de cloruros de los iones Fe^{3+} 0.34 M, Ni^{2+}0.084 M y Zn^{2+}0.084 M. Los reactivos utilizados fueron marca Aldrich con 99.99 % de pureza. Las cantidades calculadas para cada concentración fueron pesadas en una balanza analítica OERTLING modelo NA 114 con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. Estas disoluciones se adicionaron a la solución de carbonato con ayuda de una bureta de 50 mL a una velocidad de 5mL/ min aproximadamente. El precipitado se dejó reposando dos horas a una temperatura de 60 a 80 °C con agitación constante.

Posteriormente el precipitado se dejó que se asentara durante una noche y después se separó, utilizando una centrifuga BECKMAN modelo Optima™ de 150 000 rpm. El precipitado obtenido se lavó 5 veces hasta que la prueba de cloruros dió negativa. Después el producto así obtenido se colocó dentro de un crisol de porcelana marca COORS de 30 mL de capacidad y se introdujo en un horno marca FELISA de 250°C de temperatura máxima, a 40°C durante 12 horas. El producto seco, se molió en un mortero de ágata marca SPI SUPPLIES de 10 mm de diámetro; hasta obtener un polvo muy fino. Nuevamente se colocó en el crisol de porcelana, el cual fue llevado dentro de una mufla marca THERMOLYNE de temperatura máxima de 1 200°C; desde temperatura ambiente hasta 600°C. Una vez obtenida esta temperatura se dejó así por 2 horas. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente.

Al material así obtenido se le acercó un imán para detectar la atracción entre el imán y la ferrita obtenida. Una vez comprobado el magnetismo, se fabricó una pastilla con un pastilladora manual marca PARR INSTRUMENT. El producto se analizó por Difracción de Rayos – X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. Se utilizó un Difractómetro marca BRUKER modelo D8 Advance con diseño DaVinci con tubo de Cobre configurado para polvos, con detector Lynx Eye de alta velocidad. La radiación empleada fue $CuK\alpha_1$ con λ = 1.542 Å.

Así mismo, a este material se le determinó la Temperatura de Curie (Tc). Se colocaron 2 imanes en el soporte, el material obtenido de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ se calentó por encima de la temperatura de Curie, cuando se enfrió por debajo de esa temperatura fue atraído por el imán. A los 24 segundos después del enfriamiento ocurrió la atracción del material.

Para las mediciones de la Tc se utilizaron las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Térmico Gravimétrico (TGA), (Dager, 2003). Los equipos utilizados fueron TA Instruments Q2000 y Q500 respectivamente, ambos con dos termopares para el control de calentamiento simultáneo y medición de la temperatura de la muestra. En el caso del TGA, la muestra se colocó cerca de un imán para obtener dos resultados: la del peso y la fuerza de atracción magnética. En contraste se midió el calor específico del mismo material de ferrita obtenido $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ en el DSC en donde se obtuvo la Tc bajo el criterio de máxima variación de calor específico (Connelly, 2011) con estos datos se logró determinar la contribución magnética.

El estudio realizado por Resonancia Paramagnética Electrónica (RPE) fue con un Espectrómetro marca BRUKER modelo EMX. Tiene control de temperatura, control del puente de microondas, un magnetómetro, un amplificador de modulación y un controlador de campo magnético aplicado. Éste último tiene la función de regular la fuente de poder ER-085 CS, la cual alimenta las bobinas de un electroimán

V3800 VARIAN de 12", responsables de la generación del campo magnético aplicado a la cavidad de resonancia. En esta cavidad se colocó la muestra la cual fue irradiada con microondas de frecuencia υ = 9.5 GHz; proveniente del puente de microondas ER-041 XG. El puente de microondas cumple con dos funciones, una es producir la microonda que irradia la muestra y la otra detecta la señal RPE. El puente de microondas se conecta con el modulo controlador, el cual está acoplado con una computadora, la cual controla todo el equipo y a su vez registra la señal RPE.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis

La secuencia de reacciones químicas llevadas a cabo describen los resultados de obtención de la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$.

Primero se obtuvo la magnetita Fe_2O_4, que puede llamarse óxido ferroso-férrico, o propiamente peróxido de hierro.

$$2\,FeCl_3 + 2\,Na_2CO_3 + 2\,NaOH + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow Fe_2O_4 + 6NaCl + 2\,CO_2 + H_2O$$

La incorporación de iones metálicos de Ni^{2+} y Zn^{2+} a la estructura cristalina tipo espinela formada, puede representarse:

$$_xNi^{2+} + Fe_2O_4 \rightarrow Ni_xFe_2O_4$$

$$_xZn^{2+} + Ni_xFe_2O_4 \rightarrow Ni_xZn_xFe_2O_4$$

Los iones Fe^{2+} posiblemente se desplazaron a la estructura en formación, pero simultáneamente estos iones sufren oxidación por la presencia de OH^{-1}, formándose así iones Fe^{3+}. Todo esto ocasiona mayor formación de magnetita y por lo tanto se verán aumentadas las propiedades magnéticas de este material.

Debido a los tratamientos térmicos y por la presencia de iones OH^{-1} es posible que ocurran otras reacciones, tales como la formación de goethita.

$$Fe^{3+} + 3OH^{-1} \rightarrow \alpha\text{-}FeOOH + H_2O$$

Las composiciones propuestas para níquel y zinc fueron x = 0.6 y x = 0.4 respectivamente, para la obtención de la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$. Es por eso que la concentración de las disoluciones preparadas tuvo que ser calculada con valores diferentes. El cálculo fue para obtener 5 g de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$.

Difracción de Rayos – X de polvos

En la figura 1 se muestra el patrón de difracción de la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$, cuyos valores de 2θ obtenidos de la muestra: 35.573, 2.9639 y 1.4830 corresponden a las señales de mayor intensidad cuando los rayos –X se difractan en la muestra. Estos valores fueron cotejados con los de la base de datos del International

Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), 2004. Los valores obtenidos para la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ se identificaron con la tarjeta 00-52-1278. La grafica de la figura 1 muestra el refinamiento de la estructura $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$, por el método de Rietveld. El análisis de DRX determinó que las muestras son monofásicas hasta una concentración de Zn = 0.5. Así mismo el tamaño de celda disminuyó a medida que la concentración de Zinc aumentó. A concentraciones mayores se comprobó pierde la simetría cubica.

La masa molecular es de 237.73 g/mol; el volumen es 589.05 cm^3 y la densidad es 5.361 g/cm^3. El color de la muestra es naranja café rojizo, pero que al ser comparado con el sistema de colores CPK, convención química de colores corresponde al naranja de hierro. El sistema de colores fue desarrollado por Robert Corey, Linus Pauling y Walter Koltun; (Corey and Pauling, 1953), (Koltun, 1965)

El grupo espacial es el de una celda cubica Fd3m (227). Los parámetros de la celda: a = 8.382 Å, presentando una estructura tipo espinela $A^{2+}B^{3+}O_4$. Tamaño promedio del cristal es de 290 Å y la Microdeformación es 9.54 %

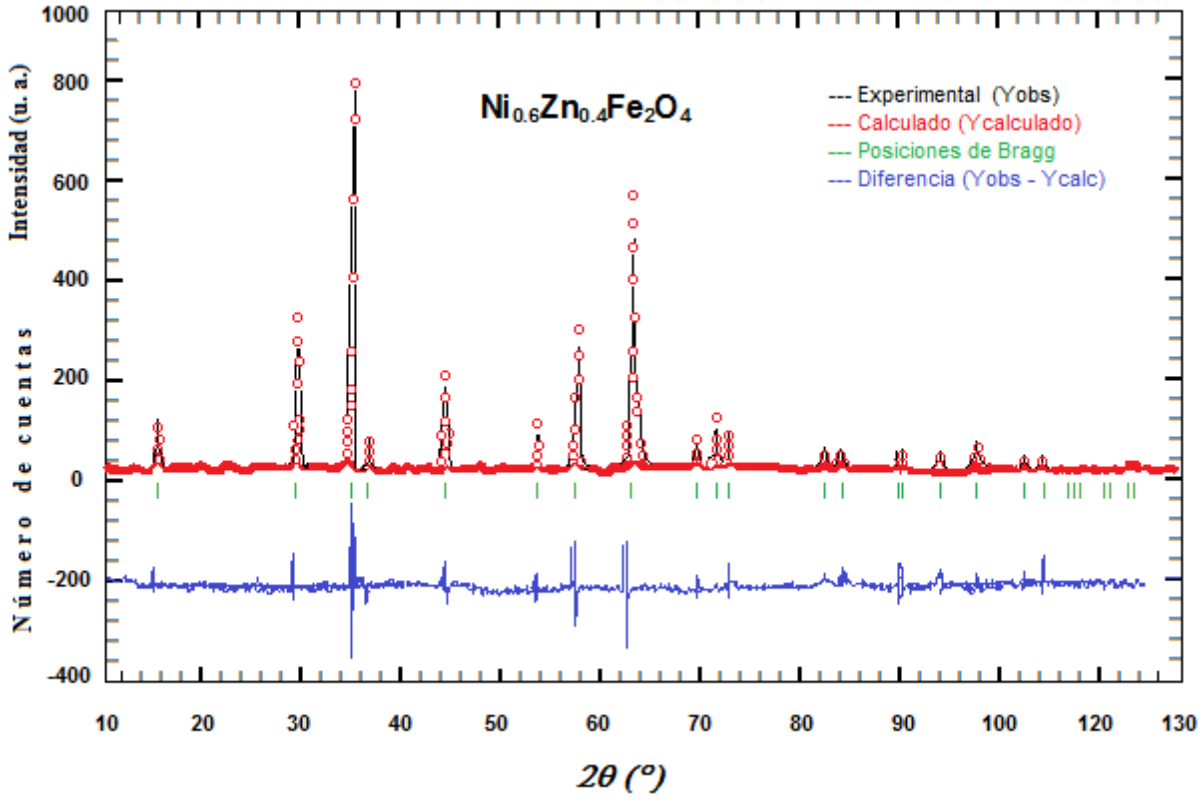


Figura 1 *Patrón de difracción de Rayos – Xcon refinamiento por Rietveld de la ferrita* $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$

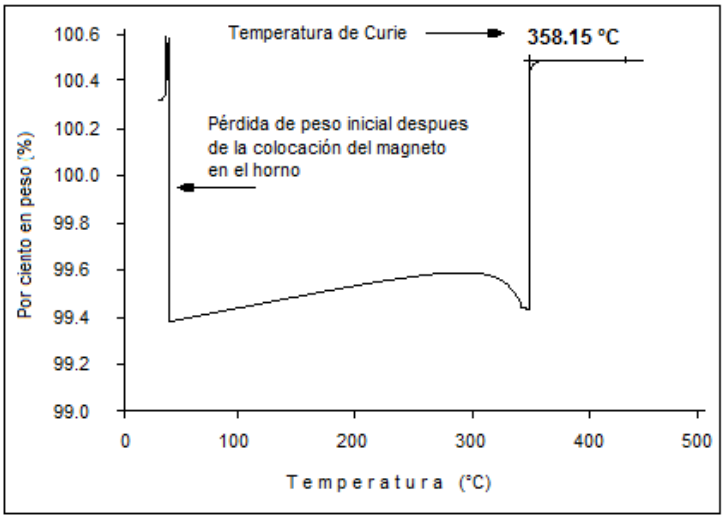
En la tabla 1 se presentan las señales de difracción, con los valores del ángulo 2θ, las distancias interplanares (*d*), la intensidad (I) y los *hkl* obtenidos para la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$.

Tabla 1 *valores de 2θ, (d), (I) y hkl para la ferrita* $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$

Señal de difracción	Ángulo 2θ	$d_{calculada}$	$I_{calculada}$	*hkl*
1	18.256	4.8600	17	111
2	30.155	2.9639	38	022
3	35.573	2.5240	100	133
4	37.172	2.3719	10	222
5	43.361	2.0899	26	004
6	53.465	1.7139	15	224
7	57.070	1.6139	33	333
8	62.650	1.4830	41	044

Medición en el equipo de Análisis Térmico Gravimétrico

La cantidad de muestra de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ utilizada para el análisis fue de 40 mg. Las medidas se realizaron mediante un software Advantage Thermal Analysis. La calibración de temperatura del equipo TGA, se realizó con un estándar de Níquel, cuya temperatura de fusión es de 1 455°C y con propiedades magnéticas por debajo de los 350°C. Para la determinación experimental de la temperatura de Curie se utilizó un estándar del Níquel, el cual se colocó dentro de un recipiente a peso constante y cerca del imán. Se calentó y se observó que la temperatura experimental de Curie ocurrió a 358.15 °C, es decir, a esta temperatura el Níquel perdió sus propiedades magnéticas. La figura 2 muestra la gráfica de calibración de la temperatura con la determinación de la temperatura de Curie para el Níquel.



La figura 2 *Gráfica de temperatura de calibración con la determinación de la temperatura de Curie para el Níquel*

El estudio realizado por TGA y DTA, es mostrado mediante el termograma de la figura 3. La curva derivada, proporcionó información correspondiente a las temperaturas en que se detectaron cambios en la muestra de ferrita cruda. Las señales en las temperaturas de cambio fueron: 100°C, 215°C, 850°C y 915°C; esto puede asumirse a la pérdida por deshidratación, descarbonatación y pérdida de cloruros de la muestra. La otra posible causa de pérdida de peso es debida a la transformación de magnetita amorfa a material cristalino de 850°C a 950°C y también a la descomposición del Na_2CO_3. En tanto en la curva de DTA, resultaron dos señales a 600°C y 970°C, la cuales podrían asociarse a la formación de la fase cristalina,

la primera debida a la incorporación del Níquel y la segunda a la incorporación del Zinc y por ende a la formación de la fase cristalina de la ferrita de Níquel Zinc: $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$. Además que ya no ocurrieron más pérdidas de peso a esas temperaturas.

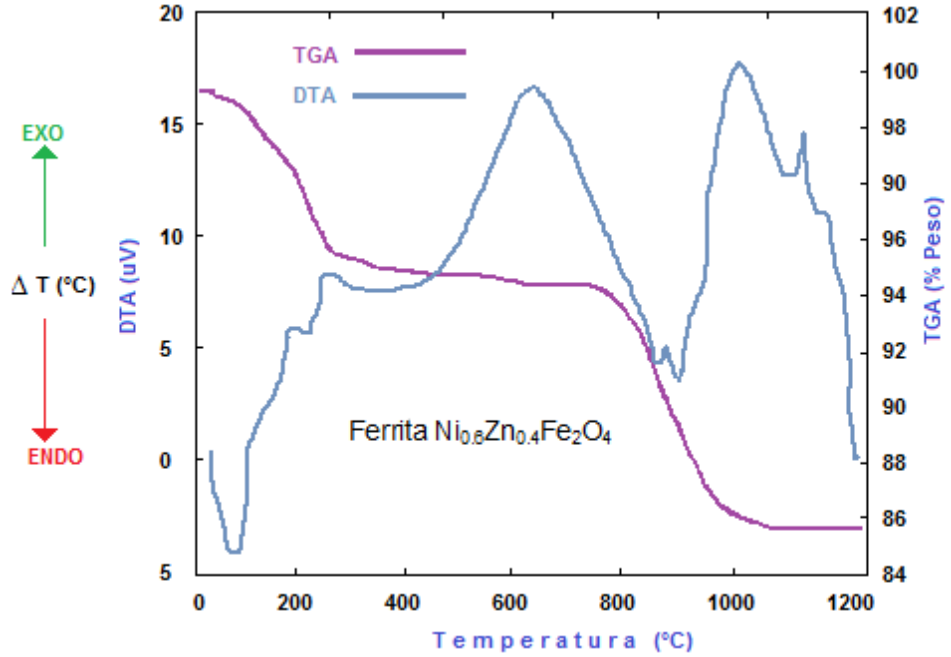


Figura 3. *Gráfica DTA/TGA, pérdida de peso y cambios de fase de* $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$

Medición en el equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido

Para este estudio la cantidad de muestra de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ que se utilizó para el análisis fue de 40 mg también. La calibración de la temperatura fue con estándares de Indio y Zinc, ambos tienen temperaturas de fusión diferentes 156.6°C y 419.5°C respectivamente. Simultáneamente se calibraron la línea base, la calibración de la celda y la constante de capacidad calorífica. Estos parámetros fueron útiles para la medición de la muestra y lograr ajustar la velocidad de calentamiento, frecuencia de oscilación de la temperatura y amplitud.

En esta técnica termoanalítica, la diferencia de calor entre la muestra y una referencia fue medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia fueron mantenidas aproximadamente a la misma temperatura durante todo el experimento. El programa de temperatura fue diseñado de tal modo que la temperatura de la muestra aumentará linealmente en función del tiempo. En tanto, la muestra de referencia tiene una capacidad calorífica bien definida en el intervalo de temperaturas en que ocurrió el barrido. La muestra experimentó una transición de fase, en ese momento comenzó a fluir calor. Al tratarse de una muestra sólida que va a fundir se requiere que fluya más calor a la muestra para aumentar su temperatura a la misma velocidad que la de referencia. Aquí ocurrieron dos situaciones: muestra y referencia se mantuvieron a la misma temperatura y, la absorción de calor de la muestra experimentó un proceso endotérmico.

Se determinó así la diferencia de flujo calorífico entre la muestra y la referencia. La figura 4 muestra la medición de la capacidad calorífica (CP), en la que se puede observar el comportamiento de capacidad calorífica está casi justo a la Tc. En donde el calor específico aumentó al aproximarse al valor de la temperatura en la que cambió el comportamiento ferromagnético a paramagnético.

Así, de los datos de calor específico, se obtuvo la contribución magnética del calor específico a volumen constante, Cv, el cual se puede calcular con la ecuación (1).

$$Cv = Cp - \frac{Tv\beta^2}{KT} - Cv_{red} - C_e \quad \text{ecuación (1)}$$

Siendo V = volumen molar, β = coeficiente de expansión volumétrico y K_T la compresibilidad isotérmica. Para determinar la temperatura primero se calculó el calor de la muestra y de la referencia, a partir de la masa en gramos, el calor especifico promedio de Fe; Ni y Zn y el ΔT. Para esto, se consideraron como 2 sistemas a la muestra y a la referencia, ya que entre ellos hubo una transferencia de calor y así es como se pudo estimar la temperatura. Los cálculos termodinámicos involucrados en este estudio no se muestran aquí porque son demasiado amplios. Posteriormente se realizó un ajuste de la relación de C_V y C_P. La figura 5 muestra la contribución magnética del calor específico en función de la temperatura.

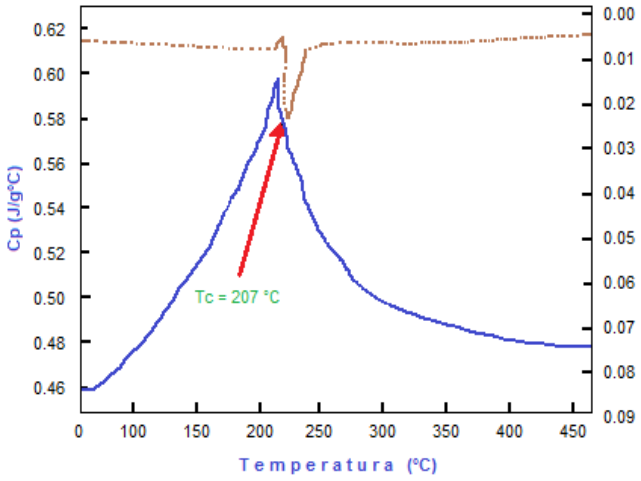


Figura 4. *Medición del Calor específico Cp en función de la temperatura*

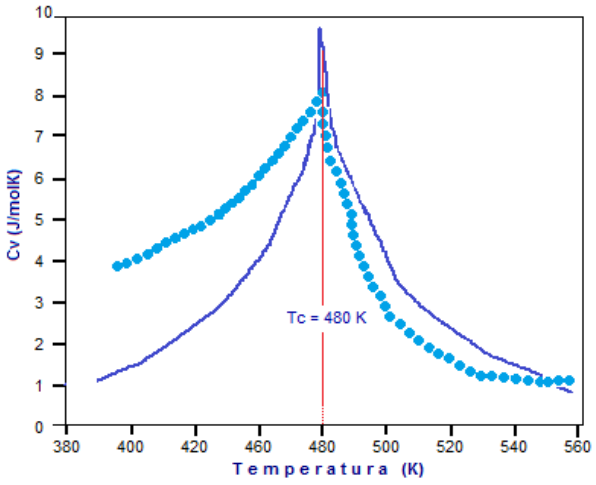


Figura 5. *Contribución magnética del calor específico en función a de la temperatura y la curva de ajuste*

La figura 6 exhibe el cambio de peso en función de la temperatura, la cual ocurrió cuando se llegó a la temperatura crítica, que es la Temperatura de Curie.

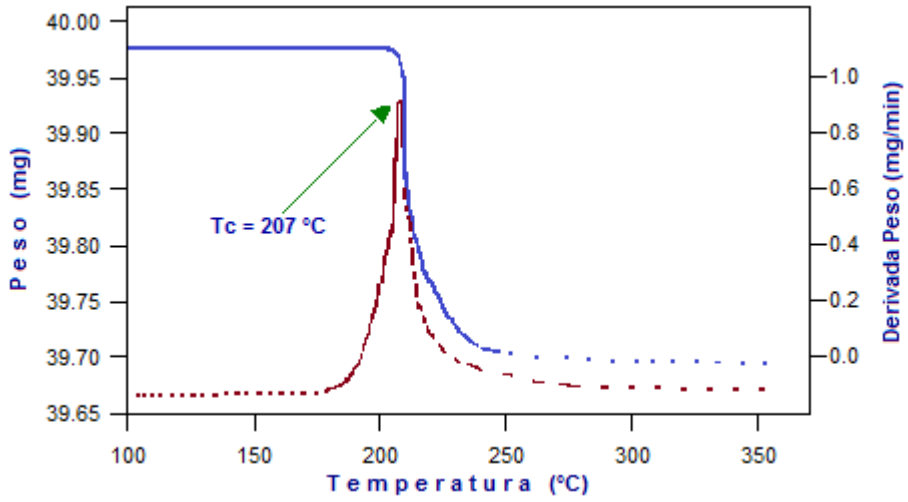


***Figura 6**. Medición del peso en función de la temperatura para $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$*

En los materiales ferro y ferrimagnéticos el spin resultante del sistema origina un momento neto. Estas direcciones están separadas por una barrera de energía de anisotropía. En este caso particular de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$, los cristales cúbicos son estructura tipo Espinela tienen tres direcciones de fácil magnetización como lo es en las ferritas blandas. Los dominios magnéticos que se encuentran rodeados por paredes del mismo domino; al aplicar un campo magnético externo se desplazaron las paredes de dominio y en ese momento los dominios cambiaron de dirección. En el caso de los materiales ferromagnéticos los dominios cambian hacia una sola dirección. Así que al someter a un estudio de Resonancia Paramagnética del Electrón (RPE).

En términos de la temperatura, cuando ésta es baja y el campo magnético aplicado es mayor, entonces la acción del campo supera el desorden originado por la temperatura. En el caso de que la temperatura sea alta la magnetización varía linealmente con el campo magnético. De este modo puede entenderse que la susceptibilidad magnética está en función de la temperatura y el campo (Razzitte, 2001). Así que la Ley de Curie mediante su ecuación trata de demostrar que la magnetización del material es directamente proporcional al campo magnético aplicado e inversamente proporcional a la temperatura y su ecuación (2) en forma sencilla es:

$$M = C\frac{B}{T} \qquad \text{ecuación (2)}$$

donde:

M = magnetización resultante

T = temperatura absoluta en Kelvin

B = inducción magnética

C = constante de Curie

Así la ley de Curie demuestra que los materiales magnéticos tienden a ser más magnéticos al aumentar el campo y menos magnéticos al elevarse la temperatura.

Los espectros de RPE para la ferrita sintetizada $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$, fueron obtenidos en el rango de temperatura desde el nitrógeno líquido (80K) hasta la temperatura de 690K. Se observó la presencia de absorción del campo cero así como también espectros asimétricos. El ancho de la señal, el campo de resonancia y la intensidad del espectro de la resonancia magnética fueron susceptibles a las transiciones

magnéticas, por lo tanto la técnica de resonancia magnética fue muy efectiva para detectar transiciones de fase.

La figura 7 exhibe el campo de resonancia en función de la temperatura. Para las concentraciones de Zn = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5; el campo de resonancia se mantiene constante en todo el intervalo de temperatura. Pero cuando llegó a Zn = 0.6 se presentó la caída de Campo de Resonancia ($H_{R)}$ a una temperatura de 480 K, determinándose así la temperatura crítica, llamada Temperatura de Curie, Tc = 207°C.

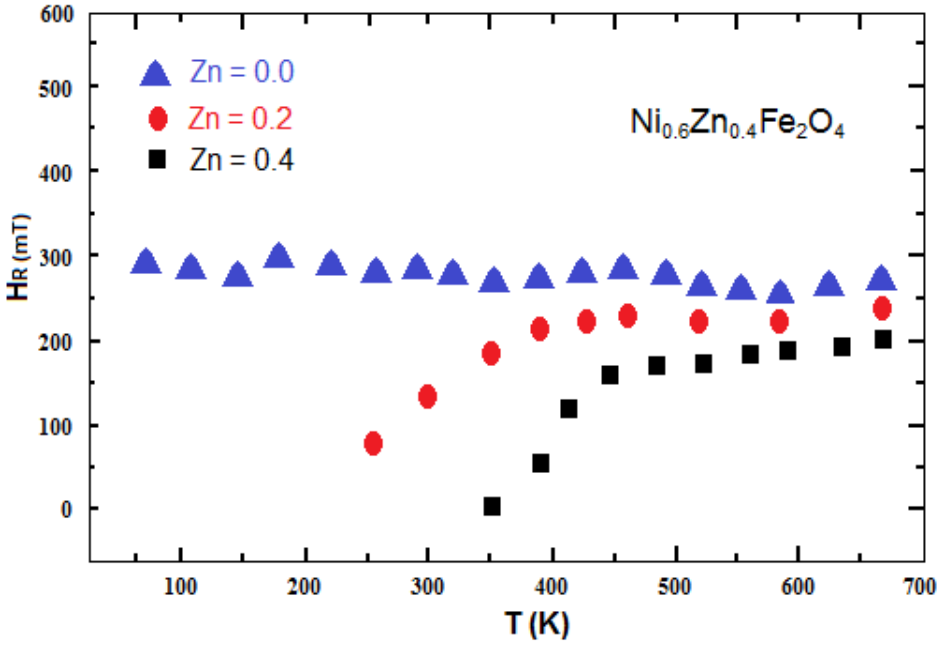


Figura 7. Campo de Resonancia (H_R) en función de la temperatura para las muestras de ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar un material ferromagnético con estequiometría $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ por el método de coprecipitación. El pH fue necesario mantenerlo ligeramente alcalino entre 6 y 9 para que ayudara a la precipitación del producto. La caracterización de este material fue mediante DRX de polvos. Así mismo, se realizó un ajuste del patrón de difracción por el método de Rietveld, obteniéndose los datos cristalográficos de esta ferrita; que resultó tener estructura tipo espinela $A^{2+}B^{3+}O_4$. El grupo espacial es el de una celda cubica Fd3m (227). El tamaño de la celda es de 8.382 Å, con ángulos α, β y γ de 90°; volumen de 589.05 cm^3; densidad de 5.361 g/cm^3; masa molar de 237.73 g/mol; color naranja de hierro.

Del comportamiento térmico de la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$, observado y analizado mediante DSC, TGA y DTA se logró determinar la Temperatura de Curie a 480 K, para este material ferromagnético. Esta ferrita estuvo atraída al imán por una interacción magnética entre ellos, haciendo que los espines de los diferentes centros metálicos se alinearan en forma paralela. Por lo que el momento magnético neto fue muy grande y la atracción sucedió en forma espontánea. Esta atracción magnética duro hasta que la temperatura fue de 207°C. Es decir, por encima de esa temperatura crítica, se rompió la atracción magnética. Dando como resultado el cambio del estado ferromagnético al paramagnético. Así que la susceptibilidad magnética ocurre con la temperatura en materiales o sustancias ferromagnéticas, como lo es en la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ que se obtuvo.

La temperatura de Curie determinada experimentalmente para la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$ presentó un comportamiento ordenado, por lo que podría asumirse que está relacionada a la temperatura de bloch, que está relacionada a la pared de bloch, la cual es una región angosta del orden de los 100 Å, y es donde los momentos atómicos de los dominios magnéticos cambiaron su orientación.

Por encima de la Tc el comportamiento del campo de resonancia H_R fue el de un sistema que no posee un orden magnético. Por lo general un aumento progresivo y leve en el campo de resonancia está en concordancia con transición hacia una fase ferrimagnética, en tanto un cambio brusco en el campo de resonancia está en concordancia con una transición de fase hacia el ferromagnetismo, como lo fue en este caso particular de la ferrita $Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe_2O_4$.

REFERENCIAS

Borisova, N.M., Golubenko, Z.V., Kuzmicheva, T.G., Olkovich, L.P., Shabatin, V.P. (2012). Optimization principles for preparation methods and properties of fine ferrite materials. J. Mag. Mater.: 114(3), 317 - 328.

Connelly D. L., Loomis J. S., Map D. E., (2011). Determination of Curie Point Temperature by TGA

TA Instruments. Thermal Solutions notes TS, Phys. Rev. B, vol. 3 No. 3, (1971). pg. 924.

Cullity, B. D. Graham, C. D. (2008). Introduction to magnetic materials, 2a. Edición, Editorial Wiley-IEEE Press, 66.

Dager Caballero Paola, Campis Jhonny, (2003). Uso de las Técnicas DSC y TGA en la Detección de la Transición de Fase Magnética del Níquel, Tesis de Grado, Universidad del Atlántico.

ICDD Powder Diffraction File, (2004). International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, 19073-37720.

Jacobo S.E., Fano W.G., Razzitte A.C., (2000). Fine particles of Mn-Zn ferrites prepared by a coprecipitation method", J. Appl. Phys. 87 [9] 6232.

Kittel, Charles, (2003). Introducción a la física del estado sólido, 2ª. Reimpresión, Editorial Reverté, 429, 471, 503, 551.

Koltun, Walter L. (1965). Space filling atomic units and connectors for molecular models. U. S. Patent 3170246.

Liu C., Zou B., Rondinone A. J. y Zhang Z. J. (2000). J. Am. Chem. Soc. 122, 6263-6267.

Pauling, Linus and Corey, Robert B. (1953). a Proposed Structure For The Nucleic Acids, Proc Natl Acad Sci U S A.; 39 (2): 84–97.

Razzitte A.C., Jacobo S.E. and Fano W.G., (2001). Dielectric Response of Ni-Zn Ferrite in the RF range. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, IEEE 79- 82.

Sileo Elsa E., Rotelo Ramiro and Jacobo Silvia E., (2002). Nickel zinc ferrites prepared by the nitrate precursor method. J. Phys. France, B vol. 320/1-4, 257-260.

TA Instruments, (2013). Investigation of the Curie point by DSC, Thermal Solutions notes, TS 28. [4].

Síntesis y estudio de soluciones sólidas de KBr y KCl por mecanosíntesis

Chávez Martínez Margarita[1], Salcedo Luna M. Cecilia[2], Ávila Jiménez Miguel[1], Hernández Martínez Leonardo[1], Goñi Cedeño Hermilo[1], Soto Téllez María de la Luz[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Área de Química
Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, D.F., México, CP 02200.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria
USAI, Laboratorio de Rayos X, Edificio B, Coyoacán, D.F., México, CP 04510.

cmm@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación : 28 de Agosto de 2015 Fecha de publicación : 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizaron y estudiaron soluciones sólidas de KBr y KCl por mecanosíntesis. Las composiciones se calcularon de acuerdo a la estequiometría KBr_{1-x} Cl_x; x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 y 0.1. La cantidad preparada de los productos fue de 10 gramos. Las concentraciones de Br en los cristales de KCl-KBr se fueron obteniendo mediante la medición de densidades y utilizando la aditividad volúmenes específicos, conocidos como regla Retgers. Las densidades se midieron por un método de pérdida de peso con 1,3-dibromopropano como líquido de flotación. Las composiciones expresadas en porcentaje en moles de KBr en KC1, fueron 1.00, 8.75, 26.64 y 47.84, cada uno con una incertidumbre de ± 0,10 por ciento en moles. Los iones Br se encontraron ubicados al azar en la red de aniones.

Palabras clave: KBr, KCl, mecanosíntesis, soluciones sólidas.

ABSTRACT

Were synthesized and studied solid solutions of KBr and KCl by mechanosynthesis. The compositions were calculated according to the KBr1-x Clx stoichiometry; x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 and 0.1. The amount of the product prepared was 10 grams. The Br concentrations in crystals of KCl-KBr were obtained by measuring densities and additivity using specific, known volumes as Retgers rule. The densities were measured by a method of weight loss with 1,3-dibromopropane as floatation liquid. The compositions expressed in mole percent KBr KC1, were 1.00, 8.75, 26.64 and 47.84, each with an uncertainty of ± 0.10 mole percent. The Br ions are found randomly located on the network of anions.

Key words: KBr, KCl, mechanosynthesis, solid solution.

INTRODUCCIÓN

En las soluciones sólidas sustitucionales, ocurre una sustitución de un elemento por otro en todo el intervalo de composiciones posibles. En un sistema binario por ejemplo en carbonatos, puede haber una sustitución de cationes, como es en el caso del sistema $MnCO_3$ – $FeCO_3$ (rodocrosita – siderita); en la que la sustitución es entre Mn^{2+} y Fe^{2+}. Los radiós ionicos son Mn^{2+} = 0.80 Å, Fe^{2+} = 0.76 Å, el límite de tamaño es hasta un 15 %. También existen las sustituciones aniónicas, esto es, los aniones son los que se sustituyen, por ejemplo la solución sólida completa de KCl – KBr, en donde los aniones Cl^{-1} y Br^{-1} se sustituyen entre ellos; radios iónicos Cl = 1.81 Å, Br = 1.95 Å. (Shannon and Prewitt, 1969) la sustitución ocurre al azar o en forma desordenada, es decir, el soluto se sitúa en posiciones sistemáticamente privilegiadas de la red cristalina del disolvente. Este tipo de soluciones sólidas se lleva a cabo entre elementos con radios atómicos similares. La sustitución o intercambio de átomos es favorecida por tratamientos térmicos. Si el intercambio se da en un 100 % se tendrá una solución sólida continua o isomórfica. Por lo que se tendrá un solo tipo de estructura cristalina, en todo el intervalo de composiciones, sin que se origine algún cambio de fase o de estructuras intermedias. La única modificación en la red cristalina es una ligera variación en los parámetros de red cristalográficos. La diferencia que existe entre los radios átomicos y las concentraciones del soluto y el disolvente, será la que ocasione las variaciones en los parámetros de red. Si el radio del disolvente es mayor que el radio del soluto, entonces el volumen de la celda del disolvente aumentara al aumentar la cantidad del disolvente. En el caso contrario, de que el soluto sea mayor que el disolvente la celda del soluto se vera aumentada. (Peña, R. A. y Quispe, M. J. 2002)

La variación de los valores de los parámetros de red en función de la composición, es casi lineal en los sistemas binarios homogéneos, es decir, de un solo tipo de sustitución. Por lo general esto ocurre en las redes iónicas o metálicas del tipo de estructura cúbica. Esto se hace evidente mediante la ley de Vegard, la cual proporciona un método directo para determinar teóricamente si la composición de una solución sólida es continua o no. Para esto, es necesario obtener el valor del parámetro de red de la celda unitaria cúbica y referirlo a una curva de calibración en la que la absisa es el porcentaje del átomo sustituido y la ordenada es el valor del parámetro en anstromgs de la celda unitaria, (Polonio, 1981).

En el presente trabajo se muestran los resultados experimentales obtenidos de una solución sólida de KBr_{1-x} Cl_x, por medio de mecanosíntesis. Se sintetizaron y estudiaron soluciones sólidas de KBr y KCl por mecanosíntesis. Las composiciones se calcularon de acuerdo a la estequiometría KBr_{1-x} Cl_x; x = 0.1 a 0.9. La cantidad preparada de los productos fue de 10 gramos. Las concentraciones de Br en los cristales de KCl-KBr se fueron obteniendo mediante la medición de densidades y utilizando la aditividad volúmenes específicos, conocidos como regla Retgers (1978). Las densidades se midieron por un método de pérdida de peso con 1,3-dibromopropano como líquido de flotación. Las composiciones expresadas en porcentaje en moles de KBr en KC1, fueron 1.00, 8.75, 26.64 y 47.84, cada uno con una incertidumbre de ± 0,10 por ciento en moles. Los iones Br se encontraron ubicados al azar en la red de aniones.

Adicionalmente se incorporó el ión Mn^{2+} para una solución sólida por omisión para sustituir los iones Mn2+ por los iones K+1, dentro de la red y obtener como producto $KBr_{0.6}$ $Cl_{0.4}$: Mn^{2+}; para la síntesis de un material fotoluminiscente.

En el proceso de mecanosíntesis por molienda sencilla con un mortero de ágata y su pistilo, pueden ocurrir algunos efectos, tales como, disminución del tamaño de partícula principalmente. Pero también se ocasiona que el área superficial aumente y que se promuevan dislocaciones y defectos puntuales. Por el calor generado mediante la molienda pueden surgir reacciones químicas en estado sólido y de esta manera ocurrir la sustitución aniónica.

El objetivo de esta investigación, es el estudio y demostración, de como es posible obtener o producir materiales con propiedades físicas diferentes a las de los materiales obtenidos por procesos térmicos convencionales o clásicos en las soluciones solidas de KBr_{1-x} Cl_x.

METODOLOGÍA

El fundamento de la mecano síntesis, es básicamente el de una reacción química en estado sólido. Esto quiere decir, que los procesos involucrados en la evolución de la microestructura ocurren sin salir de la fase sólida. Las reacciones químicas bajo esta técnica ocurren por procesos difusivos, con energías de activacion bajas. Así mismo las reacciones químicas son inducidas por la presión aplicada y temperatura generada en la microestructura de las partículas.

Para este estudio, se partió de la realización de los cálculos correspondientes a las cantidades necesarias de KBr y KCl para cada una de las composiciones, de acuerdo a la estequiometría KBr_{1-x} Cl_x; x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 y 0.1. La cantidad a preparar de los productos fue de 10 gramos. una vez realizados los cálculos, las cantidades se pesaron en una balanza analítica OERTLING modelo NA 114 con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g. En este caso, la molienda se llevó a cabo en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 15 minutos. Los productos obtenidos se pasaron por malla 325, de esta manera el tamaño de partícula para cada composición fue de 0.045 mm ó 45 μm. Se utilizó un tamiz con tapa y recibidor marca A.S.T.M.E. Specification 325 mesh W.S. TYLERY Incorporated, made in U.S.A. La agitación fue manual - mecánica con tiempo de 5 minutos aproximadamente hasta tener polvo suficiente para su análisis y estudio. Todas las composiciones se separaron a la mitad. Así, la mitad de cada composición se analizó por difracción de rayos –X.

La otra mitad de cada composición se colocó en crisoles de porcelana marca COORS de 30 mL de capacidad y se introdujeron en una mufla marca THERMOLYNE de temperatura máxima de 1200°C; desde temperatura ambiente hasta 400°C. Una vez obtenida esta temperatura se dejó así por 2 horas. Luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. Los productos secos, se molieron en un mortero de ágata marca SPI SUPPLIES de 10 mm de diámetro; hasta obtener un polvo muy fino, el cual fue pasado por malla 325 también. Todas la composiciones fueron analizadas por difracción de rayos –X.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Uno de los propósitos de esta investigación, fue estudiar y comprobar los parámetros de la serie de soluciones sólidas de KBr – KCl obtenidas por mecanosíntesis comparadas con las soluciones sólidas de KBr – KCl obtenidas con tratamientos térmicos de 400°C. Partiendo de estos resultados fue posible definir la dependencia de la composición en los parámetros de red. La variación de los parámetros de red se puede proponer de la manera siguiente:

$$a_{1,2}^{n} = a_1^{n}\, c_1 + a_2^{n}\, c_2$$

En donde $a_{1,2}$, a_1 y a_2 son los parámetros de red en la solución sólida, KBr y KCl respectivamente; c_1 y c_2 son las concentraciones respectivas, fracción mol ó composición, y n es un número arbitrario que describe la variación. La Ley de Vegard (1921) sugiere que el valor de n = 1 para muchas de las sustancias químicas. En tanto, la base de argumentos teóricos de Grimm and Herzfeld (1923) predice que n = 8. Sin embargo la Ley de volúmenes aditivos de Retger, toma a n = 3. Así los parámetros de red para la serie de soluciones solidas de KBr – KCl, han sido estudiados por otros autores (Havighurst, Mack and Blake, 1924), (Oberlies, 1928). En todos estos casos los datos fueron de una precisión

suficiente al implicar un exponente de n = 1. En los casos descritos anteriormente, las muestras de las soluciones solidas de KBr - KCl estudiadas, todas fueron con tratamientos térmicos de 500°C.

La serie de soluciones sólidas obtenidas por mecanosíntesis y por tratamientos térmicos de 400°C/ 2 horas fueron analizadas por difracción de rayos –X. Primero de cada ángulo 2θ medido, el parámetro de red fue determinado y se graficó contra la función de extrapolación $\cos^2\theta/\text{sen}\,\theta$, para eliminar los errores sistemáticos. Tal análisis indicó que la incertidumbre en el parámetro de red era 0,005%. Si la incertidumbre en la composición se supone que es 0.1%, entonces se puede esperar una incertidumbre adicional en el parámetro de red de 0.005%. Así la incertidumbre esperada es entonces 0.01%.

Los valores experimentales de los parámetros de red fueron utilizados para encontrar los valores mínimos cuadrados de la exponente n los parámetros de red encontrados fueron: a_{KCl} = 6.2927 Å con c_1 = 1 y a_{KBr} = 6.5993 Å con c_2 = 1.

Los valores obtenidos experimentalmente de difracción de rayos – X que se muestran en las tablas 1 y 2. Estos valores fueron comparados con la base de datos del International Centre for Diffracción Data, 2005, (ICDD) con las tarjetas del Powder Diffraction File (PDF) 00-041-1476 para KCl y 04-007-3149 para KBr.

Tabla 1. *Datos experimentales obtenidos por difracción de Rayos – X de polvos para KCl*

Señal de difracción	Ángulo 2θ	d_{obs} (Å)	I_{obs} (%)	hkl
1	24.4811	3.6301	1	111
2	28.3450	3.1456	100	200
3	40.5074	2.2251	37	220
4	47.9087	1.8956	<1	311
5	50.1685	1.8154	10	222
6	58.6221	1.5726	5	400
7	66.3705	1.4070	9	420
8	73.7031	1.2834	5	422

Tabla 2. *Datos experimentales obtenidos por difracción de Rayos – X de polvos para KBr*

Señal de difracción	Ángulo 2θ	d_{obs} (Å)	I_{obs} (%)	hkl
1	23.4035	3.7978	18	111
2	27.2941	3.2890	100	200
3	38.5073	2.3256	67	220
4	45.5542	1.9833	8	311
5	47.1692	1.8989	22	222
6	55.6853	1.6445	9	400
7	61.3801	1.5091	3	331
8	63.1533	1.4708	23	420

Los patrones de difracción de Rayos –X de polvos experimentales de KBr y KCl se muestran en las figuras 1 y 2.

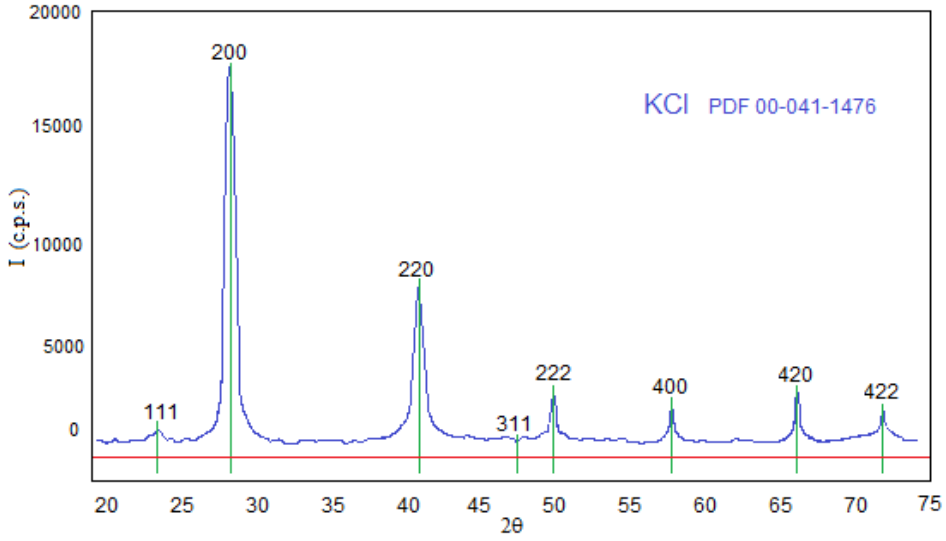


Figura 1. *Patrón de difracción de KBr*

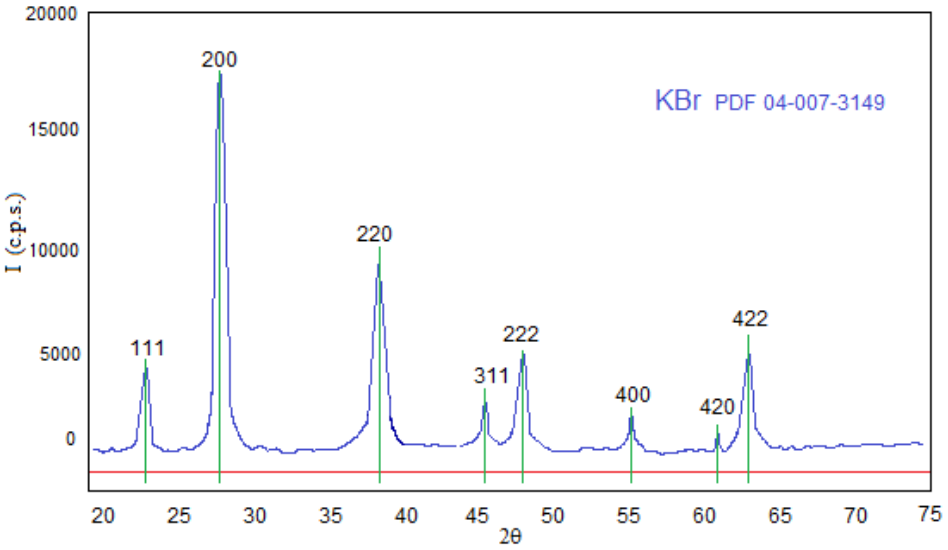


Figura 2. *Patrón de difracción de KCl*

En tanto en la figura 3, se exhiben los patrones de difracción de rayos – X de polvos de todas las composiciones realizadas experimentalmente, para KBr y KCl de cada una de las composiciones de acuerdo a la estequiometría $KBr_{1-x}\ Cl_x$; x = 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.2 y 0.1. Se logra apreciar que hubo una sustitución aniónica completa o total, esto es, que los iones Br^{-1} se incorporaron en la estructura del KCl en el lugar o en las posiciones del ion Cl^{-1}. Esto significa que se formó una solución sólida binaria completa, se sustituyeron todos los iones Br^{-1} por los iones Cl^{-1} en todo el intervalo de composiciones que se prepararon. El tamaño de los dos aniones está dentro del 10% uno del otro, permitiendo la sustitución completa de los iones Br^{-1} y Cl^{-1} y viceversa. El radio iónico hexacoordinado para estos dos aniones es Cl(6) = 1.81 Å, Br(6) = 1.95 Å. El número entre paréntesis es el número de coordinación.

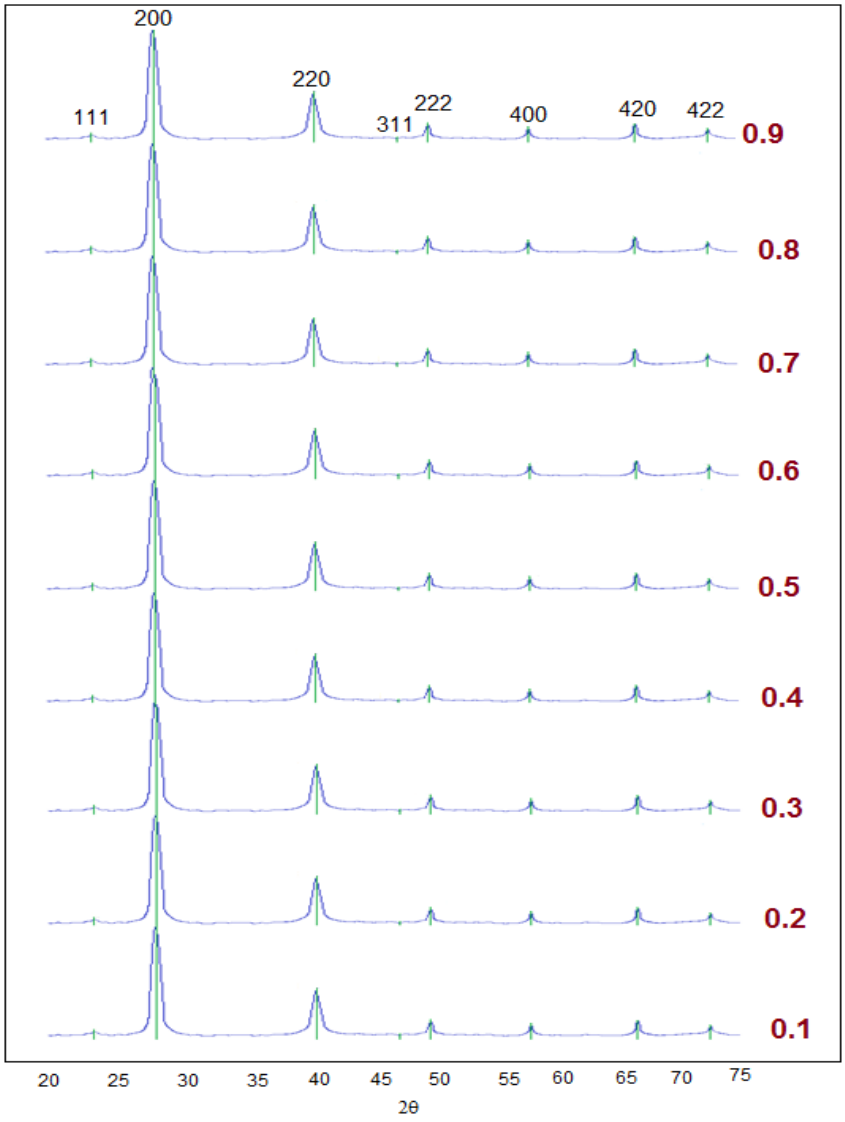


Figura 3. *Patrones de difracción de rayos – X de las composiciones de* $KBr_{0.6}\ Cl_{0.4}$

En la figura 4 se muestra el diagrama binario para KBr y KCl, se puede observar la fase formada con omisión al incorporar los iones Mn^{2+}, esta es $KBr_{0.6}\ Cl_{0.4}$: Mn^{2+}; cuya composición corresponde a $KBr_{1-x}\ Cl_x$; siendo la temperatura más baja de fusión 417°C para una composición de X = 0.4. El tamaño de cristalito para esta fase es: a = 6.6038 Å que concuerda en gran acercamiento con los parámetros de KBr y KCl.

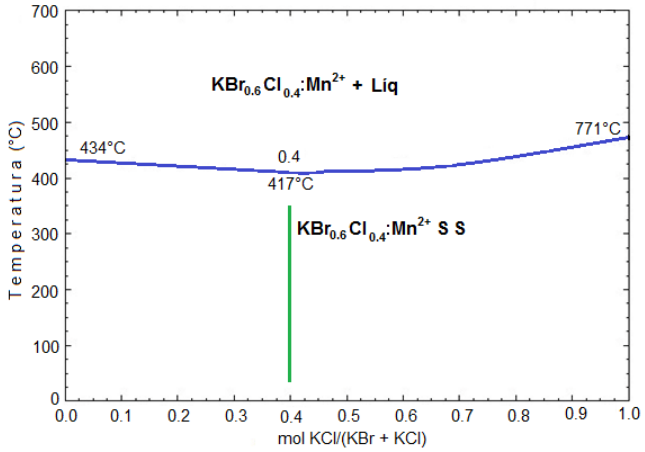


Figura 4. *Diagrama de fases binario de la soluciones sólidas de KBr y KCl*

La tabla 3 y la figura 5 muestran los valores del tamaño del parámetro de red y el volumen de la celda para cada composición, para graficar y comprobar la linealidad la cual indica que se trata de solución solida continua, de acuerdo a la ley de Vegard graficando en este caso composición mol versus volumen de la celda.

Tabla 3. *Tamaño de la celda y volumen para cada composición KBr-KCl*

Composición X	Parámetro de celda a (Å)	Volumen de la celda (Å)
0.0	6.5818	285.12
0.1	6.5823	285.18
0.2	6.5892	286.08
0.3	6.5893	286.09
0.4	6.5905	286.25
0.5	6.5906	286.26
0.6	6.5913	286.72
0.7	6.5941	286.72
0.8	6.5993	287.40
0.9	6.5999	287.48
1.0	6.6038	287.99

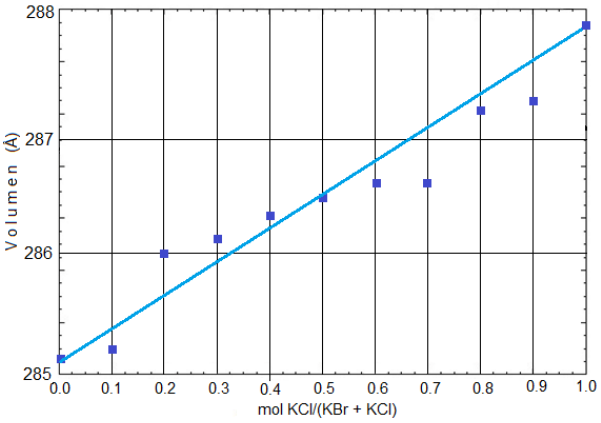


Figura 5. *Ley de Vegard para KBr-KCl*

Adicionalmente se preparó otra solución sólida, a la que se le dominó solución sólida con omisión. Esto es, se sustituyó un catión de mayor carga para reemplazar a los cationes de K^{+1}. La sustitución sólo se puede dar en una posición atómica, dejando así otros sitios vacantes u omitidos. Aquí se sustituyó Mn^{+2} y se obtuvo un material fotoluminiscente dando luz roja-naranja. La aplicación posible de este tipo de materiales podría ser empleada en las lámparas fluorescentes. En este tipo de lámparas la fotoluminiscencia se produce utilizando como estímulo la luz ultravioleta de alta energía, procedente de los átomos de mercurio excitados, dando lugar a luz visible al incidir sobre la pared interna del tubo recubierto con este tipo de material.

En el estudio de los espectros de termoluminiscencia y luminiscencia se identificaron procesos de excitación debido a los iones halógenos, en donde los defectos primarios corresponden a los centros

F y H. Así mismo se determinó que la emisión de 400 a 600 nm está asociada con la luminiscencia tipo *n* que a su vez podría asociarse a los excitones producidos por un desequilibrio debido a la incorporación de los iones Mn^{+2}. Los espectros de emisión de luminiscencia ópticamente estimulada en los cristales obtenidos de $KBr_{1-x}\ Cl_x$; X = 0.4 fue mayor que en las otras composiciones. Debido a estas propiedades, este tipo de materiales podrían ser utilizados como memorias ópticas capaces de almacenar información y así mediante fotoestimulación podría leerse la información almacenada. Así mismo, también se puede asumir que los centros F participan en la luminiscencia ópticamente estimulada en este tipo de material; también podría decirse que estos centros F participan den los procesos de recombinación responsables por la emisón termoluminiscente. La figura 6 muestra el espectro de absorción de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ irradiado con luz ultravioleta de 200 nm, durante 2 horas a temperatura ambiente, presentando máxima absorción en 608 nm con un ancho de banda de 0.36 eV, con muy buena densidad óptica.

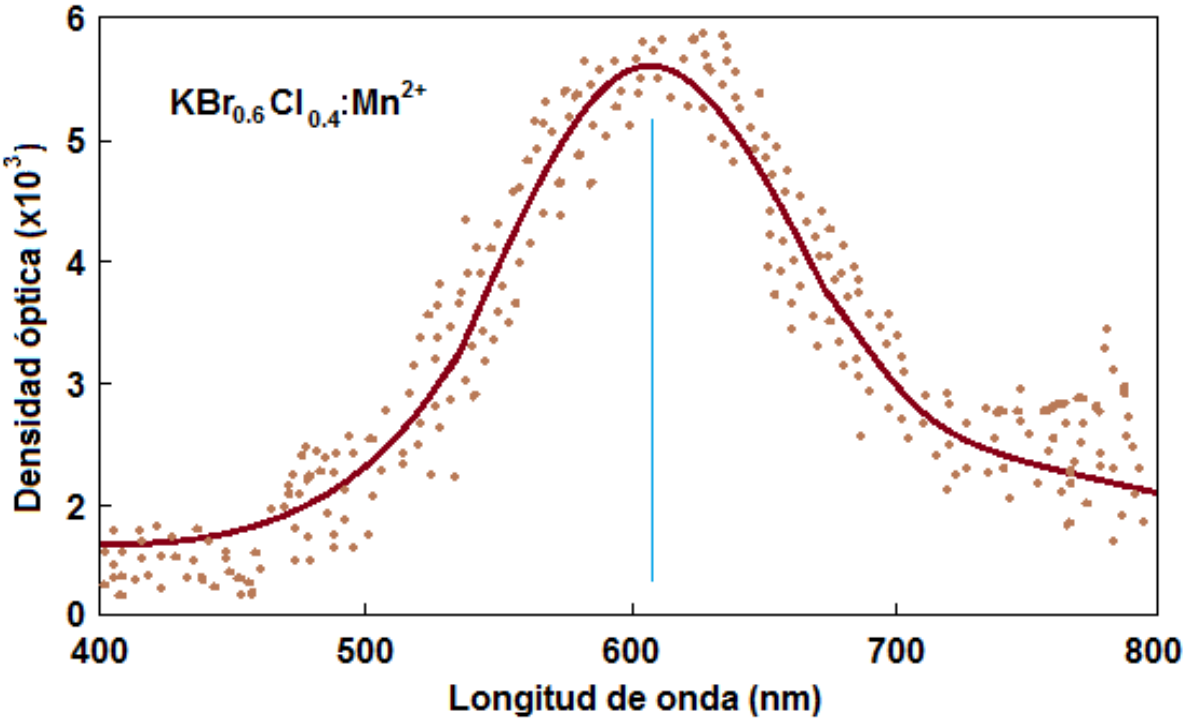


Figura 6. *Espectro de absorción de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ irradiado con luz ultravioleta de 200 nm*

Cuando este material $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ fue excitado térmicamente se logró obtener una curva termoluminiscente. La figura 5 exhibe la densidad óptica debida a los centros F. La medición se realizó a una longitud de onda fija de 620 nm, como función de la temperatura. La figura 7 muestra la densidad óptica debida a los centros F y termoluminiscencia de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$.

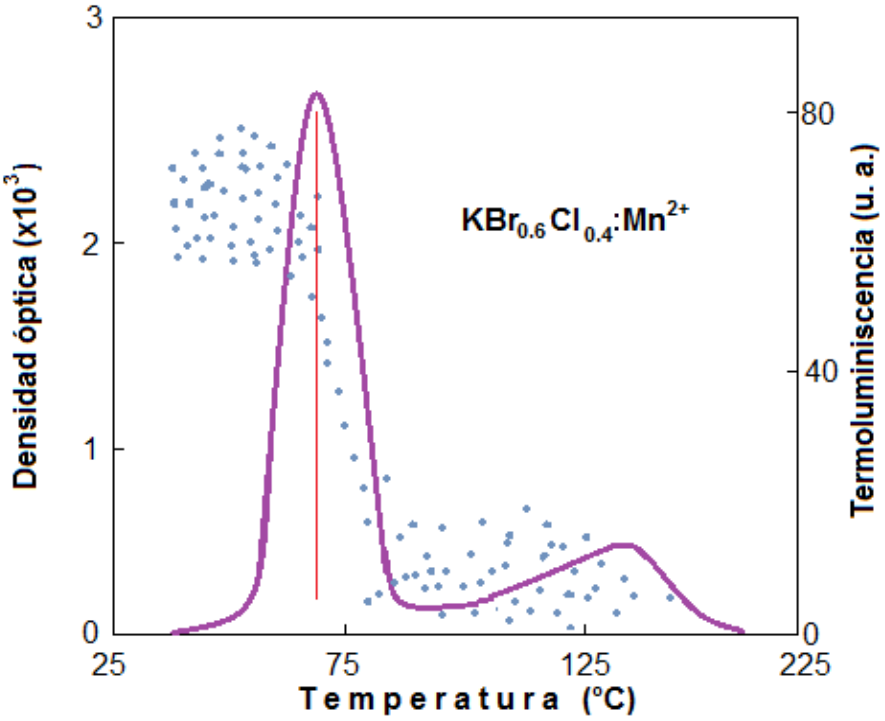


Figura 7. *Densidad óptica y termoluminiscencia de $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$*

Se logra observar que es posible irradiar esta nueva fase cristalina de halogenuros $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ con energía no ionizante, produciendo el mismo efecto cuando es irradiada con rayos – X, la cual es energía muy penetrante, (Barbosa et al, 1998).

CONCLUSIONES

De la síntesis de soluciones sólidas de KBr y KCl por mecanosíntesis, la fase de composición nominal $KBr_{0.6}Cl_{0.4}$, el porcentaje real en moles de KBr en KCl fue de 47.84 con incertidumbre de ± 0,10 por ciento en moles. Con la técnica de mecanosíntesis se logró bajar la temperatura de obtención de las soluciones sólidas en todo el intervalo de composiciones a 400°C. Las sustituciones de Br^{-1} y Cl^{-1} dieron lugar a una solución sólida continua e isomórfica, sin cambio de fases. Se obtuvo una variación ligera en los parámetros de red para cada composición realizada. Para $KBr_{0.4}Cl_{0.6}$, el valor de a = de 6.6038 Å, este valor resulto un poco mayor a los parámetros de red de KCl y KBr, debido a las concentraciones del soluto y del disolvente. En este caso el radio iónico del Bromo es mayor al radio iónico del cloro, Br^{-1} = 1.95 Å > Cl^{-1} = 1.81 Å, por lo cual se puede asumir que siendo el soluto el KBr y el disolvente KCl, luego entonces la celda del soluto y la de la fase en este caso $KBr_{0.6}Cl_{0.4}:Mn^{2+}$ aumentara ligeramente. La variación de los valores de los parámetros de red en función de la composición resulto casi lineal, de acuerdo a la ley de Vegard´. Se puede decir que, que se trato de una solución sólida continua. Por lo que se obtuvieron patrones de difracción iguales en todo el intervalo de composiciones. Se entiende también que los iones Br^{-1} se encontraron ubicados al azar en la red de aniones.

Para $KBr_{0.6}Cl_{0.4}$ dopado con Mn^{2+}; el ión manganeso de mayor carga que el ión potasio K^{+1}logro sustituirse solo en una posición atómica, dejando así vacancias o lugares omitidos. Debido a esta sustitución de Mn^{2+} fue posible obtener un material fotoluminiscente con luz visible roja-naranja al ser

estimulada con radiación ultravioleta. En los espectros de termoluminiscencia y luminiscencia, los procesos de excitación se debieron a los iones halógeno con defectos primarios que son los centros F, esta emisión ocurrió en el intervalo de 408 nm pudiéndose asociar a excitones producidos por un desorden por la incorporación de los iones Mn^{2+}. Para la composición de X = 0.4 la luminiscencia ópticamente estimulada fue mayor comparada con las otras composiciones, asumiendo que los centros F participan en este fenómeno así como en los procesos de recombinación responsables por la emisón termoluminiscente.

REFERENCIAS

Barboza-Flores M., Meléndez R., Pérez-Salas R., Aceues R., Piters T. M., Castañeda B., Muñoz J. A., and Aguirre de Career I. (1998). Radiation Measurements, 29, 487 (1998).

Durham, G. S. and Hawkins, J. S. (1951). J. Chem Phys. 19, 149.

Grimm, H. G. and Herzfeld, K. F. (1923), Z. Phys, 16, 77.

Havighurst, R. J., Mack, E. and Blake, F. C. (1924), J. Amer. Chem. Soc. 46 (11), 2368-2374.

ICDD Powder Diffraction File, (2005) International Centre for Diffraction Data, 12 Campus Boulevard, Newton Square, 19073-37720.

Overlies, F. (1928), Ann. Phys. Lpz. 87, 238.

Peña Rodríguez Víctor Antonio y Quispe Marcatoma Justiniano, (2002). Aplicación de la mecanosísntesis en la producción de materiales magnéticos blandos, CSI Boletín 52, Facultad de ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, pp 24 – 27.

Polonio, B. J. (1981). Métodos de difracción de rayos – X: Principios y aplicaciones, Madrid: Ed pirámide, p 461.

Retgers, Alan, (1971). Volúmenes aditivos y no aditivos. Chemist Centre, New Jersy Chemical School, Handbook of Chemical liquids, 231-250.

Shannon, R. D. and Prewitt, C. T. (1969), Effective Radii in Oxides and Fluorides, Acta Crystallography, B 25, pp 925 -927.

Vegard L. (1921), Z. Phys. 5, 17; (1928), Kristallogr. 67, 239.

CRISTALOQUÍMICA

Análisis estructural de dos polimorfos del ácido 4-metilhipúrico

Guillén Guillén Marilia[1], Ramírez Ramírez Jeans Wills[2],
Mora Rodríguez Asiloé Jasmina[1], Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio[1]

[1]Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química. Facultad de Ciencias
Universidad de los Andes. Mérida, 5101. Venezuela.

[2]Postgrado en Química de Medicamentos, Facultad de Farmacia y Bioanálisis
Universidad de los Andes, Mérida 5101, Venezuela.

gerzon@ula.ve

Fecha de aceptación: 7 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el análisis estructural de dos polimorfos del ácido 4-metilhipúrico. El polimorfo (I) cristaliza en el sistema ortorrómbico mientras que el polimorfo (II) cristaliza en forma monoclínica. La caracterización de estos materiales se realizó utilizando espectroscopia FT-IR, difracción de rayos X de polvo y difracción de rayos X de cristal único. En ambos casos el arreglo cristalino presenta interacciones N—H···O y O—H···O intermoleculares del tipo enlaces de hidrógeno, lo que justifica la formación de dímeros del tipo amida-ácido.

Palabras clave: N-acilaminoácidos, polimorfismo, difractometría de cristal único, enlaces de hidrógeno.

ABSTRACT

In this work, the structural analysis of two polymorphs of 4-methylhippuric acid is presented. Polymorph (I) crystallizes in the orthorhombic system while polymorph (II) crystallizes in monoclinic form. Characterization of these materials was performed by FT-IR spectroscopy, X-ray powder diffraction and single crystal diffractometry. In both cases the crystal packing is governed by intermolecular hydrogen bonds N—H···O and O—H···O forming dimers amide-acid type.

Keyword: N-acylaminoacids, polymorphism, single crystal diffractometry, hydrogen bonds.

INTRODUCCIÓN

Los aminoácidos y sus derivados son las unidades fundamentales de las proteínas y péptidos, que cumplen funciones muy diversas participando en la mayoría de los procesos biológicos y constituyen estructuras fundamentales en los seres vivos. Un grupo interesante de derivados de los aminoácidos lo constituyen los N-acilaminoácidos, los cuales se obtienen a partir de la conjugación del aminoácido con un grupo acilo, el cual se une a través del grupo amino (Aspey *et al.* 2006). El más importante de este grupo de compuestos es el ácido hipúrico, o N-bezoilglicina, ya que es el principal metabolito del tolueno y su determinación en la orina humana es un indicativo de contaminación por esta especie. De la misma manera, los derivados del ácido metilhipúrico (orto, meta y para) son metabolitos específicos de los derivados metilados del xileno.

Los principales estudios del ácido hipúrico y los isómeros del ácido metilhipúrico se enfocan a su determinación y cuantificación por cromatografía de gases o por cromatografía líquida de alta resolución, como indicadores directos de los niveles tolueno y de los isómeros del xileno en muestras de orina, respectivamente. Por tanto resulta imprescindible su determinación para conocer los niveles de contaminación, sobre todo en los trabajadores de la industria química (Lundberg y Sollenberg, 1986; McKennon y Meyers, 1993).

Desde el punto de vista estructural, los aminoácidos, al tener grupos donadores de hidrógeno (N-H) y, a su vez, grupos aceptores de hidrógeno (C=O), son susceptibles de formar redes tridimensionales en el estado sólido, que les permite construir arreglos supramoleculares interesantes. En particular, el ácido hipúrico cristaliza en un grupo espacial no-centrosimétrico (Ringertz, 1971) con propiedades de óptica no-lineal, lo que lo hace atractivo dado su potencial aplicación en tecnologías recientes como láser, comunicación óptica y almacenamiento de datos.

Una búsqueda en la base de datos de estructuras reportadas utilizando difracción de rayos-X en monocristales (Allen, 2014; Cambridge Structural Database, 2014) indica que solo se encuentran reportadas cuatro estructuras de compuestos con el esqueleto molecular del ácido hipúrico. Estas son, el propio ácido (Ringertz, 1971), el ácido 4-aminohipúrico (Dobson y Gerkin, 1999), ácido 2-hidroxihipúrico (Smeets *et al.* 1985) y los compuestos halogenados ácido 4-cloro (Khan *et al*. 2011) y ácido 4-bromo hipúrico (Eissmann y Weber, 2011). En nuestro laboratorio estamos interesados en el estudio estructural de aminoácidos naturales y no-naturales, y en este trabajo se presenta la cristalización y caracterización estructural dos polimorfos del ácido 4-metilhipúrico.

METODOLOGÍA

Se utilizó ácido 4-metilhipúrico (Aldrich 98%) y se tomaron dos porciones de 30 mg (1.55 mmoles). Los cristales del polimorfo (I) se obtuvieron al disolver esta cantidad en agua desionizada con reflujo y agitación magnética constante durante 30 minutos, mientras el polimorfo (II) se obtuvo por molienda y se disolvió en metanol:agua 1:1 siguiendo el procedimiento anterior. Las soluciones obtenidas se dejaron reposar y mediante evaporación lenta de los solventes se obtuvieron cristales adecuados al cabo de varias semanas, obteniendo cristales en forma de láminas rectangulares y agujas respectivamente adecuados para el análisis por difractometría de cristal único.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los puntos de fusión medidos para los polimorfos del ácido 4-metilhipúrico fueron: polimorfo I 163-165ºC y polimorfo II 160,8-161,7°C.

Espectroscopia FT-IR

El espectro de FT-IR muestra las bandas de absorción características correspondientes a la estructura molecular del ácido 4-metilhipúrico (Ramírez, 2013). Se destacan las bandas características de tensión de los enlaces N—H y O—H en 3458.6 cm^{-1} y 3354.4 cm^{-1}. La aparición de ambas señales en el material cristalino de estudio indica que ambas estructuras se encuentran en forma neutra en el estado sólido. También se pueden observar las bandas correspondientes al enlace C=O del grupo ácido y amida a 1742.2 cm^{-1} y 1616.1 cm^{-1}, respectivamente; así como las bandas de flexión fuera del plano del enlace C—H dentro del anillo di-substituido en 832,7 cm^{-1}. En la figura 1 se observa la asignación de las señales características en FT-IR del ácido 4-metilhipúrico.

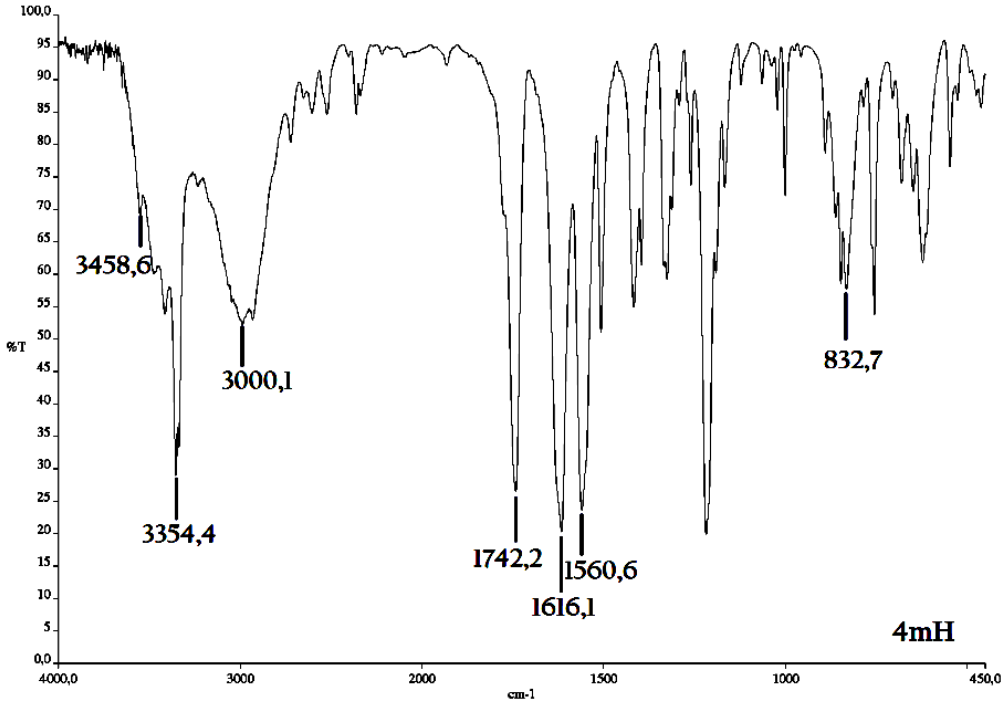


***Figura 1**. Espectro FT-IR del ácido 4-metilhipúrico*

Difracción de rayos-X en polvo

Los datos de difracción de rayos-X en muestra policristalinas se registraron en un difractómetro con goniómetro Philips PW1050/25 utilizando radiación de CuKα (λ = 1.54056 Å). Los datos de colectaron en un rango de 6-60º en 2θ con pasos de 0.02º y un tiempo de 10 segundos por paso. Se utilizó silicio como estándar externo.

En la superposición de los patrones de polvo de los materiales cristalinos obtenidos con el programa FullProf (Rodríguez-Carvajal, 2012), se observa la aparición y desplazamiento de algunas posiciones de los picos de difracción, lo que indica que el ácido 4-metilhipúrico cristaliza en celdas diferentes. Con el indexado de dichos patrones puede obtenerse la información del tipo de celda y los parámetros que describen la misma (Boultif y Löuer, 2004).

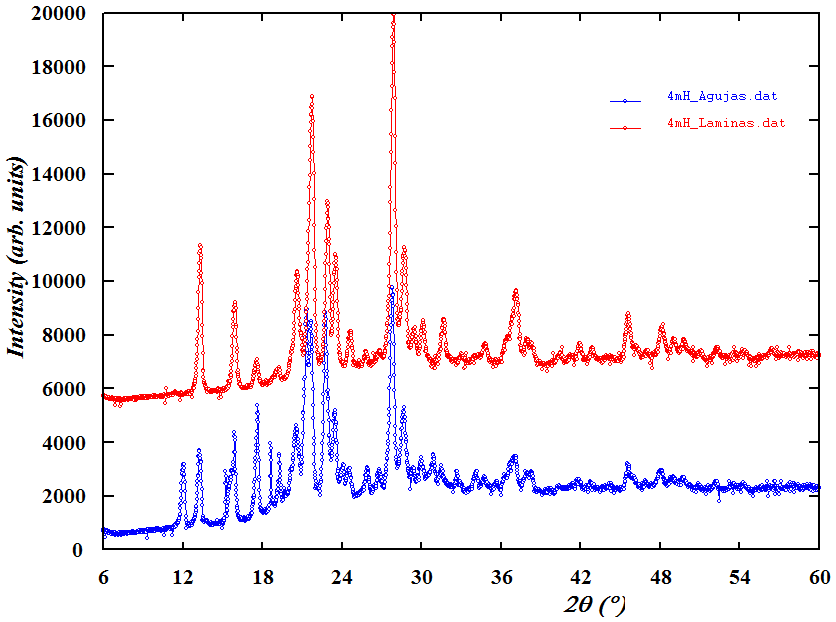


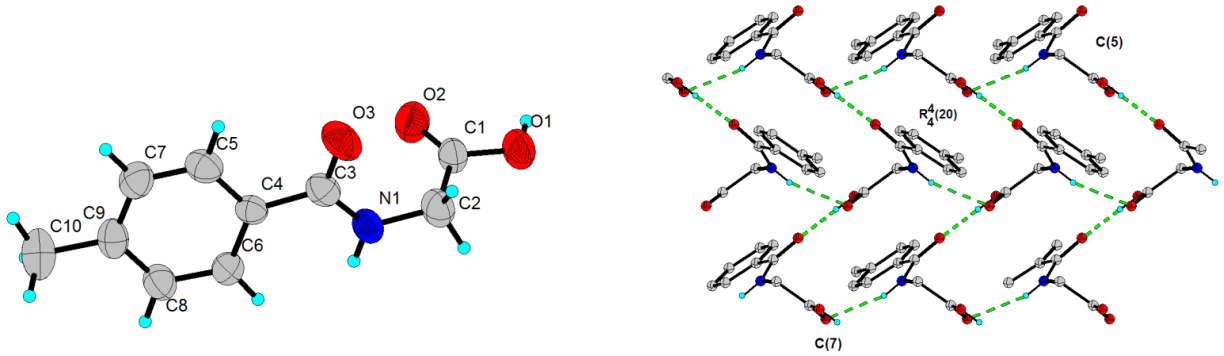
***Figura 2**. Superposición de los patrones de difracción de rayos-X en polvo de los cristales obtenidos*

Difracción de rayos-X de cristal único

La toma de datos de intensidad se realizó en un difractómetro Bruker Smart Apex II CCD a temperatura ambiente, utilizando radiación de Mokα (λ= 0,71073 Å). La determinación estructural se realizó por métodos directos, mientras que el refinamiento estructural se obtuvo a partir del método de mínimos cuadrados (Sheldrick, 2008).

El análisis realizado por difractometría de cristal único verifica los resultados preliminares obtenido a partir de difracción de polvo, la molécula de ácido 4-metilhipúrico cristaliza en celdas ortorrómbica (polimorfo I) y monoclínica (polimorfo II), cuyos parámetros de celda, refinamiento estructural y especificaciones de la toma de datos se muestran en la tabla 1.

El polimorfo (I) del ácido 4-metilhipúrico cristaliza en una celda ortorrómbica, grupo espacial $P2_12_12_1$(Nº 19), Z= 4, y parámetros de celda unidad *a*=5,1732(2)Å, *b*=8,286(3)Å, *c*=22,264(8)Å, V=954,4(6)Å^3(Figura 3). El refinamiento convergió a factores de discrepancia R(F)=0,0259, *w*R(F^2)= 0,0735 S=1,02. con respecto a la estructura molecular del ácido 4-metilhipúrico ésta no es plana con respecto al anillo bencénico, ya que el grupo amida se encuentra casi en el mismo plano del anillo aromático formando un ángulo diedral cuyo valor es de10,7(1)°. El empaquetamiento cristalino del polimorfo I muestra una red que se estabiliza por enlaces de hidrógeno, el primero de ellos, del tipo N—H···O que une el nitrógeno de la amida con el grupo carbonilo de la amida de otra molécula del ácido, que se puede detallar a lo largo del eje *a*, descrito con el grafo C(5) en la posición (1+x,y,z)(Figura 3b). El otro enlace de hidrógeno es del tipo O—H···O, el cual permite la formación de un macrociclo de 20 átomos en donde 4 grupos donadores y 4grupos aceptores conforman un anillo descrito por el grafo $R^4_4(20)$ (Etter, *et al.* 1990) en dirección (-1-x,1/2+y,3/2-z).



(a) (b)

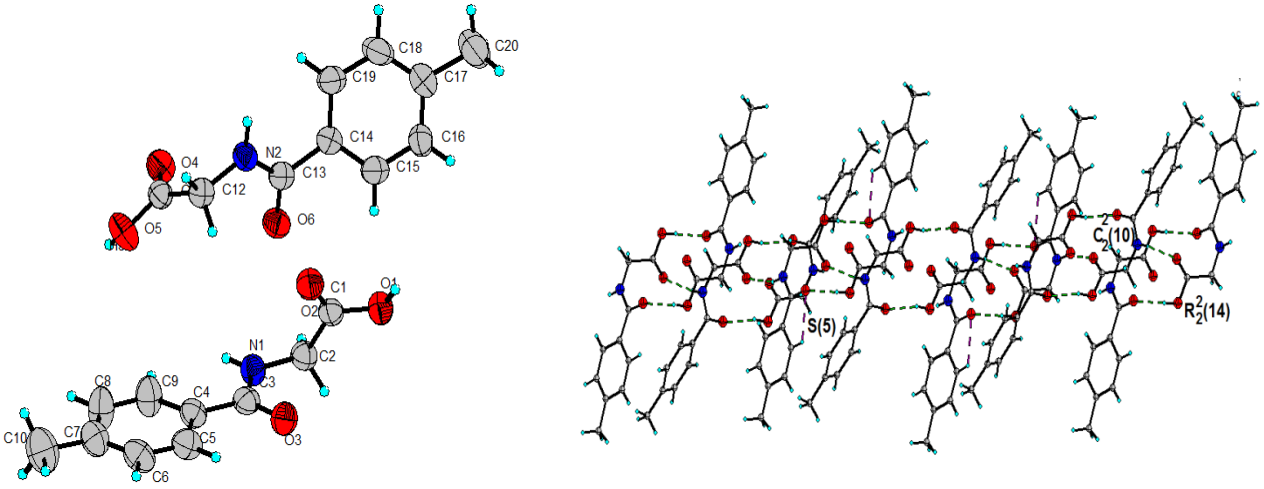
Figura 3. (a) *Unidad Asimétrica del polimorfo I,*
(b) Empaquetamiento cristalino y patrones de enlaces de hidrógeno.

Tabla 1.*Comportamiento del vidrio frente a la temperatura*

Compuesto	Polimorfo I	Polimorfo II
Fórmula	$C_{10}H_{11}NO_3$	$C_{10}H_{11}NO_3$
Peso molecular	193.20	193.20
Sistema cristalino	Ortorrómbico	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$ (No. 19)	$P2_1/c$ (No. 14)
a [Å]	5.1732(2)	9.6313(1)
b [Å]	8.286(3)	8.6587(1)
c [Å]	22.264(8)	23.703(3)
β [º]		94.270(3)
V [Å^3]	954.4(6)	1971.2(4)
Z	4	8
D(calc) [g/cm^3]	1.345	1.302
μ[mm^{-1}] MoKα	0.100	0.097
F(000)	408	816
Data Collection		
Temperatura (K)	296	293
Radiación [Å]	MoKα (λ= 0.71073)	MoKα (λ= 0.71073)
Rango θ de colección de datos (º)	1.8-19.1	1.7-28.2
Rango *hkl*	–4 ≤ h ≤ 4; –6 ≤ k ≤ 7; –20 ≤ l ≤ 20	–11 ≤ h ≤ 11; –10 ≤ k ≤ 8; –27 ≤ l ≤ 27
Nº de reflexiones colectadas	6711	24435
Uniq. (R_{int})	770 (0.026)	4038 (0.072)
Refinamiento		
[I > 2.0 σ(I)]	723	2272
Refinamiento	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Número de parámetros	128	256
R (F^2) [I > 2□(I)]	0.0259	0.0784
wR2 (F^2) [I > 2□(I)]	0.0735	0.1871
Bondad de ajuste en F^2	1.02	1.12
Min. and Max. Resd. Dens. [e·Å^{-3}]	-0.09, 0.11	-0.18, 0.17

Por su parte, el polimorfo (II) cristaliza en una celda monoclínica con grupo espacial $P2_1/c$ (Nº14) y ocho unidades fórmula por celda unidad (Z = 8) y parámetros de celda a = 9.6313 (3) Å, b= 8.6587(1)Å, c=23.703(3)Å y β=94,70(3)º, el volumen de la celda es 1971.2(4)Å. Las unidades asimétricas están dispuestas en posición *anti*, y los planos formados anillos aromáticos de ambas moléculas están dispuestos de forma perpendicular. La molécula del ácido 4-metilhipúrico no se encuentra de forma plana, el grupo ácido está en un ángulo diedral con respecto al anillo aromático de -68.2 (4)º (molécula 1) y -78.0(4)º (molécula 2).

La disposición geométrica de estas moléculas en el empaquetamiento cristalino genera dímeros del tipo *ácido-amida* en el plano *ca*, gobernado por enlaces de hidrógeno intermoleculares del tipo O1—H1···O3 que conforman anillos descritos por el grafo$R_2^2(12)$en la dirección *1-x, 2-y,-z*. El segundo dímero se forma por la interacción de enlaces de hidrógeno del tipo N1—H2···O2 a lo largo del eje *b* y se describe por cadenas del tipo $C_2^2(10)$.



(a) (b)

Figura 4. (a) *Unidad Asimétrica del polimorfo II,*
(b) Empaquetamiento cristalino y patrones de enlaces de hidrógeno en el plano ca.

CONCLUSIONES

Se cristalizaron y caracterizaron estructuralmente dos polimorfos del ácido 4-metilhipúrico a través de la técnica de difracción de rayos-X de cristal único. El polimorfo I cristaliza en una celda ortorrómbica con grupo espacial$P2_12_12_1$ (N°19), por otro lado el polimorfo II cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial $P2_1/c$ (N° 14).El empaquetamiento cristalino de ambas estructuras está estabilizado por interacciones intermoleculares de enlace de hidrógeno del tipo N--H•••O y O--H•••O que le confiere mayor estabilidad a la estructura cristalina a través de la formación de dímeros *ácido-amida*.

REFERENCIAS

Allen, F. H. (2002). The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Acta Crystallographica*, B58: 380.

Aspey, S. M., Pereira, L., Milton, D., (2006). Determination of Occupational Exposure to Aromatic Solvents through Metabolite Monitoring Using Isocratic HPLC. *Thermo Fisher Scientific.*Application Note: AN-GSC, 1008.

Boultif, A., Löuer, D. (2004). Powder pattern indexing with the dichotomy method. *Journal of Applied Crystallography*, 37: 724.

Cambridge Structural Database (CSD), Cambridge Crystallographic Data Centre. Version 5.35. Febr. (2014).

Dobson, A. J., Gerkin, R. E. (1999). Hydrogen bonding in 4-aminohippuric acid. *Acta Crystallographica*, C55: 206.

Eissmann, F., Weber, E. (2011). Derivatives of amino acid and dipeptide methyl esters-Synthesis and structural study. *Journal Molecular Structure*, 994: 392.

Etter, M. C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns of organic compounds, *Account of Chemical Research*, 23: 120.

Etter, M. C., MacDonald, J. C. and Bernstein,J. (1990). Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals. *Acta crystallographica*, B46: 256.

Khan, I. U., Khan, M. H., Arshad, M. N., Akkurt, M. (2011). 2-(4-chlorobenzamido) acetic acid. *Acta Crystallographica*, E67: o916.

Lundberg, I., Sollenberg, J., (1986). Correlation of xylene exposure and methyl hippuric acid excretion in urine among paint industry workers *Scand Journal Working Environmental Health*, 12: 149-153.

McKennon, M. J., Meyers, I., (1993), *Journal Organic Chemistry*, 58: 3568-3571.

Ramírez, J.W. (2013). Cristalización y caracterización estructural de los ácidos 3-metilhipúrico y 4-metilhipúrico mediante técnica de difracción de rayos-X. Tesis Lic. Química, Universidad de los Andes, Mérida-Venezuela.

Ringertz, H., (1971). Themolecular and crystal structure of hippuric acid. *Acta Crystallographica*, 27B: 285-291.

Rodriguez-Carvajal, J. (2012). Fullprof, version 5.3, LLB, CEA-CNRS, France.

Sheldrick, G. M. (2008). a short history of SHELX.*ActaCrystallographica*, A64, 112.

Smeets, W. J., Kanters J. A., Venkatasubramanian, K. (1985). Structure of N-salicyloylglycine. *Acta Crystallographica*, C41: 272.

ELECTROQUÍMICA

Inhibidor de corrosión a base de amida-imidazolina-zinc

Manríquez Ramírez María Elena[1], Manzo Robledo Arturo[1,2], Urbina Valle Efrén[1], Arce Estrada Elsa Miriam[2], de los Santos Camas Gerardo[2]

[1]Laboratorio de Investigación en Fisicoquímica y Materiales, Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, UPALM, Edif. Z, Secc. 5, 2o Piso, México, D.F., México, CP 07738.

[2]Sección de estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 3er piso México, D.F., México, CP 07737.

mmanriquez@ipn.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2016

RESUMEN

En el presente estudio, presenta sustancias orgánicas tipo amida-imidazolina y mida-imidazolina modificadas con zinc sintetizadas por métodos químicos con el fin de ser utilizadas como inhibidores de corrosión. Los materiales sintetizados fueron caracterizados por técnicas electroquímicas y técnicas espectrofotométricas tales como IR y Raman. Resultados preliminares demostraron que el material sintetizado, inhibe el proceso de corrosión en 80%, como fue determinado por las curvas de polarización (pendientes de Tafel, perfiles log i *versus* E), indicando que el mecanismo de reacción de corrosión es modificado con respecto a los mecanismos en solución libre de inhibidor. Por otro lado, los estudios por IR y Raman indican claramente la presencia de grupos funcionales correspondientes a la sustancia orgánica sintetizada. Por ^{1}H RMN presenta también señales de la amida-imidazolina.

Palabras claves: síntesis orgánica, corrosión, electroquímica, inhibidor.

ABSTRACT

In this study, presents amide-type imidazoline measure organic substances and imidazoline modified zinc synthesized by chemical methods in order to use it as corrosion inhibitors. The synthesized materials were characterized by spectrophotometric techniques and electrochemical techniques such as IR and Raman. Preliminary results showed that the synthesized material, inhibits the corrosion process by 80%, as determined by the polarization curves (Tafel slopes, profiles log i versus E), indicating that the reaction mechanism of corrosion is changed from mechanisms inhibitor in free solution. Moreover, the IR and Raman studies clearly indicate the presence of appropriate functional groups to the synthesized organic substance. ^{1}H NMR also shows signs of the amide-imidazoline.

Key words: organic synthesis, corrosion, electrochemistry, inhibitor.

INTRODUCCIÓN

Dentro de la gran extensión de la investigación en ciencia de materiales y corrosión, se ha observado una tendencia creciente al desarrollo de nuevos inhibidores de corrosión cuya característica principal que sea amigable con el ambiente y de baja toxicidad.

Los inhibidores de corrosión son muy usados en la industria petrolera (extracción y petroquímica), en la cual se añaden para inhibir la corrosión en ambientes de sulfuro de hidrógeno y/o dióxido de carbono entre otros. Entre los materiales tradicionalmente empleados en tuberías para la industria química y en la industria petrolera en particular, para la extracción, producción y transporte del crudo y del gas natural se encuentran los aceros microaleados. Este tipo de aceros son materiales nobles, que sin embargo, están sometidos a condiciones extremas de corrientes de proceso, como son mezclas de aceites crudos y/o gases, agua salada (salmuera), ácidos inorgánicos (como el clorhídrico) y orgánicos, entre otras substancias que ejercen una acción corrosiva conjunta. Asimismo las temperaturas de transporte y proceso son relativamente elevadas (de 50°C a 60°C), lo que agrava el fenómeno de corrosión (C-Rena et al 2005, Z, F Yin et al 2008, D.A López, 2003, J. Amri et al 2008, S. Tsujikawa, 1993, M.B. Kermani, 2003, M.G. Hay et al, 2001, P. Hart 2009, J.L. Albarrán, J.L. Albarrán, 2002 y J.L. González et al 1997). Todo esto resulta en problemas de degradación del material en tiempos de servicio bastante cortos, ocasionando pérdidas económicas importantes. De aquí la importancia de la aplicación de inhibidores de corrosión, los cuales aportan ahorros considerables a la industria.

La corrosión se considera un proceso electroquímico por tanto un inhibidor de corrosión puede ser definido como un compuesto químico, el cual adicionado en pequeñas cantidades (ppm) al medio corrosivo reduce eficazmente la velocidad de corrosión, altera las reacciones catódica y/o la anódica y consecuentemente reduce la velocidad de corrosión. El inhibidor de corrosión adicionado al medio corrosivo para proteger al metal, puede ser adsorbido en la interface metal/solución.

Los inhibidores también son generalmente aceites, grasas o ceras que contiene pequeñas cantidades de aditivos orgánicos. La elección entre el empleo de aceite o cera como vehículo depende de 1) la duración relativa que se desee tenga la protección, dando por lo general a la cera una vida más larga, y 2) el factor de facilidad para eliminar el compuesto antes de la puesta en servicio de las piezas o elementos de máquinas que se han protegido, siendo el aceite más fácil de eliminar tanto por frotación como por disolventes. El espesor de las capas de protección que se aplica varía desde 0.1 hasta 2.5 mm.

Como aditivos orgánicos adecuados se emplean aminas orgánicas, naftenato de zinc, diversos productos de oxidación del petróleo, sales de aceites sulfurados con metales alcalinos y alcalinotérreos y varios otros compuestos (O. Olivares-Xometl et al, 2008).

El zinc es uno de los metales más utilizados en estructuras y partes expuestas a la atmósfera (en interiores o exteriores), generalmente como recubrimiento. En la mayoría de los casos, se emplea en aplicaciones en las que su buena resistencia a la corrosión atmosférica y su relativo bajo costo son factores determinantes. La industria automotriz es el mayor mercado para los aceros recubiertos con zinc, con la dura competencia del aluminio y el plástico. Su utilización en la protección del acero es amplia (cerca de la mitad del consumo anual de zinc). Por todo esto, es de gran relevancia el conocimiento de los mecanismos que intervienen en el proceso corrosivo de este metal al interaccionar con la atmósfera. El tipo de corrosión más común en el zinc es la corrosión atmosférica, debido a su extensa aplicación en aceros galvanizados expuestos a la atmósfera, ya que presenta un mejor comportamiento frente a este tipo de corrosión que el acero al carbono. La protección del zinc se produce por tres razones:

El efecto “barrera”: al recubrirse el acero con zinc, se evita el contacto directo de este con las especies agresivas del medio.

Su acción galvánica: cuando hay discontinuidades, poros o roturas en el recubrimiento, el zinc ejerce una protección galvánica o catódica en estos sitios, formando una película de productos de corrosión densa y adherente que "rellena "las discontinuidades. El grado de protección depende de las dimensiones de las discontinuidades y del espesor del recubrimiento.

El pH de sus productos de corrosión: los productos de corrosión del zinc son alcalinos y tienden a proporcionar una protección adicional porque neutralizan la acidez de la humedad condensada en la superficie.

En la mayoría de los estudios posteriores se ha corroborado el marcado efecto del SO_2 y de los cloruros. (S. Deng et al 2011) publicó, a finales de los 80, una revisión muy completa de la información existente hasta esa fecha sobre los mecanismos de formación de los compuestos de zinc más comunes y sobre la influencia de la contaminación y los parámetros meteorológicos en el fenómeno.

Con esta información se ha intentado establecer mecanismos y modelos predictivos de comportamiento. En atmósferas contaminadas (SOx, Cl^{-}), el hidróxido de zinc formado inicialmente reacciona con los contaminantes presentes para formar la correspondiente sal (de carácter básico) en el límite hidróxido/aire, siempre y cuando el pH en la capa de humedad superficial sea suficientemente elevado.

$$Zn(OH)_2 + SO_2 + O_2 + H \rightarrow Zn_4(OH)_6(SO_4) + H_2O \quad (1)$$

$$5Zn(OH)_2 + 2Cl– + 2H+ \ddot{}Zn_5(OH)_8Cl_2 + 2\ H_2O \quad (2)$$

Las sales básicas de zinc se forman discontinuamente en la superficie, con apariencia de "islas". Estas islas crecen progresivamente hasta unirse y formar una capa que cubre completamente el metal y lo protege de ataques posteriores.

El óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor tipo n y se considera que su conductividad eléctrica favorece la reacción catódica. Además, se ha sugerido que las propiedades electrónicas de los productos de corrosión del zinc varían de aislantes a semiconductoras, dependiendo del ambiente y los elementos de aleación

Se han realizado también diversos estudios sobre la cinética y los mecanismos de reacción de la corrosión del acero en diferentes ambientes. Se ha establecido que tanto la cinética como el mecanismo de reacción dependen de la composición del medio agresivo. Esto es, de la presencia de CO_2, H_2S y Cl^{-}, entre otros, así como de las condiciones de operación, la temperatura, presión y velocidad del fluido. Se han empleado técnicas gravimétricas y electro-químicas en estos estudios y se ha demostrado que la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una herramienta muy útil en el estudio de la corrosión, ya que permite separar las contribuciones de los diferentes fenómenos que se presentan en estos ambientes de acuerdo a su velocidad de reacción, y mediante el modelado, a través de circuitos eléctricos equivalentes, ha sido posible establecer las características físicas, químicas y eléctricas de la interface metal(tubería)/solución (medio corrosivo).

En el presente trabajo de investigación aplicada se propone la síntesis de inhibidores de corrosión. Con el fin de evaluar las propiedades más significativas y las eficiencias de las sustancias sintetizadas, técnicas espectrofotométricas (IR-RAMAN), analíticas-morfológicas y estructurales, físicas-gravimétricas, técnicas electro químicas-acopladas (Tafel y EIS).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Síntesis de materiales

En un reactor de vidrio con capacidad para 250 ml se mezclan a 40ºC con agitación vigorosa 4.18 Kg-mol de Ácido oleico y 4.18 Kg-mol gr de dietilentriamina. La mezcla se aumentó gradualmente la temperatura hasta alcanzar una temperatura de 150°C por 3 horas. En este proceso se elimina aproximadamente 75Kg ml de agua. Posteriormente se destila subiendo la temperatura a 235°C y manteniendo esa temperatura durante 6 horas. El producto final es como un líquido viscoso color ámbar. En un reactor de vidrio con capacidad para 3000 lt se mezclan a temperatura ambiente con agitación vigorosa 3Kg-molde Amido-imidazolina con carbonato de Zinc en una relación 1:1. La reacción es exotérmica y espontánea, no requiere de mucho tiempo para su formación, el producto final es un líquido muy espeso color ámbar.

Caracterización de los materiales sintetizados

Las sustancias sintetizadas fueron caracterizadas por espectrofotometría de infrarrojo (FTIR) y RAMAN con el fin de verificar las estructuras moleculares formadas. Raman and FTIR spectra were obtained with a micro RAMAN spectrophotometer from Confocal-Labram model HR800. The products of reaction were analyzed by ^{1}H nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR). Analyses were made in a Varian Oxford 300MH3 apparatus.

Medidas electroquímicas

Técnicas electroquímicas como resistencia a la polarización (RP), Tafel y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con electrodos estáticos, fueron empleadas con el fin de comprender el estado de la superficie en ausencia y en presencia de la sustancia multifuncional. El electrodo fue acero -1015 (API 52XL)- comercial (A=1.31 cm2) utilizado en ductos que transportan hidrocarburos. Una celda electroquímica convencional a tres electrodos fue utilizada para los estudios electroquímicos. Un electrodo de grafito fue usado como contra-electrodo y un electrodo de calomel (ECS) como electrodo de referencia. un potenciostato /galvanostato (Princeton Applied Research 263A) o Autolab (30-2) fueron empleados para el registro de las señales obtenidas por voltametría lineal (LV), voltametría cíclica (CV), impedancia (EIE) y/o potencial a circuito abierto. Las soluciones fueron medios corrosivos (NaCl a concentraciones controladas) simulando las condiciones reales. Gas argón fue utilizado para eliminar perturbaciones por oxígeno disuelto y para mantener una agitación uniforme.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de amida-imidazolina

La Figura 1 presenta el espectro FTIR de la amida imizadolina, y la amina- imidazolina dopada con Zn. En ambos espectros se observan bandas de vibración a 3306 y 1552 cm^{-1} correspondientes al alargamiento del grupo N-H de una amina secundaria. Las señales a 2849 y 2923 cm^{-1} corresponden a los grupos CH_3 y CH_2 respectivamente y son debidas a la cadena oleica y a grupos cercanos a la amida imidazolina. Por otro lado, señales de vibración de alargamiento y flexión del grupo C-N son observadas en 1664, 1536, 1437, 1299 y 1260 cm^{-1}. Con la incorporación de zinc (curva B, Figura 1) se muestra un traslape con las señales correspondientes a la imidazolina con la señal de Zinc, esta señal es evidente en la región comprendida entre 1664 y 1437 cm^{-1}. La banda ancha a 3447 cm^{-1} es debida a la interacción de electrones del grupo–NH_2 con los cationes de Zinc. También a 700 cm^{-1} la banda se encuentra más ancha e intensa, debido a la interacción de la imidazolina con el zinc.

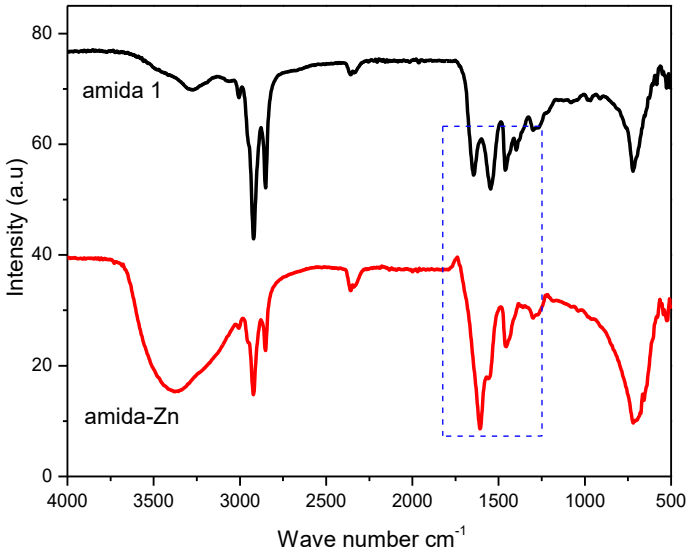


***Figura 1**. Espectro FTIR de la a) amida imizadolina, y b) amina- imidazolina*

La Figura 2 se presenta el espectro de Raman de la mida-imidazolina, se puede observar vibraciones similares a las obtenidas en infrarrojo. La banda de vibración a 1078 cm^{-1} corresponde a la interacción C-H y la señales a 1260, 1299 y 1437 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de alargamiento y flexión respectivamente del grupo C-N. No son observadas otras señales.

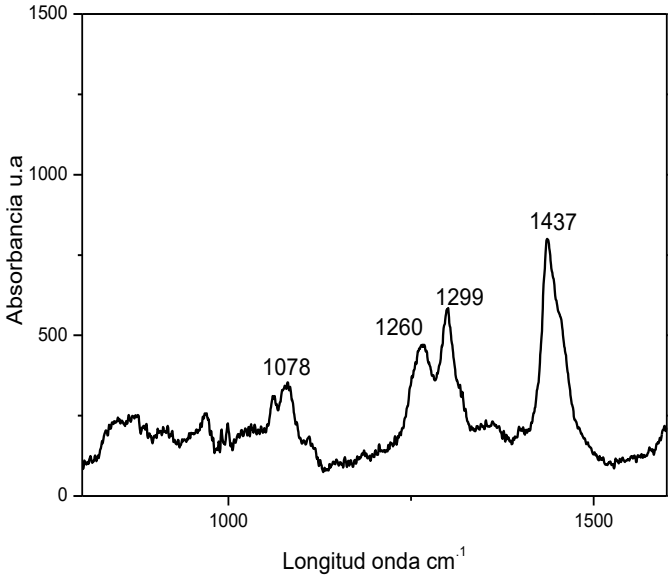


***Figura 2**. Espectro Raman de amino-imidazolina*

El espectro Raman de la amida imidazolina mostrado en la Figura 3 presenta bandas de vibración a 3306 y 1552 cm^{-1} correspondiente la vibración de alargamiento y flexión respectivamente del grupo N-H de la amina, las señales a 2849 y 2923 cm^{-1} corresponden a los grupos C-H presentes. La señal a

470 cm^{-1} correspondientes a la interacción de Zn con los compuestos orgánicos, la señal se muestra intensa.

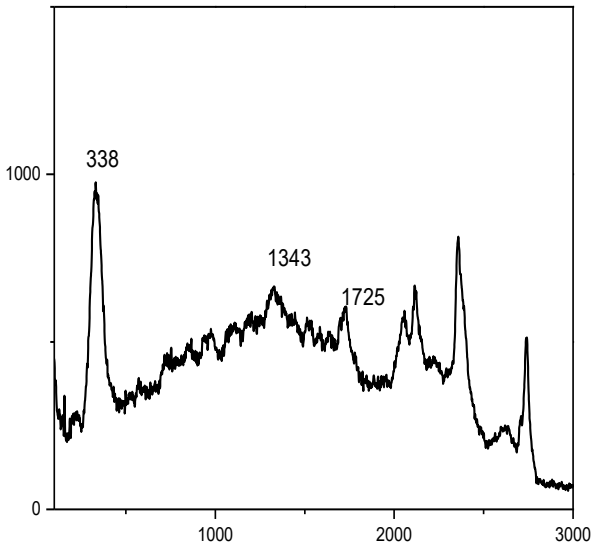


***Figura 3**. Espectro Raman de amino-imidazolina dopada con Zinc*

Resonancia Magnética Nuclear confirma la obtención del producto a base de amida-imizadolina ^{1}HNMR(CDCl3)δ(ppm): H_1(0.76, t, J=6.2 Hz, 3H), $H_{2\text{-}7}$(1.15, s, 20H), $H_{8,11}$(1. 89, m, 4H), $H_{9,10}$(5.20, m, 2H), H_{16}(1.51, m, 2H), H_{19}(2.99, t, ,J=6.2 Hz 2H), H_{20}(2.71, t, J=5.9Hz 2H), H_{21}(2.35, t, J=9.4Hz 2H). Las señales triples para los protones metílicos 21, 22 se localiza a 3.13 y 3.55 ppm, la señal a 6.17 ppm pertenece al acoplamiento HN del grupo amida.

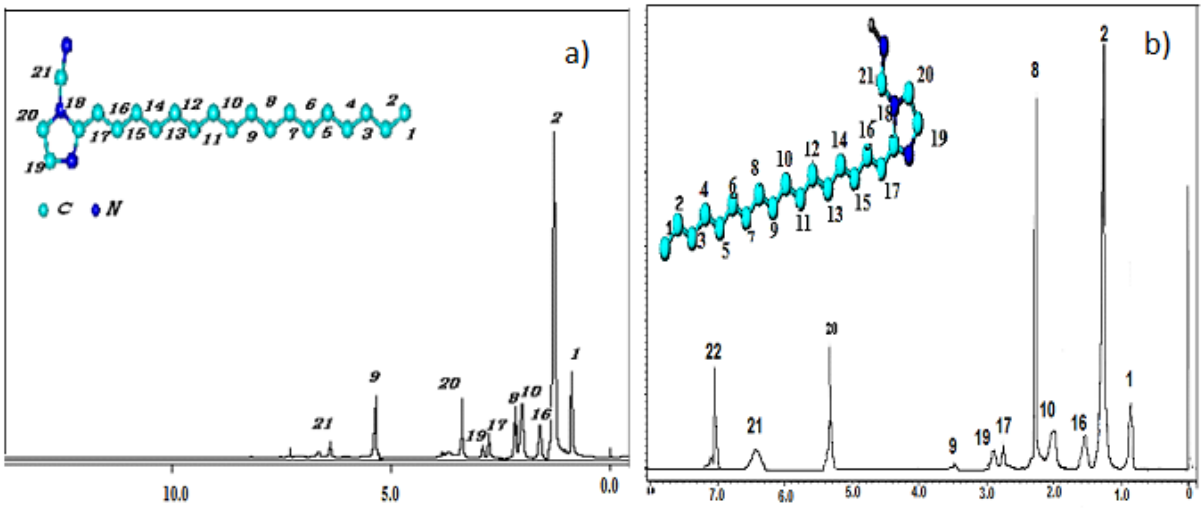


***Figura 4**. Espectro ^{1}H RMN de a) amida-imidazolina, b) amida-imidazolina dopada con Zinc*

Resonancia Magnética Nuclear confirma la obtención del producto a base de amida-imizadolina acomplejada con Zinc.

^{1}HNMR(CDCl3)δ(ppm): H_1(0.76, t, J=6.2 Hz, 3H), $H_{2\text{-}7}$(1.15, s, 20H), $H_{8,11}$(1.89, m, 4H), $H_{9,10}$(5.20, m, 2H), H_{16}(1.51, m, 2H), H_{19}(2.99, t, ,J=6.2 Hz 2H), H_{20}(2.71, t, J=5.9Hz 2H), H_{21}(2.35, t, J=9.4Hz 2H). Las señales triples para los protones metílicos 21, 22 se localiza a 3.13 y 3.55 ppm, la señal a 6.17 ppm pertenece al acoplamiento HN-C del grupo amida. A Mayor a 7 ppm se presenta en acoplatiemto N-M.

La compleja ion entre el metal y el compuesto de amida imizadolina causa cambios en el desplazamiento químico observado por ^{1}H NMR observe en la figura 4b, el desplazamiento por RMN puede ser causado por protones del heterociclo del nitrógeno coordinado al ion metal, el cual ya ha sido discutido por otros autores [21] una disminución de la densidad electrónica de el anillo de la midazolina por efecto σ a campos bajos, e inversamente proporcional a la distancia. En el caso se Zinc o la parte metálica lo que ocurre es que el enlace πde la parte metálica del orbital d dentro del sistema π ligante incrementa la densidad π de los carbonos del anillo el cual causa cambio del ambiente químico de los protones del anillo. En casi todas las posiciones el efecto de σ es pequeño y cambio esperado para el metal tiene un significante importancia debido a la unión del metal con el ligante.

Caracterización electroquímica

Bajo este contexto de caracterización, técnicas electroquímicas como análisis de curvas de polarización (CP), mediciones de la resistencia a la polarización (RP), son comúnmente empleadas en la evaluación de inhibidores, Figura 2. Por ejemplo, densidades de corriente de corrosión o las eficiencias de los inhibidores pueden ser estimadas a partir de la extrapolación de las curvas de polarización; o por cálculos hechos a partir de medidas de resistencia a dicha polarización (características i-E). En algunos casos, ecuaciones de isotermas de adsorción en la interfaz metal-solución (-inhibidor) a partir de graficas eficiencia del inhibidor (η) versus concentración del inhibidor (Cinh) en estudio, pueden ser obtenidas. El efecto de los inhibidores en la interfaz electrodo-electrolito puede ser clasificado por: i) efecto por bloqueo geométrico de la especie inhibidora adsorbida en la superficie del metal; ii) efecto de bloqueo de los sitios activos sobre la superficie del metal por la especie inhibidora, y iii) efecto electrocatalítico del inhibidor o a sus productos de reacción. Para el caso del modo (i) ha sido demostrado [21] que el efecto del inhibidor hacia la corrosión proviene de la disminución del área sobre la superficie del metal. Mientras tanto, para los casos (ii) y (iii) los efectos de inhibición son debidos a cambios en las barreras de energía de activación promedio de las reacciones anódicas y catódicas en el proceso de corrosión. Bajo este contexto, la Figura 5 muestra las curvas de polarización (grafica de Tafel, E versus log i) obtenidas en una solución de NaCl + HCl como electrolito soporte y a una velocidad de barrido de 0.166mV/s usando como electrodo de trabajo acero al carbón AISI-1018 (curva A). Para fines de comparación, la curva (B) corresponde al electrolito soporte en presencia de amida-imidazolina dopada con zinc. Es importante hacer notar que en presencia de inhibidor, los desplazamientos de potencial son más marcados hacia valores más nobles (negativos). Además, la corriente de corrosión ($i_{corr(inh)}$=6.14x10^{-6}A) disminuye con respecto a la solución de referencia (i_{corr}=2.7x10^{-5}A) [50], con un factor de eficiencia [51] dado por $E_p=(i_{corr}-i_{corr(inh)})/i_{corr}$ de ca. 80%. En general, este comportamiento indica que el proceso de oxidación es inhibido mayormente por los casos (ii) y (iii). Note que en la solución modificada con amida-imidazolina libre de zinc, el fenómeno de corrosión aumenta significativamente (curva C, Figura 5).

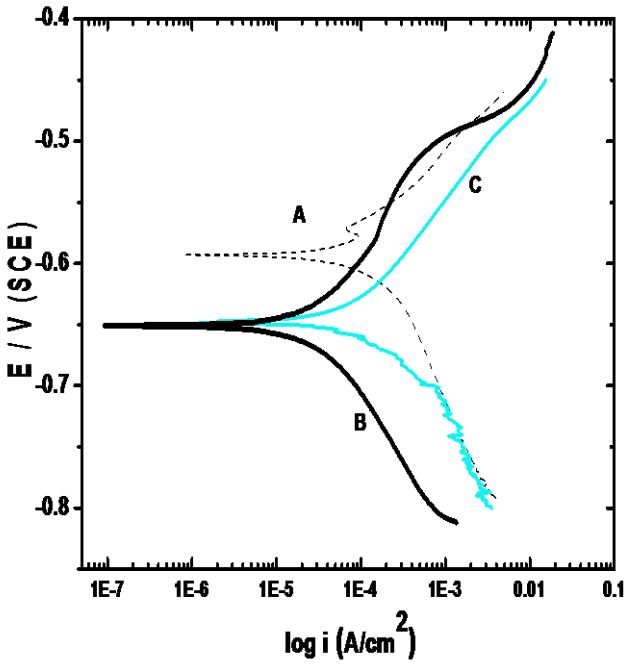


Figura 5. Característica potencial (E) versus corriente (log i) e3 obtenidas en una solución de 1.0M NaCl + 0.01M HCl. Electrodo de trabajo: acero al carbón AISI-1018. (A) Solución libre de inhibidor, (B) amida-imidazolina modificada con zinc, y (C) amida-imidazolina libre de zinc. Velocidad de barrido 0.166mV/s

Figura 6 muestra las curvas de polarización (gráfica de Tafel, E versus log i), a diferentes concentraciones de la sustancia sintetizada (soportada en una matriz monomérica), obtenidas a una velocidad de barrido de 20mV/s en una solución de NaCl 0.01M como electrolito soporte (20mL). Para fines de comparación, la curva (A) corresponde a la solución de referencia (libre de inhibidor). Es importante hacer notar que a medida que la concentración del inhibidor aumenta (curva a con respecto a la curva E), los desplazamientos de potencial son más marcados hacia potenciales más nobles ($E_{Vinh=100}$= -0.65 V/SCE con respecto a $E_{Vinh=0}$ = -0.7V/SCE). Además, la corriente de corrosión ($i_{corr(inh)}$) disminuye con respecto a la solución de referencia (i_{corr}), con un factor de eficiencia $E_p=(i_{corr}–i_{corr(inh)})/i_{corr}$ de ca. 80%. En general, éste comportamiento indica que el proceso de oxidación es inhibido por efectos electrocatalíticos y/o debido al bloqueo de los sitios activos en la superficie metálica. Por otra parte, los diagramas de Nyquist (no mostrados) obtenidos por impedancia electroquímica entre 100kHz y 10mHz usando como electrolito soporte una solución de NaCl 0.01M y diferentes concentraciones de inhibidor, indican que entre la solución libre de inhibidor y las soluciones con inhibidor, importantes cambios en la forma de los perfiles fueron evidentes, indicio de que los mecanismos de reacción interfaciales no son los mismos (procesos difusionales). Mientras que en el perfil sin inhibidor, la transferencia de carga predomina en el proceso. Además, a concentraciones mayores a 25 µL, los efectos de inhibición son menos marcados, indicando que existe una concentración óptima. Similares resultados fueron obtenidos por polarización, (ver Figura 6).

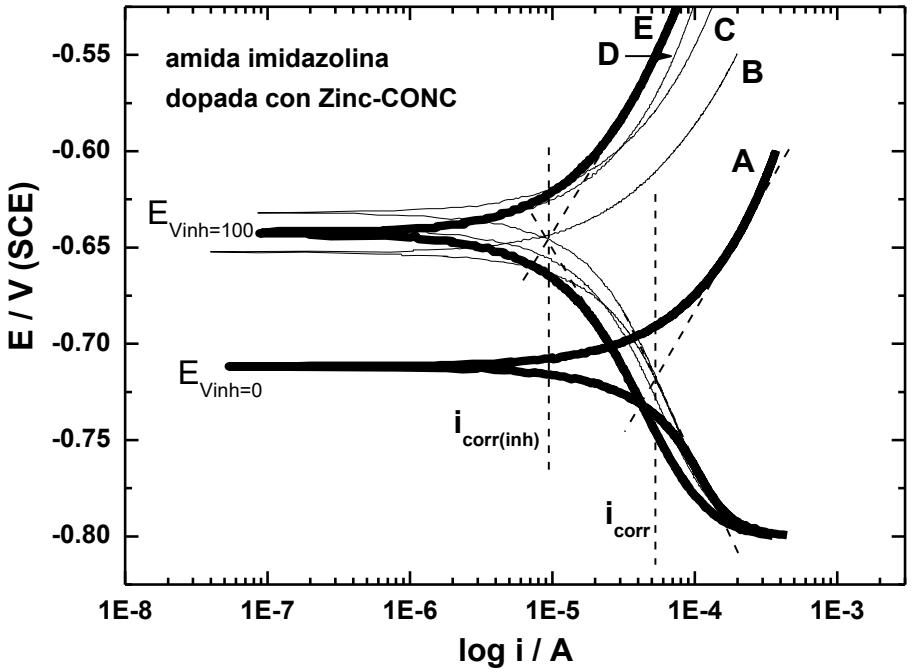


Figura 6. *Curvas de Tafel en NaCl 0.1M a diferentes concentraciones de inhibidor: (A) 0, (B) 25, (C) 50, (D) 75 y (E) 100 µL. Velocidad de barrido 20mV/s*

CONCLUSIONES

Sustancias orgánicas basadas en amidas fueron sintetizadas por rutas químicas para ser aplicadas en el control de la corrosión. Las sustancias provocan una disminución importante en el proceso de oxidación del metal comercial utilizado (alrededor del 80%). Esta propiedad de inhibición está íntimamente ligada a las características intrínsecas de la molécula orgánica dada por la ruta de preparación y el soporte solubilizante empleado.

REFERENCIAS

C. Rena, D. Liu, Z. Bai, T. Li, (2005). Corrosion behavior of oil tube steel in simulant solution with hydrogen sulfide and carbon dioxide", *Materials Chemistry and Physics,* **93,** 305–309.

D.A. Lopez, W.H. Schreiner, S.R. De Sánchez, S.N. Simison, (2003). "The influence of carbon steel microstructure on corrosion layers An XPS and SEM characterization", *Applied Surface Science*, **207**, 69–85,

J.L. Albarrán, A. Aguilar, L. Martínez, H.F. López, (2002) "Corrosion and cracking behavior in an API-X80 steel exposed to sour gas environments", *Corrosion*, **58**, 783–792,.

J. Amri, E. Gulbrandsen, R.P. Nogueira, (2008). The effect of acetic acid on the pit propagation in CO_2 corrosion of carbon steel", *Electrochemistry Communications*, **10**, 200–203.

J.L. González, R. Ramirez, J.M. Hallen R.A. Guzmán, (1997). Hydrogen-induced crack growth rate in steel plates exponed to sour environments", *Corrosion*, **53**, 935–943,

M.B. Kermani, A. Morshed (2003), "Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production a Compendium", *Corrosion*, **59**, 659–683,

M.G. Hay, (2001) Fitness-for purpose material testing for sour gas service-an overview", *Corrosion*, **57** 236–252,

P. Hart, (2009) "The Cost of Corrosion", *the Oil Drum,* March 23, 1–4.

O. Olivares-Xometl, N.V. Likhanovab M.A. Dominguez-Aguilar, E. Arcec, H. Dorantesc, P. Arellanes Lozada, (2008S).Synthesis and corrosion inhibition of alfa-amino acids alkylamides for mild Steel in acidic environment", *Materials Chemistry and Physics*, **110,** 344.

S. Deng, X. Li, H. Fu, (2011) "Acid violet 6B as a novel corrosion inhibitor for cold rolled steel in hydrochloric acid solution", *Corrosion Science,* **53**, p.760,.

S. Tsujikawa, A. Miyasaka, M. Ueda, S. Ando, T. Shibata, T. Haruna, M. Katahira, Y. Yamane, T. Aoki, t. Yamada, (1993). Alternative for Evaluating Sour Gas Resistance of Low-Alloy Steels and Corrosion-Resistant Alloys", *Corrosion*, **49**, pp. 409–419,

Z.F. Yin, W.Z. Zhao, Z.Q. Bai, Y.R. Feng, W.J. Zhou, (2008). Corrosion behavior of SM 80SS tube steel in stimulant solution containing H_2S and CO_2", *Electrochimica Acta*, **53**, pp. 3690–3700.

Cuantificación electroquímica de la superficie electroactiva de nanopartículas de Au soportadas sobre ITO a diferentes monocapas mediante electrodepósito de Cu a subpotencial

Aldana González Jorge Iván[1, 2], Olvera García Juan Carlos[2],
Montes de Oca Yemha María Guadalupe[2], Ramírez Silva María Teresa[3],
Romero Romo Mario Alberto[2], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[2*]

[1]Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESIQIE IPN, UPALM Edo. De México, D.F., CP 07638.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[3]Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Departamento de Química, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*mepp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo la determinación del área superficial activa, ASA, de nanopartículas de Au, AuNPs, soportadas sobre ITO, a diferentes monocapas de AuNPs. Para llevar a cabo lo anterior, se formaron monocapas de AuNPs sobre la superficie del electrodo de ITO a través de un policatión, la poli L-lisina, PLL, entre cada capa. Una vez formada cada monocapa, se lleva a cabo el proceso de electrodepósito de Cu a subpotencial, UPD, en una disolución acuosa de Cu^{2+}, empleando las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Del análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente se determinó la carga eléctrica involucrada en el proceso de formación de cada monocapa, y a partir de esta se determinó el ASA con respecto a las monocapas 1, 2 y 5.

Palabras clave: AuNPs, electrodepósito de Cu, ITO.

ABSTRACT

The present work was conducted to determine the active surface area, ASA, of Au nanoparticles, AuNPs, supported on ITO, to different monolayers AuNPs. To perform the above, AuNPs monolayers on the surface of ITO electrode is formed through a polycation, poly L-lysine, PLL, between each layer. Each monolayer once formed, is held the Cu electroplating process underpotential, UPD, in an aqueous solution of Cu^{2+}, using electrochemical techniques such as cyclic voltammetry and chronoamperometry. Analysis potentiostatic current transient electrical load involved in the formation of each monolayer was determined, and from this, the ASA was determined over monolayers 1, 2 and 5.

Key words: AuNPs, Cu electrodeposition, ITO.

INTRODUCCIÓN

El proceso de deposición a subpotencial (UPD), consiste en la deposición de un metal sobre un sustrato extraño a potenciales positivos con respecto al potencial termodinámico determinado por la ecuación de Nernst. Dicho proceso, ha sido estudiado ampliamente en los últimos años, incluyendo el mecanismo y la cinética asociados a las etapas iniciales de la formación de los primeros núcleos metálicos (Nakamura et al., 2003; Martínez-Ruiz et al., 2008; Palomar-Pardave et al., 2011). Los procesos de electrodeposición son ampliamente utilizados para formar películas metálicas delgadas, a partir de los cuales se pueden crear capas epitaxiales sobre un sustrato metálico, teniendo diversas aplicaciones, dentro de las cuales se encuentran la fabricación y mejora de dispositivos electrónicos (Wei, 2010) y la reacción de reducción de oxigeno (Abe et al., 1995), por mencionar algunos. Una de las principales razones para realizar este tipo de estudios, es obtener la valiosa información acerca de fenómenos de superficie tales como: procesos de adsorción, nucleación y crecimiento, transformaciones de fase a corto alcance y la formación de nanoestructuras (Palomar-Pardave et al., 2011), teniendo en muchos casos un control del espesor de capa del depósito (Hölzle et al., 1995; Waibel et al., 2002). Otro aspecto de suma importancia, relacionado con este tipo de procesos, es la capacidad de controlar el tamaño de las películas, incluso del tamaño de una monocapa atómica, mediante el control del potencial aplicado al sistema. Al mismo tiempo, es importante considerar la influencia del sustrato sobre del cual se realiza el depósito, pues de su naturaleza dependerán parte de las propiedades que se tendrán una vez realizado el depósito.

En recientes años la investigación en nanociencia y nanotecnología, ha permitido la fabricación, manipulación y la integración de dispositivos a nivel manométrico, con la finalidad de obtener nuevas propiedades fisicoquímicas (Oviedo et al., 2015). Diversos tipos de nanomateriales, con muy diversas aplicaciones se han empleado a la hora de catalizar reacciones electroquímicas, como es el caso de la oxidación de moléculas orgánicas mediante nanopartículas metálicas (Celorrio et al. 2012; Aldana-González et al., 2013; Celorrio et al., 2013), como son las nanopartículas de oro que presentan interesantes propiedades (Goyal et al., 2007), destacando su alta conductividad y actividad catalítica sobresalientes (Goyal et al., 2009), debido en gran medida a sus dimensiones inherentes, estas partículas poseen las suficientes características para la aplicación y construcción de sensores electroquímicos (Sakai et al., 2009; Yola et al., 2013). Las nanopartículas metálicas funcionan como "antenas de electrones", es decir, promueven los procesos de transferencia de carga entre el electrodo y las especies electroactivas (Galal et al., 2012). Por ello en el presente trabajo, se lleva a cabo la determinación del área de la superficie activa, ASA, a través de técnicas electroquímicas.

METODOLOGÍA

Para la preparación de las disoluciones, se empleó agua desionizada (Ultra-pure water Type 1, Milli-Q and Ultrapure Water System, 18.2 MΩ.cm @ 25°C, TOC<10 ppb) y los reactivos de grado analítico.

Síntesis de nanopartículas de oro

Los métodos de síntesis coloidales permiten llevar un adecuado control sobre el tamaño y morfología de mono y nanopartículas metálicas (Habas et al., 2007). El desarrollo de este tipo de métodos ha permitido el distinguir en estos materiales interesantes propiedades catalíticas, particularmente en sistemas formados por metales de transición como el Au (Enache et al., 2006; Greeley et al., 2006), que poseen interesantes propiedades, las cuales están estrechamente relacionadas con su tamaño, morfología, estructura y composición de los arreglos cristalinos. La síntesis de las nanopartículas de Au se llevó a cabo mediante la metodología descrita por Turkevich y Frens (Turkevich and Kim 1970; Frens 1973). El primer paso consiste en adicionar 10 ml de una disolución acuosa 1% (W/W) de citrato

trisódico a 190 ml de $2.5x10^{-4}$ M de ácido tetracloroaúrico bajo condiciones de agitación y de calentamiento constantes, por un periodo de 1 hora aproximadamente. Después de algunos minutos de dejar la disolución en reflujo hasta alcanzar la ebullición se agregó el agente reductor, citrato trisódico, en un solo paso después de los primeros 5 minutos, posteriormente se da un cambio de color a un rojo brillante, este cambio de coloración indica la formación de nanopartículas coloidales monodispersas con un tamaño promedio de 19.2±1.2 nm calculado a partir de análisis mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia UV-visible, difracción de rayos X y TEM

El análisis mediante espectroscopia UV-Visible de las nanopartículas de Au se llevó a cabo mediante un espectrofotómetro (Avates) con una celda de cuarzo, empleando en todos los casos agua desionizada tipo I. Se obtuvieron espectros en el intervalo de longitud de onda de 400-1200 nm. Por otra parte los resultados referentes a difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron mediante un equipo difractómetro Bruker AXS Advance D8 empleando radiación Cu Kα (40kV, 40 mA) a temperatura ambiente. Los difractogramas se obtuvieron desde la posición inicial 2θ en el intervalo de 0-100° con una resolución de 0.1°. Las muestras para DRX se prepararon mediante la adición de una pequeña cantidad de líquido al interior de un porta objetos y posteriormente un proceso de secado mediante una corriente de Ar.

La figura 1 (a), muestra el espectro UV-Visible correspondiente a las nanopartículas de Au. Es bien conocido que las nanopartículas de Au con un diámetro medio de 5-20 nm, presentan una banda de plasmon de resonancia (PR) cercano a los 520 nm (Liz-Marzán, 2005). Los estudios correspondientes a DRX para las nanopartículas de Au, se muestran en la figura 1 (b). Los espectros correspondientes a las nanopartículas de Au presentan picos bien definidos, basados en su estructura cristalina, misma que es consistente con las imágenes obtenidas mediante TEM. Los picos se observan en 2θ=38.3°, 43.9°, 64.8°, 77.7° y 81.5° correspondientes a los planos de difracción (111), (200), (220), (311) y (222) asociados a la fase cristalina cubica centrada en las caras (FCC), lo cual indica la naturaleza policristalina de las nanopartículas de Au, sin embargo la intensidad de la difracción observada a 38.8°, sugiere que una gran parte de las partículas presenta una fase Au (111).

El tamaño de partícula y distribución de tamaño se estimaron a partir de los análisis obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) utilizando un equipo JEOL JEM 1200 EX MKI y software de análisis de imagen Soft Imaging Systems GmbH Analysis 3.0. Las muestras para TEM se prepararon mediante la colocación de 10 µl en una rejilla de Cobre recubierta de carbono de 3 mm de diámetro (malla 200) que permitió la evaporación del disolvente en el aire a temperatura ambiente. Se muestra en la figura 1 (c), una imagen obtenida mediante TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas mediante citratos, el análisis estadístico indica que se tiene un diámetro de 19.3 ±1.2 nm.

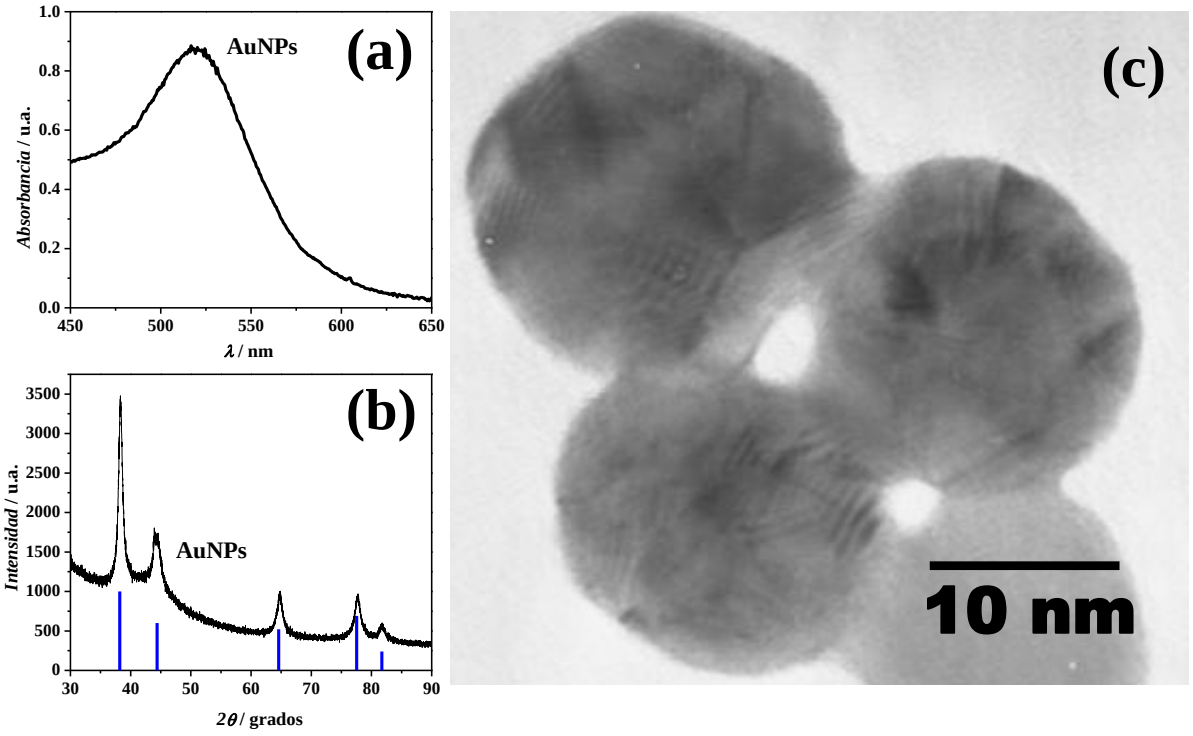


Figura 1. (a) *Espectro UV-Vis de las AuNPs.* ***(b)*** *Difractograma de DRX de las AuNPs, en azul se muestran líneas azules que corresponden a los patrones característicos de las AuNPs.* ***(c)*** *TEM de las AuNPs con un diámetro promedio de 19.3± 1.2 nm Aldana-González et al. (2015)*

Construcción del electrodo de trabajo

Se utilizó como sustrato laminillas de ITO (In_2O_3 90 % y SnO_2 10% W), el cual fue previamente purificado en baños ultrasónicos, conteniendo, acetona, etanol y agua por separado y en ese orden, por un tiempo de 15 minutos en cada uno de ellos, para posteriormente secar las laminillas con un flujo constante de nitrógeno de alta pureza a través de una pistola conectada a la línea del gas. Una vez limpia y seca la superficie, fue modificada por inmersión en una disolución de 1 mg ml^{-1} de Poli L-lisina (PLL) durante 10 minutos, la finalidad de este procedimiento es el formar una interacción entre el ITO, que posee sobre su superficie un excedente de cargas negativas y la PLL, pues al tener naturaleza eléctrica positiva, es atraída electrostáticamente por el ITO y de esta manera se forma una primera capa ITO-PLL. Posteriormente se enjuaga abundantemente el electrodo con agua desionizada, con la finalidad de eliminar el excedente de PLL que haya quedado sin interaccionar de manera electrostática, después se seca con nitrógeno, y por inmersión en la disolución de AuNPs, por un tiempo de 1 hora, se efectúa una nueva interacción, en esta ocasión entre la PLL y las AuNPs, pues como se ha mencionado, al encontrase en forma coloidal, estas, se encuentran rodeadas por cadenas de citratos (Carrara et al., 2004), se encuentran cargadas negativamente, por lo que interaccionaran electrostáticamente con la capa previamente formada de PLL, una vez concluido el tiempo de inmersión se enjuaga abundantemente con agua desionizada y se seca con nitrógeno. Este procedimiento de formación de capas de PLL-AuNPs se repite en 5 ocasiones. Este método permite un control adecuado del número de nanopartículas sobre el sustrato, el cual está en función de los tiempos de inmersión en cada baño y de las concentraciones molares de las disoluciones (Carrara et al., 2004; Kakkassery et al., 2004; Li et al., 2008)

Celda electroquímica

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron mediante una celda convencional de tres electrodos, considerando, como electrodo de trabajo el electrodo de ITO modificado con nanopartículas de oro (ITO-AuNPs), como contraelectrodo un alambre de Pt de área mayor que la del electrodo de trabajo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3M KCl. En cada experimento, con la finalidad de eliminar parcialmente el exceso de oxígeno disuelto, antes y durante el experimento, se burbujeó nitrógeno de alta pureza en la disolución conteniendo el o los analitos de interés a través de un burbujeador de vidrio, pasando el gas previamente a un sistema de purificación formado por una trampa de agua. Una vez montada la celda electroquímica, mediante una válvula de dos pasos, se forma una atmósfera inerte sobre la superficie de la disolución a fin de mantener las condiciones impuestas previamente. Todos los experimentos se llevaron a cabo en condiciones ambientales de presión y temperatura propias de la Ciudad de México (T=25 °C y P=585 mmHg).

Electrodo de ITO modificado con AuNPs

El óxido de indio y estaño es una solución sólida de óxido de indio y óxido de estaño, típicamente 90% In_2O_3, 10% en peso de SnO_2. Es transparente e incolora en capas delgadas, mientras que en forma a granel es de color amarillento a gris. Este material es ampliamente utilizado para hacer capas conductoras transparentes para las pantallas, tales como pantallas de cristal líquido, pantallas planas, pantallas de plasma, pantallas táctiles y aplicaciones de tinta electrónica, por mencionar algunas (Kim et al., 1999). En el caso de la electroquímica es empleado debido a su amplia ventana de potencial, así como por sus excelentes propiedades dentro de las cuales se destaca su capacidad de conducir la electricidad (El Kasmi et al., 2002). En este caso en particular se seleccionó este material debido a su naturaleza eléctrica y la facilidad de inmovilizar nanopartículas metálicas sobre su superficie a través de atracciones del tipo electrostáticas.

En la figura 3, se observa la caracterización de las AuNPs empleando la técnica de voltamperometría cíclica, en 0.1 M H_2SO_4 con un intervalo de potencial de -400 mV a 1600 mV con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. La curva etiquetada como figura 3 (a), muestra el primer ciclo, en el cual se puede observar un proceso de oxidación correspondiente a las nanopartículas de Au en aproximadamente 1400 mV, al invertir el potencial se tiene la reducción en 870 mV, posteriormente, figura 3 (b), se lleva a cabo un segundo ciclo, en el que se muestra una disminución de la corriente atribuida a la desorción de los citratos provenientes de la síntesis (Carrara et al., 2004), la figura (3 c), corresponde a la respuesta del ITO sin ninguna modificación, de tal forma que se puede comprobar la presencia de las nanopartículas de oro sobre el electrodo.

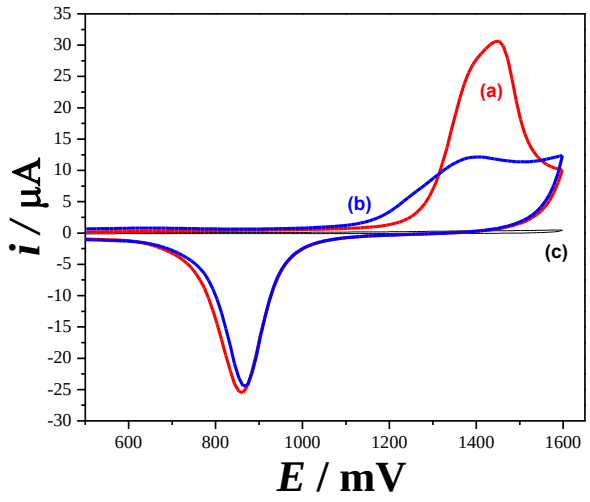


Figura 3. *Caracterización electroquímica, mediante VC, de las nanopartículas de Au en H_2SO_4 0.1 M, con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. a) Primer ciclo en el que se muestra la oxidación de las nanopartículas de Au en aproximadamente 1400 mV y al invertir el potencial se tiene la reducción en 870 mV. b) Segundo ciclo en el que se muestra una disminución de la corriente atribuida a la desorción de los citratos provenientes de la síntesis. c) ITO sin modificar.*

En la figura 4, se muestra un comparativo de la respuesta voltamperométrica a diferentes capas de AuNPs, empleando la técnica de voltamperometría cíclica, en 0.1 M H_2SO_4 con un intervalo de potencial de 600 mV a 1600 mV con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. Es evidente que al aumentar el número de capas la corriente de los picos de oxidación y de reducción también aumentan, pues el número de AuNPs sobre la superficie aumenta de la misma forma que lo hace el área superficial activa.

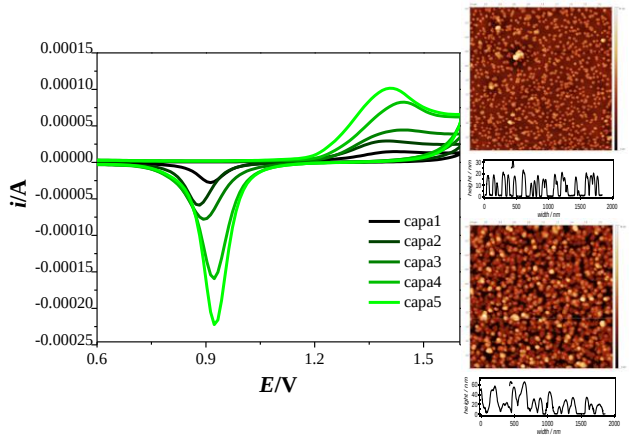


Figura 4. *Variación de la respuesta electroquímica por VC, en función del número de capas de AuNPs en H_2SO_4 0.1 M, con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} en el sentido anódico a partir del potencial de corriente nula. Se muestra la caracterización AFM para la capa 1 y la 5*

En la figura 5, se puede observar un estudio voltamperométrico, que corresponde a la respuesta voltamperométrica en el sistema ITO-AuNPs en una disolución de 5 mM de $CuSO_4$ y 0.5 H_2SO_4 a una velocidad de 50 mVs^{-1}. Se pueden distinguir 3 regiones, la oxidación y reducción del Au, naranja, la reducción UPD del Cu, rojo, y la reducción OPD del Cu, azul.

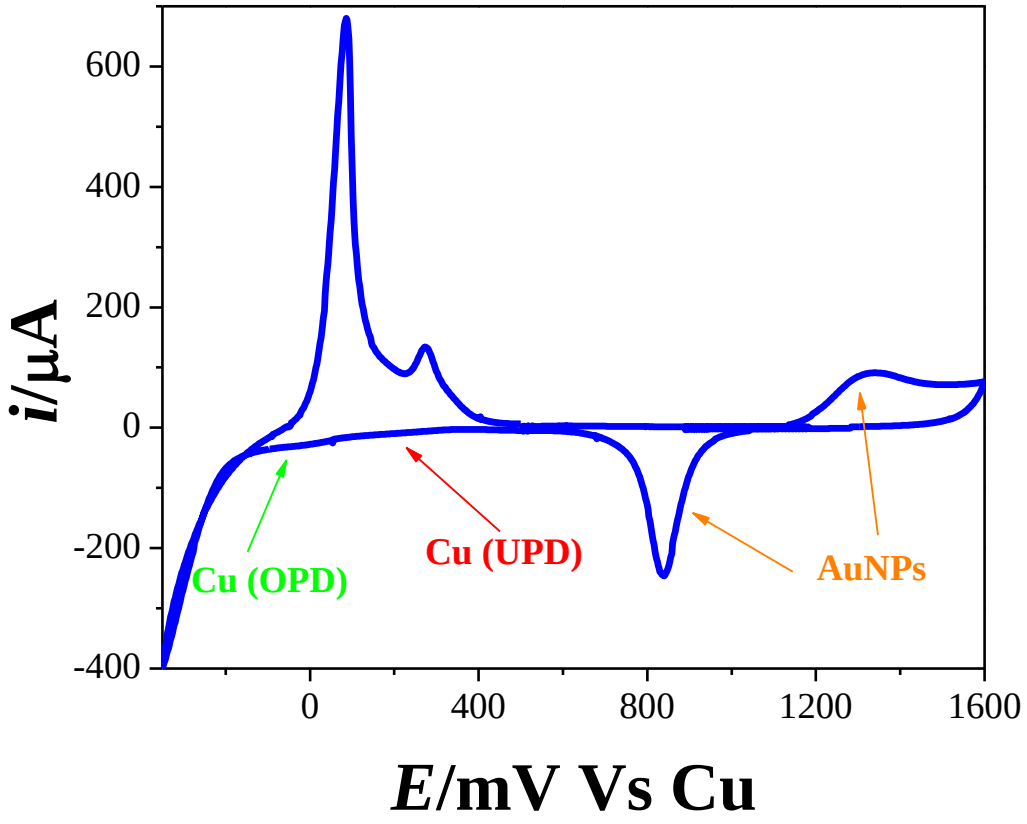


Figura 5. *Voltamperograma cíclico, en el sistema ITO-AuNPs/ 5 mM de $CuSO_4$ / 0.5 H_2SO_4, mediante VC, con una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} en el sentido catódico a partir del potencial de corriente nula. Se muestran las regiones correspondientes al electrodepósito OPD y UPD.*

Se llevaron a cabo estudios mediante cronoamperometría, en el sistema ITO-AuNPs en una disolución de 5 mM de $CuSO_4$ y 0.5 M de H_2SO_4, con respecto a tres diferentes capas de AuNPs. Se calculó el área bajo la curva para cada transitorio, y a partir de la cual se determinó la carga eléctrica correspondiente a cada capa, como se muestra en el inserto de la figura 6.

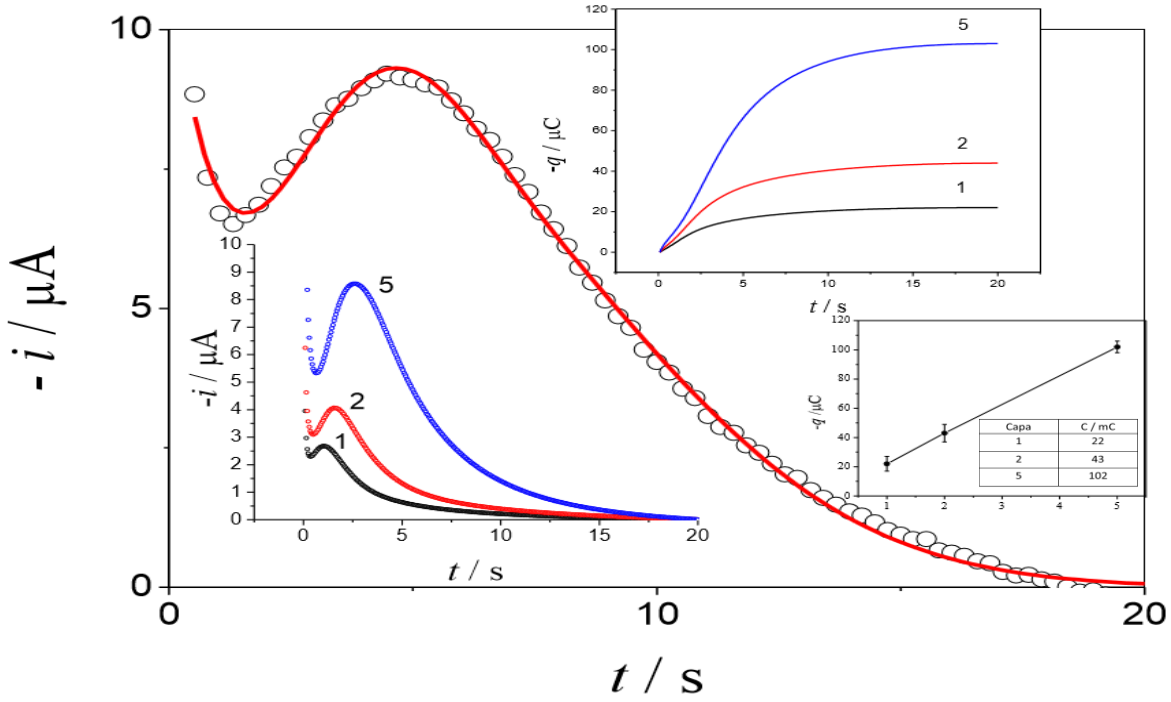


Figura 6. *Transitorios potenciostáticos de corriente, correspondientes a las capas 1, 2 y 5 en el sistema ITO-AuNPs / 5,0 mM de $CuSO_4$, 0.5 M H_2SO_4 pisar el potencial 400 a 0 mV y una (línea continua) teórica obtenida por ajuste no lineal de la ecuación propuesta por Palomar et al (Palomar-Pardave et al., 2011). Se muestra en el recuadro la carga eléctrica obtenida por integración de los transitorios de corriente experimentales y la variación de la carga eléctrica correspondiente a la formación de monocapa Cu en AuNPs como una función de las etapas de adsorción. Cada valor de q se calcula a partir de 5 determinaciones (utilizando diferentes muestras); barras de error indican la desviación estándar. Aldana-González et al. (2015)*

En la tabla 1, se muestra el área superficial activa con respecto a las capas 1, 2 y 5 de AuNPs (Aldana-González et al., 2015). Al hacer una comparación con el área geométrica del electrodo, 0.126 ± 0.006 cm^2, el área superficial cuando se tienen 5 capas es mucho mayor con respecto a las capas 1 y 2 y al área geométrica. Esto da evidencia de la modificación del electrodo y de que la cobertura al incrementar el número de capas sobre la superficie del electrodo es mayor hasta alcanzar un máximo de 5 capas, a partir de la cual ya se ha alcanzado el máximo de cobertura (Carrara et al., 2004).

Tabla 1. *Área de la superficie activa de las AuNPs con respecto al número de capas, a partir del electrodepósito de Cu a subpotencial*

Capa	ASA / cm^2
1	0.057 ± 0.009
2	0.171 ± 0.028
5	0.285 ± 0.046

CONCLUSIONES

La carga eléctrica involucrada durante el electrodepósito de Cu a subpotencial, UPD, sobre AuNPs soportados sobre un electrodo de ITO se puede utilizar para estimar el ASA de AuNPs.

Independientemente del método electroquímico utilizado, la carga asociada con una monocapa Cu sobre la superficie de AuNPs es prácticamente la misma, pudiéndose de esta manera calcular el ASA a cada capa de AuNPs. Por lo que la estimación del ASA de AuNPs se puede llevar a cabo mediante el electrodepósito UPD de Cu.

AGRADECIMIENTOS

JIAG agradece al CoNaCyT por el apoyo para realizar estancia posdoctoral en la ESIQIE-IPN. JCOG expresa su agradecimiento al CONACYT por el apoyo otorgado como ayudante de SNI III. EMAE, MGMY, MARR, MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

REFERENCIAS

Abe, T., G. M. Swain, et al. (1995). Effect of underpotential deposition (UPD) of copper on oxygen reduction at Pt(111) surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 382: 73-83.

Aldana-González, J., J. Olvera-García, et al. (2015). Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd. *Electrochemistry Communications* 56: 70-74.

Aldana-González, J., M. Palomar-Pardavé, et al. (2013). Gold nanoparticles modified-ITO electrode for the selective electrochemical quantification of dopamine in the presence of uric and ascorbic acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 706: 69-75.

Carrara, M., J. J. Kakkassery, et al. (2004). Modulation of the Work Function in Layer-by-Layer Assembly of Metal Nanoparticles and Poly-L-lysine on Modified Au Surfaces. *ChemPhysChem* 5: 571-575.

Carrara, M., J. J. Kakkassery, et al. (2004). Modulation of the work function in layer-by-layer assembly of metal nanoparticles and poly-L-lysine on modified Au surfaces. *Chemphyschem* 5: 571-575.

Celorrio, V., M. G. Montes de Oca, et al. (2012). Electrochemical performance of Pd and Au–Pd core–shell nanoparticles on surface tailored carbon black as catalyst support. *International Journal of Hydrogen Energy* 37: 7152-7160.

Celorrio, V., D. Plana, et al. (2013). Methanol Oxidation at Diamond-Supported Pt Nanoparticles: Effect of the Diamond Surface Termination. *The Journal of Physical Chemistry* C 117: 21735-21742.

El Kasmi, A., M. C. Leopold, et al. (2002). Adsorptive immobilization of cytochrome c on indium/tin oxide (ITO): electrochemical evidence for electron transfer-induced conformational changes. *Electrochemistry Communications* 4: 177-181.

Enache, D. I., J. K. Edwards, et al. (2006). Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO2 Catalysts. *Science* 311: 362-365.

Frens, G. (1973). Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature* 241: 20-22.

Galal, A., N. F. Atta, et al. (2012). Probing cysteine self-assembled monolayers over gold nanoparticles – Towards selective electrochemical sensors. *Talanta* 93: 264-273.

Goyal, R. N., A. Aliumar, et al. (2009). Comparison of spherical nanogold particles and nanogold plates for the oxidation of dopamine and ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 631: 58-61.

Goyal, R. N., V. K. Gupta, et al. (2007). Gold nanoparticles modified indium tin oxide electrode for the simultaneous determination of dopamine and serotonin: Application in pharmaceutical formulations and biological fluids.*Talanta* 72: 976-983.

Greeley, J., J. K. Nørskov, et al. (2006). Hydrogen Evolution Over Bimetallic Systems: Understanding the Trends. *ChemPhysChem* 7: 1032-1035.

Habas, S. E., H. Lee, et al. (2007). Shaping binary metal nanocrystals through epitaxial seeded growth. *Nat Mater* 6: 692-697.

Hölzle, M. H., V. Zwing, et al. (1995). The influence of steps on the deposition of Cu onto Au(111). *Electrochimica Acta* 40: 1237-1247.

Kakkassery, J. J., J. P. Abid, et al. (2004). Electrochemical and optical properties of two dimensional electrostatic assembly of Au nanocrystals. *Faraday Discussions* 125: 157-169.

Kim, H., C. M. Gilmore, et al. (1999). "Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices." *Journal of Applied Physics* 86: 6451-6461.

Li, F., I. Ciani, et al. (2008). "Scanning Electrochemical Microscopy of Redox-Mediated Hydrogen Evolution Catalyzed by Two-Dimensional Assemblies of Palladium Nanoparticles." *The Journal of Physical Chemistry* C 112: 9686-9694.

Liz-Marzán, L. M. (2005). Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles. *Langmuir* 22: 32-41.

Martinez-Ruiz, A., M. Palomar-Pardave, et al. (2008). Overpotential deposition of copper on an iodine-modified Au(111) electrode. *Electrochimica Acta* 53: 2115-2120.

Nakamura, M., K. Matsunaga, et al. (2003). Two dimensional metal–oxianion surface complexes formation during the upd process on a Au(1 1 1) electrode studied by in situ surface X-ray diffraction and infrared reflection absorption spectroscopy. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 554–555: 175-182.

Oviedo, O. A., P. Vélez, et al. (2015). Underpotential deposition: From planar surfaces to nanoparticles. *Surface Science* 631: 23-34.

Palomar-Pardave, M., E. Garfias-Garcia, et al. (2011). Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold. *Electrochimica Acta* 56: 10083-10092.

Sakai, N., Y. Fujiwara, et al. (2009). Electrodeposition of gold nanoparticles on ITO: Control of morphology and plasmon resonance-based absorption and scattering. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 628: 7-15.

Turkevich, J. and G. Kim (1970). Palladium: preparation and catalytic properties of particles of uniform size. *Science* 169: 873-879.

Waibel, H. F., M. Kleinert, et al. (2002). Initial stages of Pt deposition on Au(111) and Au(100). *Electrochimica Acta* 47: 1461-1467.

Wei, D. (2010). ELECTROCHEMICAL NANOFABRICATION. Hauppauge, Nova Science Pub., Inc.

Yola, M. L., N. Atar, et al. (2013). A novel voltammetric sensor based on p-aminothiophenol functionalized graphene oxide/gold nanoparticles for determining quercetin in the presence of ascorbic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 698: 9-16.

Cálculo del coeficiente de difusión del Zn en un disolvente eutéctico profundo mediante técnicas electroquímicas

Castañeda Mendoza Adrián Isaí[1], Aldana González Jorge Iván[2], Montes de Oca Yemha María Guadalupe[1], Romero Romo Mario Alberto[1], Arce Estrada Elsa Miriam[2], Palomar Pardavé Manuel Eduardo[1*]

[1]Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESIQIE-IPN, UPALM Ed., México, D.F., CP 07638.

[2] Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Área Ingeniería de Materiales Av. San Pablo #180, Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*mepp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la determinación electroquímica del coeficiente de difusión del Zn^{2+}, en un disolvente eutéctico profundo compuesto por cloruro de colina y urea, en una relación molar de 1:2, a una temperatura de 70 °C. Para ello se emplearon las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. A partir de los transitorios potenciostáticos de corriente, de la ecuación de Cottrell y mediante el análisis de las coordenadas del máximo, se calculó el valor para D= $4.76x10^{-8}$ cm^2s^{-1} y D= $6.71x10^{-8}$ cm^2s^{-1}, respectivamente.

Palabras clave: coeficiente de difusión, Zn, eutécticos profundos.

ABSTRACT

In the present work it was carried out the electrochemical determination of the diffusion coefficient of Zn^{2+}, in a deep eutectic solvent composed of choline chloride and urea in a molar ratio of 1:2, at a temperature of 70°C. For this, the electrochemical techniques of cyclic voltammetry and chronoamperometry were used. From potentiostatic current transients and Cottrell equation, the value for D=$4.76x10^{-8}$ cm^2s^{-1} and D=$4.76x10^{-8}$ cm^2s^{-1} was calculated, respectively.

Key words: diffusion coefficient, Zn, deep eutectic.

INTRODUCCIÓN

El electrodepósito de metales o electrocristalización, es un proceso de formación de una nueva fase que corresponde a la formación de una película en forma de recubrimiento metálico sobre un material base a través de la reducción electroquímica de iones metálicos a partir de un electrolito (Gamburg and Zangari 2011). En este tipo de procesos, la etapa de nucleación es la que determinará las propiedades físicas de la película (Koza, Uhlemann et al. 2008). Generalmente, el disolvente empleado para preparar las disoluciones electrolíticas es el agua. Uno de los principales inconvenientes de emplear a esta sustancia como disolvente, es que existen dos reacciones asociadas con ella que se encuentran presentes y que se pueden llevar a cabo al realizar una variación del potencial, estas son: le reacción de evolución de hidrógeno (HER) y la reacción de evolución de oxígeno (OER). Estas, pueden impedir que el proceso de electrodepósito del metal se vea obstaculizado, pues a partir de las mismas se pueden generar gases que pueden potencialmente bloquear los sitios activos en donde se llevará a cabo el proceso de formación de la nueva fase. Por tal motivo, se sigue llevando a cabo investigación en torno a sustituir al agua como disolvente, y de esta manera contar con un medio electrolítico en el cual el proceso de electronucleación o electrocristalización se lleve a cabo sin que el agua se encuentre presente. una alternativa son los disolventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés) que tienen diversos campos de aplicación como son extracción de metales, los procesos electroquímicos y la síntesis de materiales, por mencionar algunos (Ghareh Bagh, Shahbaz et al. 2015); estos además poseen algunas características que los hacen muy atractivos como son:

- Bajo costo
- Amigables con el medio ambiente
- Métodos de síntesis sencillos y prácticos
- Una amplia disposición de los materiales base

Los DES son fluidos generalmente compuestos por dos o tres componentes de relativo bajo costo y poseen baja toxicidad, además, son capaces de auto-asociarse a menudo a través de interacciones por enlace de hidrogeno para formar una mezcla eutéctica con un menor punto de fusión que el de cada compuesto individual. Los DES son generalmente líquidos a temperaturas inferiores a los 100°C y exhiben propiedades físico-químicas similares a los líquidos iónicos utilizados tradicionalmente pero son mucho más baratos y amigables con el medio ambiente (Abo-Hamad, Hayyan et al. 2015)*. En este tipo de sistemas es importante conocer parámetros como el coeficiente de difusión, pues al ser medios no acuosos, en ocasiones no se dispone de la información necesaria, por lo que en el presente trabajo, se llevó a cabo su determinación mediante técnicas electroquímicas.*

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Preparación del disolvente eutéctico profundo y del medio electrolítico

A partir de reactivos grado analítico de Sigma-Aldrich, se llevó a cabo la preparación del disolvente eutéctico profundo, cloruro de colina y urea, en una relación molar de 1:2, mezclándolos a una temperatura de 90 °C en una parrilla con agitación por un tiempo de 30 minutos hasta que se llevó a cabo la formación de un líquido. Posteriormente se preparó una disolución 0.5 mol L^{-1} de $ZnCl_2$, utilizando el disolvente eutéctico profundo preparado con antelación, a una temperatura de 90 °C y con agitación por un periodo de 30 minutos hasta lograr que se disolviera por completo la sal en el disolvente.

Celda electroquímica

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron mediante una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo, se utilizó un electrodo de platino con un área de contacto de 0.196 cm^2, como contraelectrodo un alambre de Pt de área mayor que la del electrodo de trabajo y un

electrodo de referencia de Ag de alta pureza. La temperatura a la cual se llevaron los experimentos fue de 70 °C, dicha temperatura se impuso mediante un recirculador en una celda enchaquetada. Las mediciones se llevaron a cabo hasta que la temperatura se estabilizó.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se muestra el efecto de la velocidad de barrido en la respuesta voltamperométrica obtenida en una disolución de 0.5 mol L^{-1} de $ZnCl_2$ en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2. El estudio se realizó en el intervalo de potencial entre -1800 a 200 mV, a diferentes velocidades de barrido: a) 10, b) 15, c) 20, d) 25, e) 30, f) 35, g) 40, h) 45 y i) 50 mVs^{-1}. Se pueden observar dos picos, el primero a potenciales más negativos que se atribuye al proceso de reducción de zinc, posteriormente, al llevar a cabo la inversión del potencial en -1800 mV, se observa un segundo pico que se asocia al proceso de oxidación del zinc. Al llevar a cabo la variación de la velocidad de barrido de potencial, se observa un incremento de la corriente de pico anódico y catódico, así como un desplazamiento del potencial de pico asociado a la reducción de los iones de Zn^{2+}. Se puede notar que conforme se incrementa la velocidad de barrido, el pico de reducción desaparece, o bien aparentemente se dificulta más el proceso de reducción sobre la superficie del electrodo, debido quizás a que entre mayor sea la velocidad de barrido le cuesta más trabajo a las especies llegar a la superficie del electrodo.

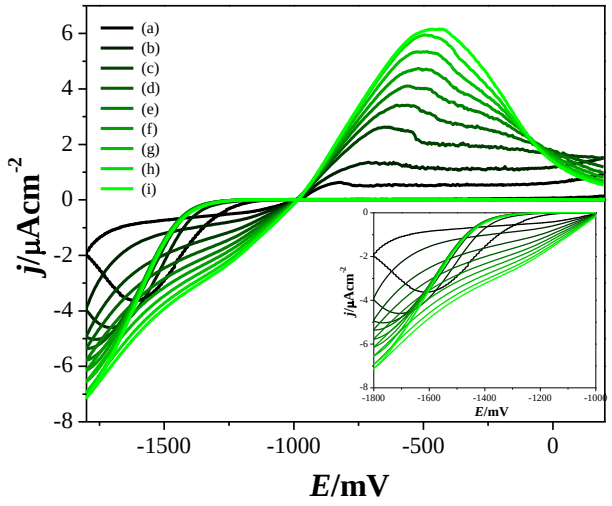


Figura 1. *Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido: a) 10, b) 15, c) 20, d) 25, e) 30, f) 35, g) 40, h) 45 y i) 50 mVs^{-1}, en una disolución de $ZnCl_2$ de 0.5 mol L^{-1} en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2*

A partir del estudio anterior, se seleccionó el voltamperograma que se obtuvo a una velocidad de 20 mVs-1, en el cual se observan los dos picos, el de reducción, que tiene un máximo de corriente en -1720 mV, y uno de oxidación en -650 mV, correspondiente a la oxidación del Zn.

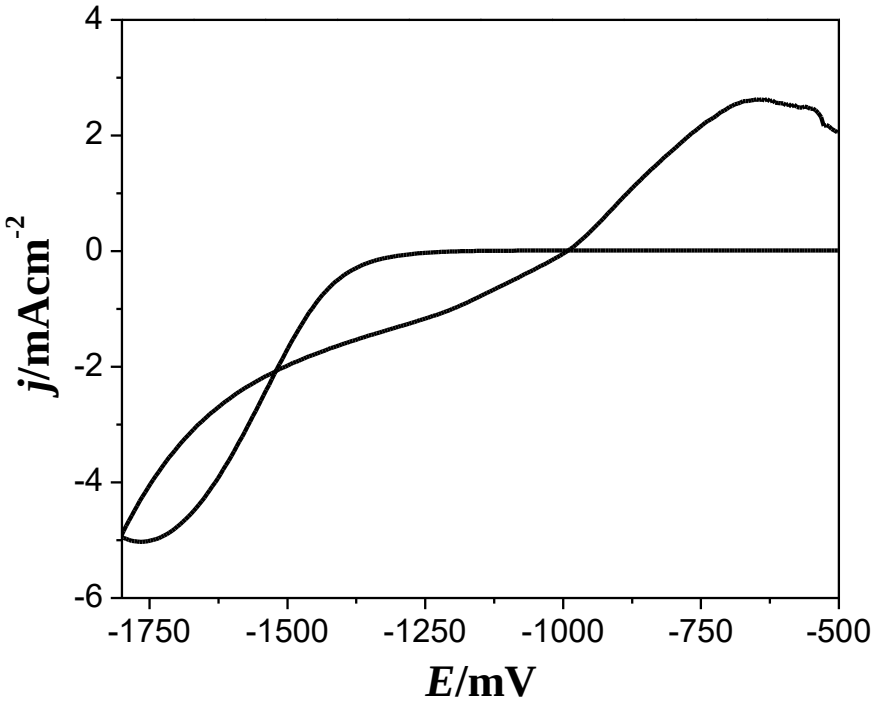


Figura 2. *Voltamperometría cíclica a 20 mVs^{-1}, en una disolución de $ZnCl_2$ de 0.5 mol L^{-1} en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2*

En la figura 3, se muestran los transitorios potenciostáticos de corriente correspondientes a los potenciales impuesto de -1200 a -2200 mV, se pude observar a tiempos cortos una caída en la corriente atribuida a la carga de la doble capa electroquímica, posteriormente se observa un incremento en la corriente catódica asociado al proceso de nucleación y crecimiento de zinc sobre el electrodo hasta alcanzar un máximo de corriente, posteriormente se observa una caída de acuerdo a la ecuación de Cottrell (Bard and Faulkner 2000). Se puede observar que a potenciales más negativos el máximo de corriente desaparece y únicamente se observa un incremento en la corriente. Con la finalidad de calcular el coeficiente de difusión se selecciona el transitorio de -2200 mV.

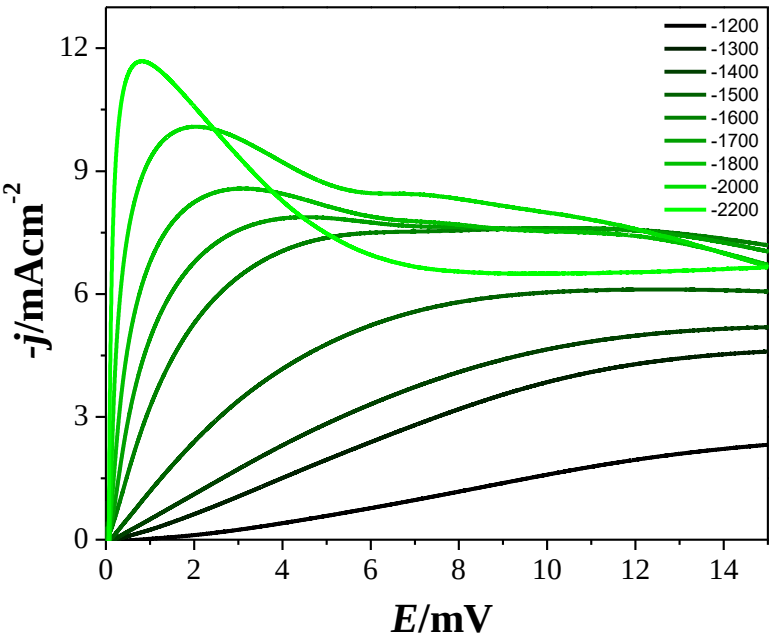


***Figura 3**. Transitorios potenciostáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema $ZnCl_2$ de 0.5 $molL^{-1}$ en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de acetil colina y urea en una relación molar de 1:2*

A partir del análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente y considerando la ecuación de Cottrell (Bard and Faulkner 2000), ecuación (2), es posible estimar el valor del coeficiente de difusión de la Ag en el disolvente eutéctico profundo.

$$j = \frac{nFD^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \qquad (2)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de reducción, D es el coeficiente de difusión, F, la constante de Faraday y t es el tiempo en segundos.

Se muestra en la figura 4 a), el transitorio potenciostático de corriente a -2200 mV y la variación de la densidad de corriente con respecto a $t^{-1/2}$, con respecto a este transitorio. Se puede notar, Figura 4 b), que dicha variación es lineal tal como lo predice la ecuación de Cottrell, ecuación (2). La ecuación de la recta a partir del ajuste por mínimos cuadrados es j (Acm^{-2}) = (-0.01415±2.81x10^{-5}) ($A/s^{-1/2}$) $t^{-1/2}$ + (0.00227±1.56x10^{-5}) (Acm^{-2}), con un coeficiente de correlación R^2 = 0.9943.

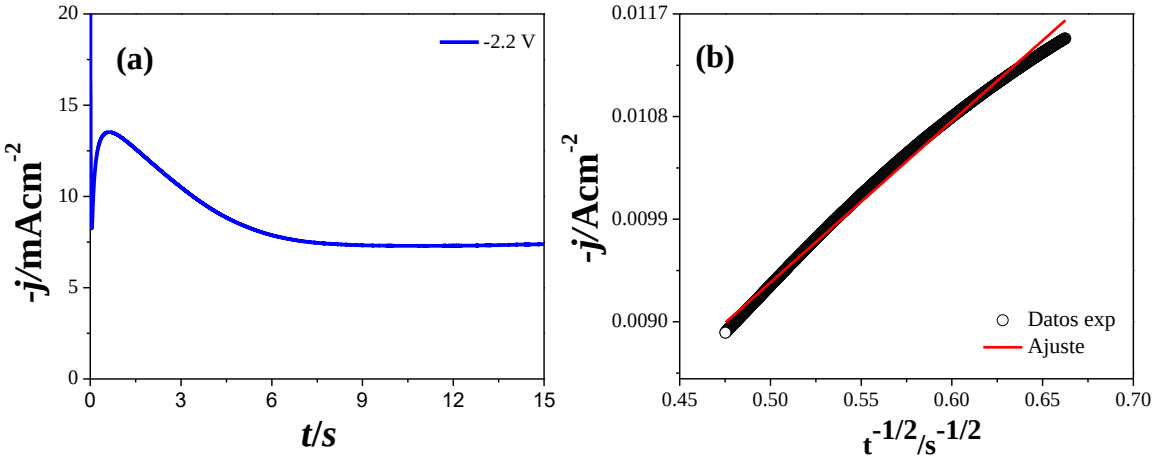


Figura 4. a) *Transitorio potenciostático de corriente a -2200 mV y* ***b)*** *Variación de la densidad de corriente con respecto a $t^{-1/2}$, correspondiente a los transitorios potenciostáticos de corriente de -2200 mV*

A partir de las curvas adimensionales de acuerdo a la teoría descrita por Mostany et al., se llevó a cabo el cálculo del coeficiente de difusión a partir de las coordenadas del máximo del transitorio potenciostático de corriente a -2.2 V(Mostany et al., 1984; Scharifker and Mostany 1984).

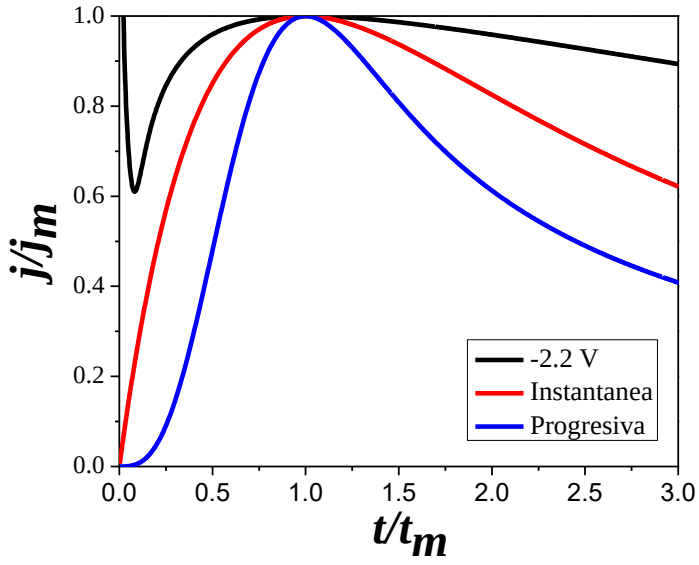


Figura 5. *Comparación entre las curvas adimensionales teóricas para nucleación instantánea y progresiva, y la correspondiente a -2.2 V*

En la tabla 1, se muestran el valor estimado para el coeficiente de difusión de Zn^{2+}. Se puede observar que su valor se encuentra en el mismo orden de magnitud con lo ya reportado en la literatura.

***Tabla 1**. Coeficientes de difusión del Zn^{2+} en el disolvente eutéctico profundo cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2*

$D/x10^8/cm^2 s^{-1}$	Referencia
4.76	Este trabajo
6.71	Este trabajo

El valor del coeficiente de difusión obtenido en este trabajo tiene una variación con respecto a lo reportado en la literatura 2.08×10^{-7} cm^2s^{-1}, (Pereira et al., 2012), esto, debido a que en esa referencia se llevó a cabo la adición de aditivos, lo cual aparentemente disminuye el valor del coeficiente de difusión.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo un estudio del electrodepósito de zinc a partir de un disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2. Se estudió la reducción electroquímica del Zn mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. El valor del coeficiente de difusión se calculó a partir de la ecuación de Cottrell y del análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente a un potencial de -2200 mV, estando su valor en el mismo orden de magnitud con lo reportado en la literatura. Por lo que es posible su determinación mediante técnicas electroquímicas.

AGRADECIMIENTOS

JIAG agradece al CoNaCyT por el apoyo para realizar estancia posdoctoral en la ESIQIE-IPN. EMAE, MGMY, MARR, MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

REFERENCIAS

Abo-Hamad, A., M. Hayyan, et al. (2015). "Potential applications of deep eutectic solvents in nanotechnology." Chemical Engineering Journal 273(0): 551-567.

Bard, A. J. and L. R. Faulkner (2000). Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, Wiley.

Gamburg, Y. D. and G. Zangari (2011). Theory and Practice of Metal Electrodeposition, Springer New York.

Ghareh Bagh, F. S., K. Shahbaz, et al. (2015). "Zinc (II) chloride-based deep eutectic solvents for application as electrolytes: Preparation and characterization." Journal of Molecular Liquids 204(0): 76-83.

Koza, J. A., M. Uhlemann, et al. (2008). "Nucleation and growth of the electrodeposited iron layers in the presence of an external magnetic field." Electrochimica Acta 53(27): 7972-7980.

Mostany, J., J. Mozota, et al. (1984). "Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon." Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 177(1–2): 25-37.

Pereira, N. M., P. M. V. Fernandes, et al. (2012). "Electrodeposition of Zinc from Choline Chloride-Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent: Effect of the Tartrate Ion." Journal of The Electrochemical Society 159(9): D501-D506.

Scharifker, B. R. and J. Mostany (1984). "Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site." Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry 177(1–2): 13-23.

FISICOQUÍMICA

Técnica de ajuste de las curvas concentración en cinética química

Fernández Sánchez Lilia[1], Corral López Elpidio[2], Hernández Martínez Leonardo[2], Pereyra Ramos Carlos[2], Soto Téllez María de la Luz[2], Estrada Guerrero José María Daniel[2]

[1]Área de Química Aplicada

[2]Departamento de Ciencias Básicas

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, San Pablo No. 180.
Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F.

lfs@correo.azc.uam.mx

Fecha de Aceptación: 7 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El análisis de regresión es una técnica para investigar y modelar la relación entre variables. Aplicaciones de regresión son numerosas y ocurren en casi todos los campos, incluyendo ingeniería. Este artículo muestra la aplicación innovadora del método estadístico a las curvas de concentración u observables versus tiempo para ajustar los datos experimentales en una cinética química, los ejemplos son: cinéticas realizadas por los alumnos de la materia experimental Cinética y Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco y de datos obtenidos de la literatura. Los resultados: en la curva de concentración contra tiempo y orden de reacción aplicando el ajuste muestran coeficiente de correlación o regresión aceptables. El aprendizaje se hace significativo al obtener coherencia en los resultados experimentales y/o los reportados en la literatura.

Palabras clave: cinética química, curvas de concentración, análisis de regresión.

ABSTRACT

Regression analysis is a statistical tool for the investigation of relationships between variables. Applications of regression analysis exist in almost every field of knowledge including engineering. The purpose of the present paper is to show the innovative application of statistical method for concentration versus time curves to fit the experimental data on chemical kinetics, examples are kinetic studies performed by the students of the experimental course Kinetics and Catalysis of the Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco and data from the literature. The results: in concentration versus time curve and order of reaction show acceptable correlation coefficient or regression. Learning becomes significant to obtain consistency in the experimental results and/or data reported in the literature.

Key words: chemical kinetics, concentration curves, regression analysis.

INTRODUCCIÓN

El objetivo del trabajo es mostrar la aplicación de los métodos estadísticos en la ingeniería química. Se pretende mejorar la relación entre la variable dependiente y la independiente que en la cinética química experimental correspondería a la relación concentración y tiempo de reacción. En el laboratorio de Cinética y Catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco, los alumnos obtienen sus datos experimentales en el tiempo establecido para cada sesión, obteniéndose resultados muchas veces alejados de los reportados en la literatura por lo que se propone aplicar métodos estadísticos que ajusten los datos experimentales y mejoren la concordancia de las variables (mejor coeficiente de correlación y regresión), dando órdenes de reacción y/o constante de velocidad que se aproximen más a los esperados en teoría. El uso de la regresión para ajustar los datos experimentales en las curvas concentración contra tiempo no ha sido aplicado en los textos de cinética por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional en donde los datos experimentales se aplican directamente al método diferencial y/o integral.

ANTECEDENTES

En la unidad de enseñanza aprendizaje (UEA) Laboratorio de cinética y catálisis de la Universidad Autónoma Metropolitana (UAM-A), los alumnos obtienen sus datos en el tiempo establecido para cada sesión, se propone aplicar métodos estadísticos que ajusten los datos experimentales al mejor modelo teórico mejorando la concordancia de las variables concentración u observables y tiempo de reacción (mejorando el coeficiente de regresión), dando órdenes de reacción y/o constante de velocidad que se aproximen más al esperados en teoría. El uso de la regresión para ajustar los datos experimentales no ha sido aplicado por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional en donde los datos experimentales se aplican directamente al método diferencial y/o integral.

El método diferencial para determinar el orden de reacción de una cinética experimental consiste en graficar en el eje de las X el Ln de la concentración promedio $\overline{C}$ y en el eje de las y la velocidad media $\overline{r}$, datos obtenidos de la curva concentración versus tiempo. El orden de reacción corresponde a la pendiente *n* (Ley de velocidad de Guldberg y Waage linearizada con logaritmos) y *k es la* constante de velocidad.

$\overline{r} = kC^n$

$\text{Ln}\,\overline{r} = \text{Ln}\,k + n\,\text{Ln}\,\overline{C}$

El empleo de la curva experimental concentración versus tiempo, ajustada estadísticamente permite utilizar a la velocidad instantánea y su concentración correspondiente.

$r_i = kC^n$

$\text{Ln}\,r_i = \text{Ln}\,k + n\,\text{Ln}\,C$

El método integral para confirmar el orden de la cinética experimental utiliza la ecuación integrada de velocidad para orden 0, 1 o 2. (Tabla 1)

Tabla 1. *Ecuación de velocidad integrada para orden 0, 1 y 2. Para el reactivo A*

Orden de reacción	Ecuación de velocidad integrada
0	$CA = CA_0 - kt$
1	$Ln\ CA = Ln\ CA_0 - kt$
2	$1/CA = 1/CA_0 + kt$

El análisis de regresión es una técnica estadística para investigar y modelar la relación entre variables o minimizar el error experimental entre ellas (Mendoza *et al.*, 2002). Frecuentemente se utilizan ecuaciones teóricas aplicadas a la experimentación para confirmar el ajuste del modelo a los datos obtenidos en el laboratorio. Los parámetros obtenidos en el ajuste proporcionan información del sistema de reacción (orden y constante de velocidad) que permite predecir el valor de una variable estableciendo el valor de la otra. Dentro de los modelos de regresión se tienen los lineales: a) de primer orden y b) segundo orden en una variable.

$$a)\quad Y = b_0 + b_1X \qquad b)\ y = b_0 + b_1X + b_2X^2$$

La variable X es llamada independiente que dentro del diseño de un experimento es asignada, controlada y medida con un error despreciable por el investigador para obtener los valores de la variable dependiente Y. Los parámetros constantes son: b_0, b_1 y b_2.

En los modelos no lineales c) y d) las constantes son b_o, b_1, a, b, c, d.

$$c)\quad Y = b_o e^{-b1X} \qquad d)\ y = [a/(1 + be^{cX})] + d$$

d)

El coeficiente de correlación R y de regresión R^2 determinan el ajuste entre variables y el modelo (Bizques y Dodge, 1993; Draper y Smith, 1998; Montgomery, 1992).

El uso de las tecnologías en la docencia facilita el trabajo a profesores y alumnos. En las prácticas de Cinética y Catálisis, tradicionalmente los datos experimentales concentración (u observable) y tiempo se aplican directamente a una regresión lineal dependiendo del orden de reacción para determinar los parámetros constantes y confirmar el orden *n* y la constante de velocidad *k*. Para la regresión lineal se utilizan las calculadoras científicas comunes. Para mejorar el ajuste experimental entre las variables (ajuste no tradicional) se utilizan: el programa Excel para la regresión no lineal y para el ajuste logístico se usa la calculadora Texas Voyage 200 (Área, 2011; Texas Instruments, 2004; Fernández y González., 2015), posteriormente se hacen los cálculos lineales tradicionales con el objetivo de mejorar el ajuste (R o R^2) y el valor de *n* y *k*.

METODOLOGÍA

Los datos experimentales de Conc. y tiempo se tomaron de los obtenidos por los alumnos en el Lab. De Cinética y Catálisis de: A) Práctica No. 2 del manual de Cinética y Catálisis (Ávila, *et al.*, 2012) "Determinación de *k* y *n*, de la reacción entre el yoduro I^- y el persulfato $S_2O_8^{2-}$. Análisis por el método integral" Tabla 2 y B) Práctica No. 8 "Cinética de una reacción catalizada" Tabla 5. Los datos de C) descomposición de N_2O_5 se obtuvieron de la literatura (McMurry y Fay, 2009) Tabla 8.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se dan los datos experimentales de Conc. y tiempo de la reacción A) entre el persulfato y el yoduro. La Figura 1 da el ajuste de los datos con una regresión lineal de orden 2.

$$S_2O_8^{2-}{}_{(ac)} + 2I^-{}_{(ac)} \rightarrow 2SO4^{2-}{}_{(ac)} + I_{2\,(ac)}$$

Tabla 2. *Datos experimentales de Conc. y tiempo de A) reacción entre el $S_2O_8^{2-}$ y el I^-*

Tiempo [s]	Concentración de persulfato [*M*]
0	0.0500
558	0.0406
994	0.0362
1444	0.0319
1939	0.0292
2194	0.0280
2513	0.0271
2941.2	0.0250

Constante de velocidad *k* = Exp(−4.6887) = 0.0092

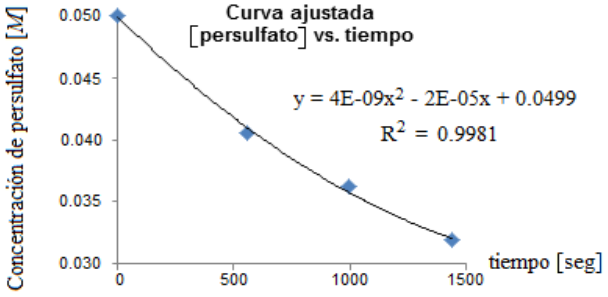


Figura 1. *Curva concentración de persulfato vs. tiempo ajustado con regresión lineal de orden 2*.

La Tabla 3 presenta el cálculo del orden de reacción para A) por el método diferencial sin y con ajuste lineal de orden 2 en la curva concentración contra tiempo.

Tabla 3. *Orden de reacción (método diferencial) entre $S_2O_8^{2-}$ y I^- sin y con la curva concentración vs. t ajustada*

Ln Concentración media $\bar{C}$ del persulfato	Ln Velocidad media $\bar{r}$	Ecuación ajustada	Orden de reacción *n*	Ln Concentración de persulfato [*M*]	Ln Velocidad instantánea r_i*	Ecuación ajustada	Orden de reacción *n*
		y = 2.0534x − 4.6887 R^2 = 0.8854	2.0534	-3.00	-10.82	y = 1.8871x − 5.1093 R^2 = 0.9574	1.887
-3.09	-10.99			-3.20	-11.07		
-3.26	-11.50			-3.32	-11.33		
-3.38	-11.56			-3.45	-11.68		

*Velocidad instantánea (y') = 2*7E−09x−2E−05 *k*=0.006

La aplicación del ajuste polinomial de orden 2 a los datos experimentales concentración de persulfato contra tiempo mejoró el coeficiente de regresión R^2 en el cálculo del orden de reacción de 0.8854 a 0.9574, sin embargo el orden de reacción se alejó del valor esperado de 2 [10] (Mortimer y Taylor, 2002), en un 5.65%. El ajuste de la curva Concentración de persulfato contra el tiempo se realizó en los primeros puntos de la cinética para evitar el cambio de orden por la formación del triyoduro a partir del $I_{2\,y}$ el I^-.

En la Tabla 4 se muestran los datos experimentales del observable presión y tiempo de la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno catalizada con yoduro B). La Figura 2 muestra la curva ajustada P vs. t con una Regresión Logística

$$2H_2O_{2\,(l)} + I_{(ac)} \rightarrow 2H_2O + O_2 + I^-{}_{(ac)}$$

***Tabla 4**. Datos experimentales de Presión y tiempo de B) reacción de descomposición de H_2O_2 catalizada con I^-*

Tiempo [s]	P [mmHg]	Tiempo [s]	P [mmHg]	Tiempo [s]	P [mmHg]
0	585.00	665	612.80	1330	628.57
95	588.76	760	615.80	1425	629.32
190	591.76	855	618.81	1520	630.83
285	597.62	950	621.06	1615	631.58
380	601.53	1045	624.07	1710	632.33
475	606.04	1140	624.82		
570	609.04	1235	626.32		

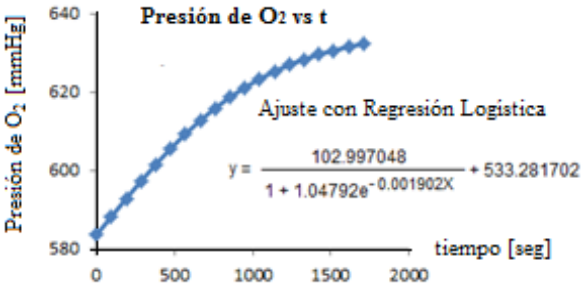


***Figura 2**. Curva P_{O2} vs. t de la descomposición de H_2O_2 ajustada logísticamente (RL)*

La Tabla 5 presenta el cálculo de la constante de velocidad *k* con el método integral para la reacción B) considerada de orden 1y el cálculo con la presión ajustada logísticamente de la curva Presión versus tiempo como se muestra en la Figura 2.

***Tabla 5**. Cálculo de k por el método integral con el observable presión de O_2 de B) catálisis de H_2O_2. y con la Presión ajustada logísticamente*

Tiempo [s] x	$LN\frac{P_f-P_0}{P_f-P}$	Ecuación ajustada $LN\frac{P_f-P_0}{P_f-P}$ vs. t	k [s^{-1}]	Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y=\frac{102.997048}{1+1.04792e^{-0.001902X}}+533.281702$	$LN\frac{P_f-P_0}{P_f-P}$	Ecuación ajustada* $LN\frac{P_f-P_0}{P_f-P}$ vs. t	k* [s^{-1}]
285	0.310	y = 0.0017x-0.2166 R^2 = 0.994	0.0017	597.28	0.3305 *	y = 0.0017x-0.2 R^2 = 0.9949	0.0017
380	0.429			601.55	0.4608 *		
475	0.587			605.58	0.6014 *		
570	0.709			609.33	0.7527 *		
665	0.885			612.77	0.9151 *		
760	1.052			615.88	1.0892 *		
855	1.252			618.68	1.2763 *		
950	1.435			621.16	1.4781 *		

Presiones ajustadas y cálculos con estos valores P_o = 583.58 mm Hg P_f = 632.27 mm Hg*

Aplicando el método logístico a la curva del observable presión de H_2O_2 frente a tiempo proporciona un mejor ajuste en el cálculo de *k*, de un coeficiente de regresión de 0.994 a 0.9949 con un valor de *k* de 0.0017 s^{-1}.

La Tabla 6 muestra los datos de concentración y tiempo de la reacción de descomposición de N_2O_5 C) y la Figura 3 la curva concentración de pentóxido de dinitrógeno versus tiempo ajustada exponencialmente.

$$2N_2O_5\ (g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

***Tabla 6**. Datos de concentración y tiempo de la descomposición del N_2O_5 C)*

Tiempo [s]	Concentración de N_2O_5 [*M*]
0	0.91
300	0.75
600	0.64
1200	0.44
3000	0.16

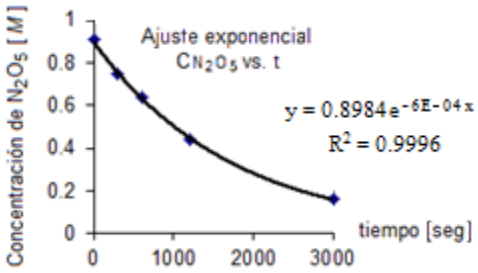


***Figura 3**. Curva C N_2O_5 vs. tiempo, ajustada exponencialmente*

La tabla 7 muestra el cálculo de *n por el* método diferencial tradicional y el calculado con las Conc. ajustadas a través de una regresión exponencial de la curva Conc. vs tiempo de C)

***Tabla 7.** Cálculo del orden de reacción n por el método diferencial de la reacción C) $2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_{2(g)}$ sin y con ajuste en r_i*

Tiempo [s]	Ln Concentración media $\bar{C}$ de N_2O_5	Ln velocidad media $\bar{r}$ $\frac{[N_2O_5]}{tiempo}$	Método diferencial Ecuación ajustada Ln $\bar{r}$ vs. Ln $\bar{C}$	Orden de reacción *n*	Ln C N_2O_5*	Ln Velocidad instantánea r_i**	Método diferencial Ecuación ajustada Ln r_i vs. Ln C N_2O_5	Orden de reacción *n*
0			y = 1.147x - 7.3759 R^2 = 0.9717	1.147	-0.1071	-0.00054	y = 1.0383x - 7.4147 R^2 = 0.9996	1..0383
300	-0.1863	-7.5363			-0.2871	-0.00045		
600	-0.3638	-7.9110			-0.4671	-0.00038		
1200	-0.6161	-8.0063			-0.8271	-0.00026		
3000	-1.2039	-8.7685			-1.9071	-0.00009		

*$C N_2O_{5\ ajustada} = 0.8984\ e^{-0.0006x}$ **$Y' = r_i = 0.8984(-0.0006)\ e^{-0.0006x}$

Emplear un ajuste exponencial en los datos de concentración vs. tiempo en la descomposición del N_2O_5 mejora el orden de reacción esperado 1, de 1.14 a 1.03 y el coeficiente de regresión de 0.97 a 0.99. Por lo que el método estadístico empleado es adecuado.

El análisis de un modelo de regresión inicia con la estimación de los parámetros (ajuste del modelo a los datos), chequeo del ajuste a través de R o R^2 y porcentaje de error entre la variable calculada y la esperada.

CONCLUSIONES

La aplicación de métodos estadísticos adecuados a los datos experimentales de Conc. u observables vs tiempo en el Lab. De Cinética y Catálisis, permite el ajuste de datos a modelos teóricos (el método analítico se mejora) para que los estudiantes obtengan resultados más cercanos a los esperados o reportados en la literatura. El uso de métodos estadísticos como regresión lineal, de segundo orden, exponencial o logística se facilita empleando calculadoras científicas como: Casio (regresión lineal), Voyage 200 (regresión logística) y el ordenador con el programa Excel con otros tipos de regresiones. El uso de tecnologías en la docencia mejora el proceso de enseñanza-aprendizaje.

REFERENCIAS

Ávila J. M., Corral L. E., Fernández S. L., Solís C. H. E. (2012). Manual de prácticas de Cinética y Cátalisis. 1ª Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco.

Bizques D., Dodge Y. (1993). Alternative Methods of Regression. John Wiley & Sons, Inc.

Draper N. R., Smith H. (1998). Applied Regression Analysis. Third Ed. John Wiley & Sons, Inc.

McMurry J. E., Fay R. C. (2009). Química General. 5a. Ed. Pearson Prentice Hall, p. 477

Montgomery D.C. (1992). Introduction To Linear Regression Analysis. 2ª Ed. John Wiley & Sons, Inc.
Mortimer M., Taylor P. (2002). Chemical Kinetics and Mechanism. Volumen 1. Royal Society of Chemistry.G.B. p. 39.

Área, M. 2001 (2011). Las nuevas tecnologías en la enseñanza y aprendizaje de la matemática. Documento de Internet recuperado el 23 de abril del 2015 de
http://www.centroedumatematica.com/aruiz/libros/uniciencia/articulos/volumen1/parte6/articulo10.html

Fernández L., González E. (2015). Manejo y uso de aplicaciones de calculadora Voyage™ 200. Regresión logística aplicada a la Cinética Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, México, D.F., México. Sitio web: http://quimicaaplicada.azc.uam.mx/

Mendoza H., Vargas J., López L., Bautista G. (2002). Métodos de Regresión. Universidad Nacional de Colombia. Recuperado el 18 de abril del 2015, de

http://www.virtual.unal.edu.co/cursos/ciencias/2007315/. Licencia: Creative Commons BY-NC-ND.
Texas instruments U.S.A. 2004. Instructivo Titanium-89/VoyageTM 200 Guidebook. pp. 598-910, 1021. Recuperado el 23 de abril del 2015, de

http://education.ti.com/es/latinoamerica/guidebook/details/es/FA1DC891957E4700B46A67255850C592/89ti

Modelado cinético del proceso de obtención de acroleína a partir de glicerol

Flores Gutiérrez Tyreese Humberto, Gijón Pedraza Guadalupe Paulina, Aguilar Pliego Julia, González Vélez Virginia, Domínguez Soria Víctor Daniel

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada
Avenida San Pablo No. 180 Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP. 02200.

tyreese_flores@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 26 de Agosto de 2015 Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El presente estudio cinético de la deshidratación de glicerol en fase gas se plantea bajo la necesidad de conocer el comportamiento de este proceso utilizando un catalizador óxido metálico compuesto de $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, del cual se sabe que su comportamiento es altamente selectivo hacia la acroleína. El modelado cinético que se ajusta a este proceso se simuló mediante el uso del software MATLAB® y sigue la metodología de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados. El modelo simulado es de tres pasos, coincidiendo con lo visto por (Nimlos et al, 2004; Tsukuda et al., 2007; Domínguez et al., 2014), que considera una deshidratación selectiva, un equilibrio tautomérico donde está presente el principal precursor de la acroleína que es el 3-Hidroxipropanaldehído y finalmente una segunda deshidratación. Mediante esta técnica se obtuvieron las constantes cinéticas para el proceso y se obtuvo información vital sobre los compuestos intermediarios.

Palabras Clave: glicerol, acroleína, cinética, modelado, deshidratación.

ABSTRACT

This kinetic study of the dehydration of glycerol in gas phase arises under the necessity of knowing the behavior of this process using a metallic oxide compound of Pt/Al_2O_3, which is only known to be highly selective towards acrolein. The kinetic model that fits with this process was simulated using the MATLAB® software and follows the parameterization estimation by least squares methodology, the simulated model has three steps, coinciding with what was seen by (Nimlos et al, 2004; Tsukuda et al., 2007; Domínguez et al., 2014), who considered a selective dehydration, a tautomeric equilibrium where the main precursor of acrolein is present which is 3-Hidroxipropanaldehyde and finally a second dehydration. Using this technique the kinetic constants were obtained for the process and vital information on the intermediate compounds was obtained.

Key words: glycerol, acrolein, kinectic, modeling, dehydration.

INTRODUCCIÓN

Tradicionalmente el glicerol se ha sintetizado a partir del propileno, sin embargo el reciente incremento en la producción de biodiesel a resultado en un gran excedente de glicerol, que se forma como un bioproducto. Por lo que el aprovechamiento del glicerol se ha vuelto redituable, ya que este puede ser procesado mediante diferentes procesos químicos (Baker et al. 2012). Uno de estos procesos es la deshidratación, que surgió como un proceso económico y sustentable para sustituir el proceso petroquímico convencional (Talebian-Kiakalaieh et al. 2014). El producto principal derivado de la deshidratación del glicerol es la acroleína, siendo este un químico importante para la industria de la agricultura y de los polímeros. El presente estudio se enfoca en estudiar la reacción de deshidratación de glicerol con perspectiva teórica. Desde un punto de vista de análisis cinético, que modela la ruta que toma la reacción para explicar el comportamiento observado durante la fase experimental, todo esto con ayuda del software MATLAB®.

METODOLOGÍA

El trabajo se llevó acabo partiendo de los resultados previos obtenidos (Martínez, 2013; Domínguez et al., 2014), primeramente la experimentación se lleva a cabo a condiciones normales de presión y a una temperatura de 325 °C, en un reactor diferencial de lecho fijo de cuarzo, en presencia de un catalizador de $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$ (Peso de 0.1 gramos) y con toma de muestra de cada quince minutos (Martínez, 2013), el tiempo total de este experimento es de noventa minutos. Posteriormente se realizó otro experimento bajo las mismas condiciones para determinar el comportamiento de la reacción durante los primeros quince minutos. Esto con el fin de poder determinar, de manera experimental, la presencia de algún compuesto precursor de la acroleína.

En una segunda etapa se planteó un modelo cinético sencillo, que consta de un solo paso, esto significa que no se consideró la presencia de intermediarios. Esto con el fin de plantear el problema desde una perspectiva simple para así poder llegar a un modelo cinético más complejo, para el caso de esta reacción este modelo es tres pasos, el cuál considera la presencia de intermediarios.

En todos los modelos, desde el más simple hasta el más complejo, se contemplaron los resultados experimentales contra los resultados obtenidos en la simulaciones, en base a esto, la primera solución que se obtuvo del modelo de un solo paso, se comparó con los resultados del modelo cinético propuesto por (Akizuki et al., 2012). Posteriormente se simularon los modelos de dos y tres pasos encontrando variaciones con los resultados experimentales antes mencionados.

Como tercera etapa se empleó el ajuste de parámetros por mínimos cuadrados en cada uno de los modelos cinéticos mencionados anteriormente. Empleando la metodología de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados en los modelos teóricos y utilizando como parámetro de comparación la parte proveniente del comportamiento experimental de la reacción, se procedió a trabajar con las energías de activación teóricas propuestas en el trabajo de (Domínguez et al., 2014).

Todas las simulaciones de este trabajo se realizaron con el software MATLAB®.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al momento se conoce la ruta que sigue la reacción durante el proceso así como la selectividad de esta hacia la acroleína utilizando el catalizador oxido metálico de $Pt/\gamma\text{-}Al_2O_3$, el proceso consta de dos deshidrataciones selectivas, el glicerol al estar compuesto por tres grupos hidroxilos, este se protona en el grupo hidroxilo secundario, dando paso a la primera deshidratación para formar el (1E)-1-propeno 1,3 diol que es un compuesto enólico, que al alcanzar un equilibrio tautomerico, produce 3-Hidroxipropanaldehido (para fines prácticos 3-HPA) que es el principal precursor de la acroleína, debido

a la inestabilidad del 3-HPA se produce una segunda deshidratación, que da como producto final la acroleína (Nimlos et al 2006; Tsukuda et al., 2007; Domínguez et al., 2014). Como se puede leer en párrafos anteriores el modelo es de tres pasos. La primera simulación consto de comparar las constates cinéticas propuestas por (Akizuki et al., 2012), con los datos experimentales bajos los que se lleva a cabo la experimentación de este trabajo y con un modelo sencillo que consta de un solo paso.

$$Glicerol \xrightarrow{k_1} Acroleína$$

Figura 1: *Ruta propuesta por (Martínez, 2013)*

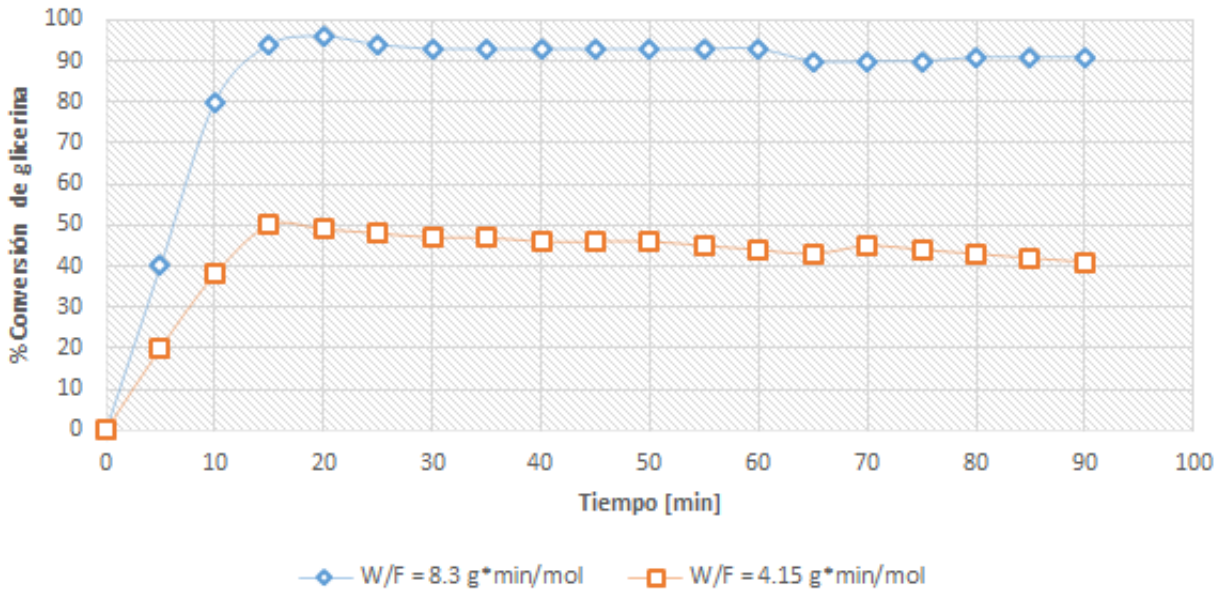


Figura 2: *Conversión de glicerol vs tiempo de reacción a diferentes W/F*

Como primer resultado se constató que las constantes de (Akizuki et al., 2012), son demasiado rápidas, para ser comparadas con el proceso visto en fase gas, notándose que la máxima conversión se alcanza desde en tiempo muy corto y discrepando con lo visto en la parte experimental que realizó (Martínez, 2013), donde se alcanza la máxima conversión después de un tiempo de 15 minutos. Hecho esto se propusieron constantes cinéticas arbitrarias, que se ajustaran en el intervalo de tiempo deseado. Donde a partir de esta simulación se conoce el orden en el que están ubicadas las constantes cinéticas en fase gas.

Como siguiente objetivo se propuso un modelo más completo, en este caso de tres pasos, el cual explica el comportamiento de compuestos intermediarios (un compuesto enólico y un aldehído), donde este segundo paso, es el punto clave de la reacción, ya que el 3-hidroxipropanaldehído es el compuesto precursor de la acroleína, si él no se podría llevar acabo la producción de acroleína. Otra parte es que también se consideró un modelo alterno que contemplaría la posible reversibilidad entre el compuesto enólico y el aldehído. una vez propuesta esta ruta, y asignando los nombres de “modelo 3” y “modelo 3r” se estimaron las constantes cinéticas para ambos modelos, esto se logró haciendo un ajuste de parámetros por mínimos cuadrados, tomando como base que la máxima conversión se alcanzaría después de los quince minutos, los resultados fueron una serie de constantes cinéticas óptimas. Posteriormente a estos modelos se añadieron las energías de activación teóricas obtenidas por

(*Domínguez et al., 2014)*, para esta nueva simulación se compararon las constantes cinéticas óptimas obtenidas anteriormente en los modelos “3” y “3r”, contra las constantes que se obtuvieron al utilizar las energías de activación de (Domínguez et al., 2014), esto justificado en la ecuación de Arrhenius, y aplicando también una metodología de ajuste de parámetros por mínimos cuadrados, el resultado fue un juego de constantes cinéticas que describen claramente un comportamiento muy similar al anterior y con un error mínimo en él cálculo del ajuste de parámetros.

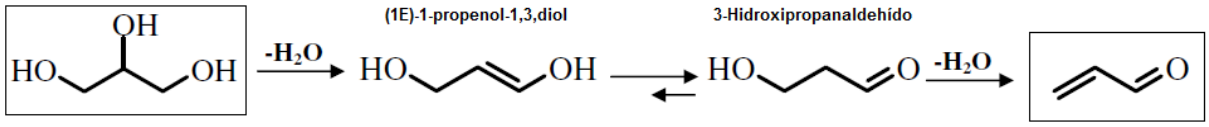


Figura 3: *Principal ruta para la reacción en fase gas*

Tabla 1: *Ecuaciones para modelos “3” y “3r”*

Ecuaciones para “Modelo 3”	Ecuaciones para “Modelo 3r”
$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G$	$\frac{dC_G}{dt} = -k_1 C_G$
$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_P$	$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_G - k_2 C_P + k_3 C_H$
$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_P - k_3 C_H$	$\frac{dC_H}{dt} = k_2 C_P - k_4 C_H - k_3 C_H$
$\frac{dC_A}{dt} = k_3 C_H$	$\frac{dC_A}{dt} = k_4 C_H$

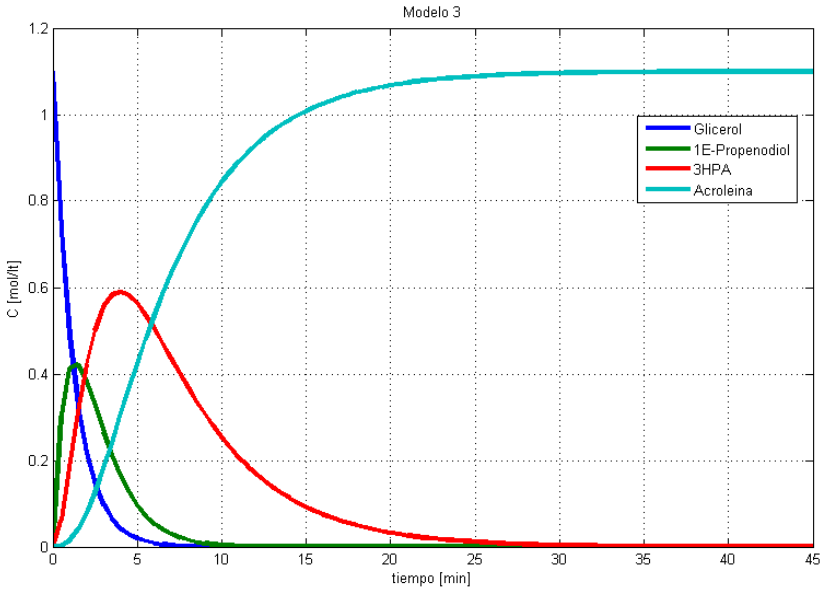


Figura 4: *Simulación de modelo 3, gráfica de concentración vs tiempo*

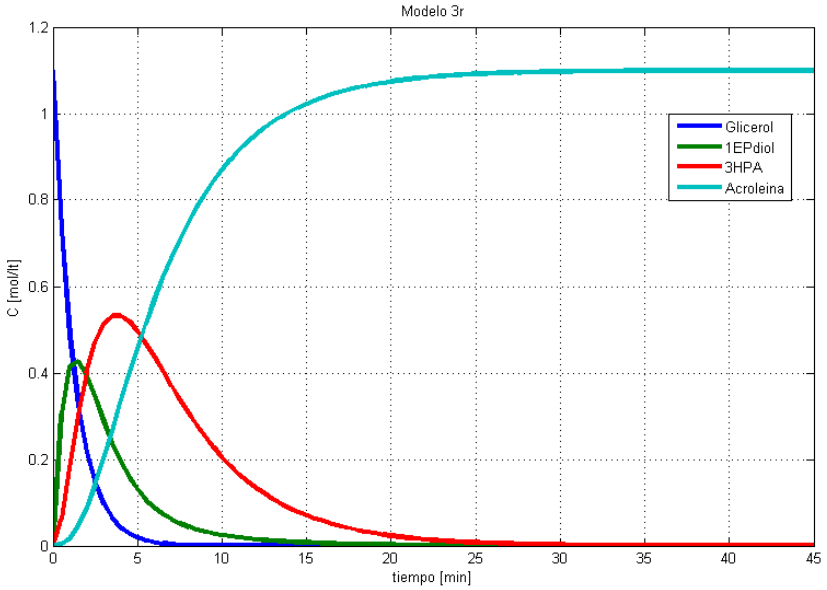


Figura 5**:** *Simulación de modelo 3r, gráfica de Concentración vs tiempo*

Como se observa en las figuras 4 y 5, se describe claramente el comportamiento de conversión deseado en el intervalo de cero a quince minutos y en el cual se puede apreciar claramente la presencia de los productos intermediarios y su posible formación durante la reacción, el siguiente paso será el comprobar los modelos 3 y 3r.

Debido a la alta inestabilidad de estos compuestos intermediarios no ha sido posible encontrar presencia de ellos mediante la técnica de cromatografía de gases por lo que se propone realizar la reacción *in situ*, utilizando la técnica de IR y con ayuda de una cámara catalítica para poder tener un mayor control de la reacción y poder identificar y cuantificar la presencia de estos compuestos para poder así validar los modelos.

CONCLUSIONES

En el caso del modelado cinético del proceso de deshidratación de glicerol en fase gas, la principal ruta de reacción que genera datos más exactos es la de tres pasos, para lo cual, se desarrollaron los modelos 3 y 3r, siendo el modelo 3r el que arroja los datos óptimos directos para la reacción con un error mínimo. Además considera el escenario más completo y viable para la reacción, dejando al descubierto la importancia del paso intermediario donde se da un equilibrio tautomérico que da paso a la obtención de acroleína.

REFERENCIAS

Akizuki M, Oshima Y. (2012) Kinetics of glycerol dehydration with WO_3/TiO2 in supercritical water, I&EC Research, 51: 12253-12257.

Barker E., Cavalloti C, Cuoci A. (2012). a detailed kinetic study of pyrolysis and oxidation of glycerol (Propane-1, 2, 3-triol), *CST*, 184: 1164-1178.

Dominguez V.D., Aguliar J, González V (2014). Deshidratación de Glicerol desde el punto de vista de la teoría de funcionales de la densidad, CIDIQ.

Martínez-Rico M. (2013) *Tesis de Licenciatura.* Universidad Autónoma Metropolitana.

Nimlos M., Blanksby S., Qian X., Himmel M., Johnson D. (2006). Mechanism of Glycerol Dehydration, *J. Phys. Chem A,* 110: 6145-6156.

Talebian-Kiakalaieh A., Hezaveh H. (2014). Glycerol for a renewable acrolein production by catalytic dehydration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 40: 28-59.

Tsukuda E., Sodesawa T., Takahashi R., Sodesawa T. (2007). Produciton of acrolein from glycerol over silica-supported heteropoly acids, *Catalysis Communications*, 8:1349-1353.

INGENIERÍA QUÍMICA

Equipo dinámico-analítico para la determinación de solubilidad de sólidos en fluidos súper críticos

Arenas Quevedo Miguel Gonzalo[1], Zúñiga Moreno Abel[1], Elizalde Solís Octavio[1], Macías Salinas Ricardo[2], Manríquez Ramírez María Elena[1]

[1]Departamento de Ingeniería Química Petrolera, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 2° piso, Lindavista, México D.F., México, CP 07738.

[2]Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, Edif. 8, 3° piso, Lindavista, México D.F., México, CP 07738.

mg_a_q@hotmail.com

Fecha de aceptación: 6 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es presentar un equipo experimental para la determinación de solubilidades de sólidos en fluidos supercríticos desarrollado en laboratorio. El equipo está basado en el método dinámico (criterio de equilibrio) y analítico (cuantificación de muestras). Para la comprobación de la metodología experimental se utilizó el sistema dióxido de carbono + naftaleno en un amplio intervalo de presión a 35 °C. La celda de equilibrio permite trabajar hasta presiones de 45 MPa. Los resultados experimentales son congruentes al compararlos con los reportados en la literatura por diferentes autores. La cantidad de dióxido de carbono se estimó en un medidor de gas y el sólido fue cuantificado en un espectro-fotómetro de UV.VIS.

Palabras clave: solubilidad, método dinámico - analítico, fluidos supercríticos, altas presiones.

ABSTRACT

The aim of this paper is to present experimental equipment for the determination of solubility of solids in supercritical fluids developed in the laboratory. The equipment is based on the dynamic method (balance criterion) and analytical (quantification of samples). Carbon dioxide + naphthalene system was used in a wide pressure range for testing the experimental methodology to 35 ° C. The cell balancing allows work to pressures of 45 MPa. The experimental results are consistent when compared to those reported in the literature by different authors. The amount of carbon dioxide was estimated in a gas meter and the solid was quantified on a spectro-photometer UV.VIS.

Key words: solubility, dynamic method - analytical, supercritical fluids, high pressures.

INTRODUCCIÓN

La investigación sobre la solubilidad en fluidos supercríticos ha crecido desde mediados de 1970, debido al comportamiento que presentan las fases de los sistemas termodinámicos formados por sólidos y líquidos de baja volatilidad con fluidos supercríticos, es decir, fluidos a temperaturas y presiones superiores a la del punto crítico.

Para desarrollar y encontrar las condiciones óptimas en un proceso de extracción por FSCs es necesario el conocimiento de las propiedades básicas como el equilibrio de fases y la solubilidad de los compuestos en estudio debido a que éstas varían con respecto a la temperatura y presión (McHugh y Krukonis, 1993).

Para llevar a cabo la determinación experimental de solubilidades se desarrolla un equipo experimental basado en el método dinámico - analítico. En el caso del método dinámico la masa cambia dentro de la celda debido a un flujo de disolvente a través de la misma, originando una constante entrada de disolvente y salida de la mezcla soluto + disolvente de la frontera de una celda.

Este método consiste en compactar dentro de la celda, al soluto sólido, poniendo filtros en los extremos de la celda para evitar que el fluido supercrítico arrastre cristales de los sólidos en su paso por ella.

Por lo general, la forma de conocer la solubilidad con este método es tomado una muestra de la fase homogénea disolvente-soluto después de que abandonan la celda y se determina la cantidad de cada uno de ellos por alguno de los diversos tipos de análisis.

Este método, generalmente se usa para determinar la solubilidad del soluto en el fluido supercrítico y para estudios de fraccionamiento y agotamiento de mezclas de solutos pesados. Este método se basa en la suposición de que el sistema disolvente-soluto alcanza el equilibrio ya que los flujos son de disolvente sobre el soluto (Arai et al., 2002).

el método analítico consiste en tomar una muestra representativa de la fase rica en $CO_{2\ para}$ conocer su composición por medio de un método de análisis apropiado como cromatografía de gases o espectroscopia de masas; para asegurar que el sistema continúa en equilibrio, después de tomar las muestras necesarias, se verifica que la temperatura presión sean constantes. Cuando las mediciones se realizan isotérmicamente en celdas a volumen variable, la presión se ajusta por el movimiento de un pistón aumentando o disminuyendo el volumen de la muestra, lo que implica un mayor control del método.

En celdas a volumen constante, la presión aumenta o disminuye agregando o retirando el componente más ligero del sistema en estudio. Se compone de una celda de alta presión de acero inoxidable cuyo volumen puede variarse por un pistón. La celda está equipada con una ventana de zafiro. Su contenido puede ser iluminado y observado a través de esta ventana usando un baroscopio y una cámara digital conectado a un ordenador.

La celda se puede calentar hasta 373 K por medio de un recirculador líquido. Un termopar previamente calibrado se coloca dentro de la celda, y se utiliza tanto como un punto de control y para medir la temperatura. La muestra puede ser comprimida (hasta 30 MPa) o descomprimida por el desplazamiento del pistón utilizando un generador de alta presión (Knez y Steiner, 1992).

METODOLOGÍA

La instalación y puesta en marcha del equipo experimental se llevará a cabo en las laboratorio de Ingeniería química Petrolera de la ESIQIE, utilizando el principio de medición basado en el método dinámico – analítico.

Las partes principales del equipo son: tanque de gas del CO_2, Bomba tipo jeringa para suministro de gas, válvula check, precalentador, celda de equilibrio donde se depositan los compuestos a estudiar, construida en acero inoxidable, recipiente con líquido para controlar la temperatura de la celda, regulador de temperatura, termómetros, manómetro, medidor de flujo, para cuantificar la cantidad de disolvente, regulador de presión inversa, trampa recolectora de sólidos, equipo analítico.

Calibración de los instrumentos de medición de temperatura: Serán calibradas contra un patrón secundario de temperatura.

Calibración del transductor de presión: Se calibra con una balanza de pesos muertos (patrón primario). La calibración se realizará incrementando la presión adicionando masas a la balanza.

Medición de la solubilidad: la mezcla binaria de sólidos se coloca en la celda de equilibrio a una composición determinada. El CO_2 se encuentra en el tanque en fase líquido y gas, enseguida se presuriza el CO_2 con una bomba tipo jeringa acondicionada con un intercambiador de calor para enfriamiento de la misma y de esta manera tener únicamente fase líquida del disolvente.

El dióxido de carbono se envía hacia la celda a una presión determinada, donde el disolvente entra en contacto con la matriz de sólidos para disolver cierta cantidad en la fase ligera.
La temperatura en la celda de equilibrio se regula previamente por medio del baño de recirculación. La presión deseada se alcanza por medio del ajuste de ésta variable en el regulador de presión inversa.

La cantidad de disolvente se obtiene con la ayuda de un medidor de flujo. El sólido que es solubilizado en la fase ligera sale de la celda y presenta una brusca expansión a la salida del regulador de presión inversa desde alta presión y temperatura hasta presiones menores a 5 bares y temperatura ambiente.

En ésta última sección, el dióxido de carbono se encuentra en fase gaseosa y los sólidos disueltos se precipitan en una trampa recolectora a temperatura menor a la ambiente. La cuantificación de los sólidos se realiza con un equipo analítico (HPLC o espectrofotómetro).

Validación del método experimental: para la comprobación de la metodología experimental se utilizó el sistema dióxido de carbono + naftaleno en un amplio intervalo de presión a 35 °C.

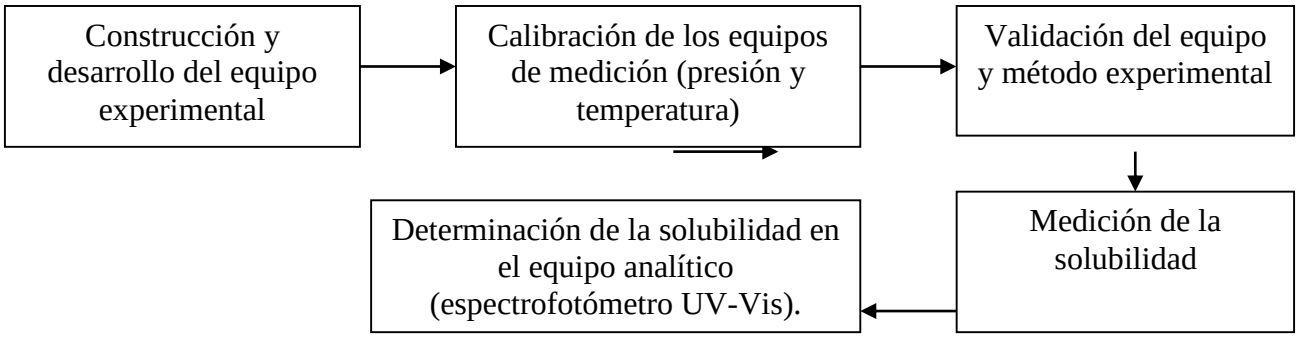


Figura 1. *Esquema de la metodología experimental*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Instalación del equipo experimental

A continuación se presenta el equipo instalado en el laboratorio con sus diferentes accesorios.

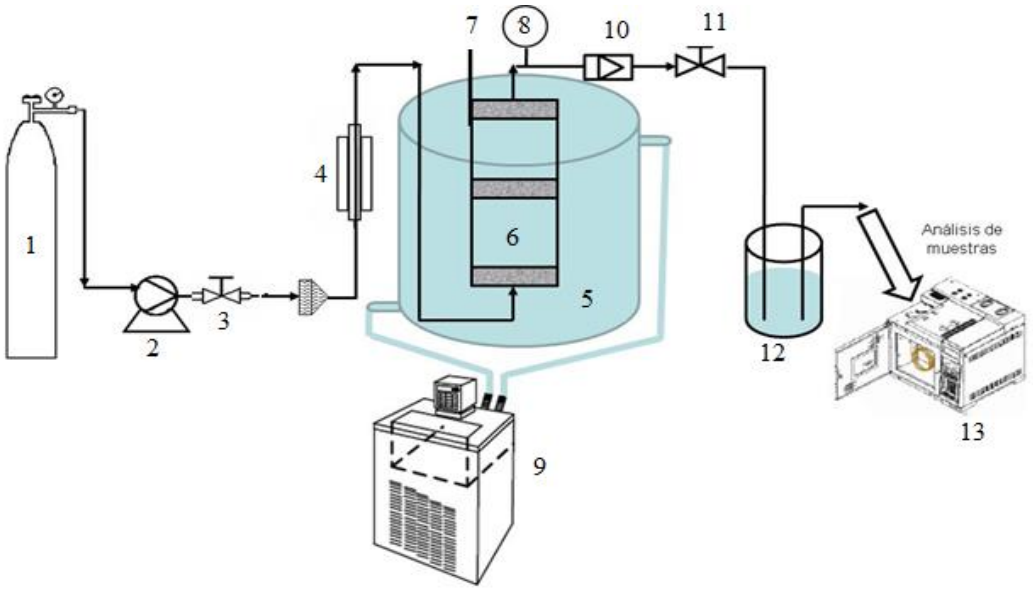


***Figura 1**. Equipo experimental basado en el método dinámico - analítico*

El equipo está compuesto por un (1) tanque de gas de CO_2, que tendrá la función de ser el disolvente supercrítico en la experimentación;(2) la bomba de tipo jeringa es una parte fundamental en este equipo para alcanzar altas presiones hasta 450 bares que es la presión a la cual la celda de equilibrio nos permite trabajar; (3) Válvula de paso; (4) el precalentador está compuesto de resistencias para sí ocurre una obstrucción del CO_2 en las líneas de alimentación; (5) Recipiente con un baño líquido para mantener constante la temperatura de la celda de equilibrio; (6) la celda de equilibrio previamente aislada, en donde se añaden los sólidos a estudiar; está construida de acero inoxidable y soporta 450 bares; (7) sensores de temperatura previamente calibradas que se encuentran dentro de la celda de equilibrio a través de termopozos para monitorear la temperatura en todo momento; (8) el manómetro previamente calibrado para obtener precisión en la medición; (9) la función que tiene este recirculador es de mantener la temperatura deseada del sistema en estudio;(10) el medidor de flujo para determinar el volumen de CO_2 suministrado durante la medición de solubilidad; (11) el regulador de presión inversa para poder suministrar el flujo necesario de CO_2 a los condensadores; (12) los condensadores en donde se obtiene el sólido solubilizado en el fluido supercrítico; (13) equipo analítico en donde se determinara la composición del solido solubilizado.

Validación del método experimental

Se realizaron experimentos con Naftaleno y CO_2 supercrítico para validar la metodología a temperatura de 35°C y presiones de 150 bar. La medición se llevó a cabo en un equipo basado en el método dinámico - analítico. El equipo experimental consta de una celda de acero inoxidable con una capacidad de 280 mL. Esta celda se llena con perlas de boro silicato dejando un espacio para el CO_2 supercrítico de 34 ml aproximadamente, posteriormente se carga la celda con naftaleno en exceso 3.5 gramos. La medición de la solubilidad se determinó en un espectrofotómetro UV-Vis a una longitud de onda de 286 nm. La medición de solubilidad se llevó a cabo en un intervalo de tiempo de 15-120 minutos. El flujo de CO_2 fue de 0.05, 0.1, 0.5ml/min se controló con una válvula de presión inversa y se cuantifico con un medidor de gas.

Para realizar el análisis en el equipo analítico se realizó una curva de calibración del compuesto solido en este caso naftaleno disuelto en tolueno, esta curva de calibración a bajas concentraciones del soluto en tolueno conocemos la concentración de naftaleno solubilizado a diferentes tiempos.

Tabla 1. *Resultados de la calibración del UV-Vis.*

Concentración (ppm)	Absorbancia
20	1.7600
10	0.8700
5	0.4200
0	0.0000

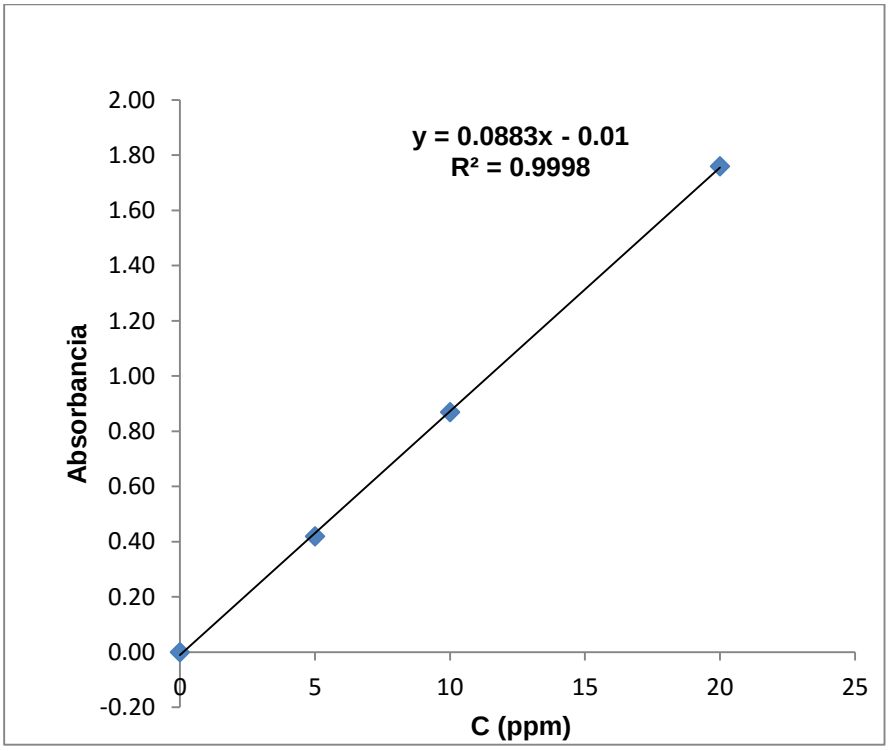


Figura 2. *Curva de calibración del equipo analítico UV-Vis*

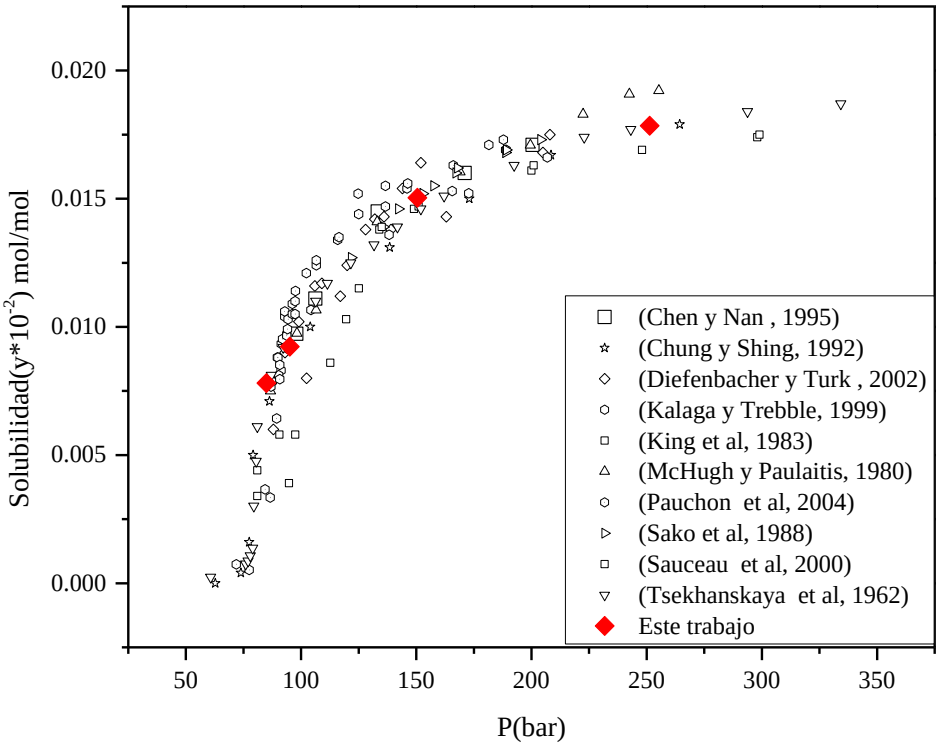


Figura 3. *Validación del método experimental.*

Para realizar la comparación entre los diferentes autores se recolecto una base de datos del método con el cual se realizó la medición, la pureza del reactivo, la incertidumbre que se manejó en las variables presión y temperatura. Cada solubilidad reportada para este sistema binario, en términos de fracción mol, es el valor promedio de al menos tres muestras replicadas. Las composiciones de las muestras de los solutos fueron generalmente reproducibles menores a 10% en fracción mol del naftaleno en dióxido de carbono.

CONCLUSIONES

El equipo y la metodología experimental desarrollados en este trabajo son apropiados para la determinación de solubilidades de sólidos en dióxido de carbono en un amplio intervalo en presión.

Los resultados obtenidos son congruentes con respecto a los publicados por diferentes autores.

Es necesario realizar más experimentos a otras temperaturas, así como estudiar otros sistemas con solubilidades menores a las que presenta el sistema dióxido de carbono- naftaleno para analizar el efecto que presenta el flujo y tiempo de equilibrio.

REFERENCIAS

.Arai et al, (2002). Supercritical Fluids: Molecular interactions, Physical properties, and new applications. Supercritical Fluid Extraction.

Chen and Nan (1995). Solubilities of methoxibenzoic acid isomers in supercrtical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 107,189-200.

Chung and shing, (1992). Multiphase behavior of binary and ternary systems of heavy aromatic hydrocarbons with supercritical carbon dioxide*. Fluid Phase Equilibria*, 81:321-341.

Diefenbacher and Turk,(2002). Phase equilibria of organic solid solutes and supercritical fluids with respect to the RESS process. *J. Supercritic Fluids,* 22: 175-184.

Kalaga and Trebble, (1999). Density changes in supercritical solvent + hidrocarbon solute binary mixtures. *J. Chem. Eng. Data,* 44: 1063-1066.

King et al, (1983). Chemical Engineering at supercritical Fluid Conditions. 1ª Ed. Ann Arbor Sciencie . p 31-80.

Knez and Steiner, (1992). Solubility of capsaicin in dense CO_2. *J. Supercrit, Fluids*, 5: 251-255

McHugh, M. and Krukonis, V. (1993). Supercritical fluid extraction: principles and practice. 1ª Ed. stoneham, p. 122-134.

McHugh and paulaitis, (1980). Solid solubilities of naphthalene and biphenyl in supercritical carbon dioxide. *J. Chemical Engineering Data,* 25:326-329.

Pauchon et al, (2004). a new apparatus for the dynamic determination of solid compounds solubility in supercritical carbon dioxide solubility determination of triphenylmethane. *J. of Supercritical Fluids*, 32:115-121.

Sako et al, (1988). Solubilities of naphthalene and indole in supercritical fluids. *The journal of supercritical fluids*, 1:1-6.

Sauceau et al, (2000). a novel apparatus for accurate measurements of solid solubilities in supercritical Phases. *Ind. Eng. Chem. Res*, 39: 4609-4614.

Tsekhanskaya et al, (1962). Solubility of naphthalene in supercritical carbon dioxide. E.V.Z. fiz Khim, 36: 2187-2193.

Análisis mediante dinámica de fluidos computacional del flujo de aire que pasa por una tobera convergente-divergente

Arellano Collí Antonio Isaac, Almaraz Gómez Aarón, Salas Rojas Erick,
García Méndez José Claudio Cenobio, Plascencia Barrera Gabriel, Jaramillo Vigueras David

CIITEC-IPN, Cerrada Cecati s/n, México, D.F., México, CP 02250.

Iarellanoc0900@alumno.ipn.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se ha estudiado el flujo de gas en un grupo de toberas cilíndricas con placa de orificio con variaciones en tres dimensiones críticas para generar diferentes geometrías. Algunas con la misma relación de diámetros de entrada y de garganta, pero otras variando la longitud de esta última. La razón de este estudio consiste en analizar el efecto que tiene el conducto por el que viaja el aire en la dinámica del gas durante inyección para un sistema monofásico. Este análisis se realiza mediante Dinámica de Fluidos Computacional (DFC), que es una herramienta importante en el diseño de elementos de Ingeniería. Los resultados de la simulación estarán en función de los patrones de flujo y campos de velocidad. Cada variación geométrica tendrá una morfología característica del jet en relación a dichos cambios y así se puede establecer una afinidad entre todas las variables involucradas. Se encontró que la relación de diámetros y longitud de garganta de la placa de orificio tiene un efecto significativo en la cantidad de energía que se transfiere a la salida del flujo. Aunque no se modifica la forma característica del jet se puede concluir que la morfología del jet es característica propia de la tobera con la forma geométrica de la placa de orificio y no de las condiciones de flujo.

Palabras clave: DFC, tobera, geometría, jet.

ABSTRACT

It has been studied a group of cylindrical nozzles with orifice plate which has variations in dimensions in order to generate different geometries. Some of them has the same entrance and throat diameters ratio, but also they have a variation of throat length. The reason for this study is to analyze the effect of the duct geometry in the morphology of the jet when the air flow is passing through the nozzle. The analysis it is made by using Computational Fluid Dynamics (CFD), which is a very useful tool in engineering elements design. Numerical Simulation results will be in function of the flow patterns and velocity fields obtained. Each geometrical variation in the nozzle will have its own characteristic jet morphology, which would be in function of all the variations involved. It has found that diameter ratio and throat length will have an important effect in the amount of energy that it is given to the air at the outflow. The analysis shown that even when the primary form of the jet does not suffer a bigger modification in shape, so this morphology is a product of the duct geometry and not of the flow conditions.

Key words: CFD, nozzle, geometry, jet.

INTRODUCCIÓN

La inyección sumergida de gases tiene como objetivo transferir la energía en forma de Momentum, energía que posee un gas en movimiento al ser inyectado en otro fluido, esto se usa frecuentemente para diversos procesos en la industria. La inyección de este tipo puede encontrarse en fenómenos de aereación, mezclado, agitación. También pueden involucrar la promoción de reacciones químicas mediante este proceso, por ejemplo, se utilizan en el diseño de turbomaquinaria, conversión de Cobre e incluso en aire acondicionado por mencionar algunas aplicaciones. La mayor interrogante en el comportamiento de los fluidos, como los gases invisibles en condiciones estándar, es saber la distribución de presiones y patrones de flujo, por lo tanto y en el entendido que los fluidos, ya sean gases o líquidos consisten de moléculas ligadas por uniones parcialmente débiles y capaces de fluir, se pueden entonces considerar como un medio contínuo para propósitos de establecer cálculos en función de sus características cuando están en movimiento (Randald V. Giles, 1962). Por lo tanto se asumirá que un fluido en movimiento cambiará siempre que se encuentre sometido a esfuerzos cortantes sin importar que tan pequeño pueda ser (Irving H. Shames, 1995).

La inyección se ha realizado tradicionalmente con toberas de formas geométricas sencillas y no han sufrido cambios significativos ni sustanciales. Su principal función es acelerar un fluido que se traslada de una condición de entrada hacia una de salida de flujo a través de esta, obligando al fluido a pasar por una reducción de sección transversal, modificando así la transferencia de momentum. En la industria son utilizados diferentes métodos de inyección y es común encontrar diferentes problemas operativos cuando se realizan, dependiendo del modo de inyección que se use para cada proceso. Comúnmente se cambian las condiciones de flujo para intentar hacer más eficiente la inyección pero una mayor cantidad de gas por unidad de tiempo no asegura una mejor inyección. Lejos de cambiar la forma operativa de estos procesos en este trabajo se pone a discusión el uso de dispositivos que modifiquen la eficiencia y la manera en la que la inyección se lleva a cabo.

El término de flujo compresible se utiliza para establecer la densidad variable de un fluido, a diferencia de un fluido incompresible donde se define que la densidad es constante en todo el medio contínuo. La mayoría de los gases se comportan como fluidos con densidad variable, mientras que los líquidos se consideran como fluidos con una densidad contante, aunque todos los fluidos son compresibles en cierto rango. La variación en la densidad de un fluido se atribuye a cambios de presión cuando el fluido se dirige de un punto a otro (Frank Kreith, Stanley Berger; et. al., 1999). Por lo tanto el modo de inyección requerida definirá la forma del dispositivo para llevarla a cabo, en términos de tamaño y forma de burbuja y también de la frecuencia de burbujeo.

En general, tanto el sistema monofásico de la tobera, como el sistema bifásico de la inyección sumergida son sistemas complejos por su naturaleza, donde se pueden distinguir diferentes regímenes de inyección y burbujeo. Es por esto que se hace uso de las herramientas computacionales disponibles para hacer dicho análisis.

METODOLOGÍA

El análisis de las toberas se realiza de manera sistemática, en función de los parámetros geométricos que se tienen en tres secciones importantes. La primera condición de entrada es donde el fluido experimentará una compresión debido al cambio de sección transversal del conducto, la segunda es la garganta donde el fluido alcanza la máxima aceleración, y por último la sección final divergente donde existirá una expansión y consecuentemente un cambio en la energía en forma de Momentum, como se muestra en la *Figura 1*.

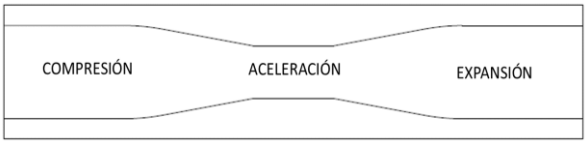


***Figura 1**. Tobera convergente-divergente*

Una vez que se han identificado las tres secciones importantes, es necesario hacer una ligera variación a la geometría para ver cómo se comporta el fluido que pasa a través de las diferentes secciones transversales. Por lo tanto, se establecen cambios geométricos graduales que se presentan a continuación en la **Figura 2.**

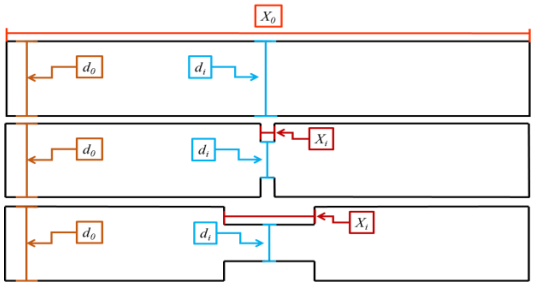


***Figura 2**. Parámetros geométricos*

Donde d_i representa el diámetro de garganta d_0 como el diámetro de entrada de la tobera, por otro lado X_i y X_0 representan la longitud de garganta y longitud total de la tobera, respectivamente. El objetivo de hacer estos cambios graduales en las geometrías de las toberas es el de analizar los cambios que sufre un flujo de aire con la misma velocidad en todos los casos.

El proceso convencional de la simulación numérica involucra diferentes pasos a seguir, que de manera general se pueden clasificar como pre-procesamiento, procesamiento y post-procesamiento. El procesamiento consiste en hacer el modelo a escala o a medida del fenómeno, es decir, el dibujo de la geometría, la discretización espacial y temporal, así como establecer las condiciones de frontera.

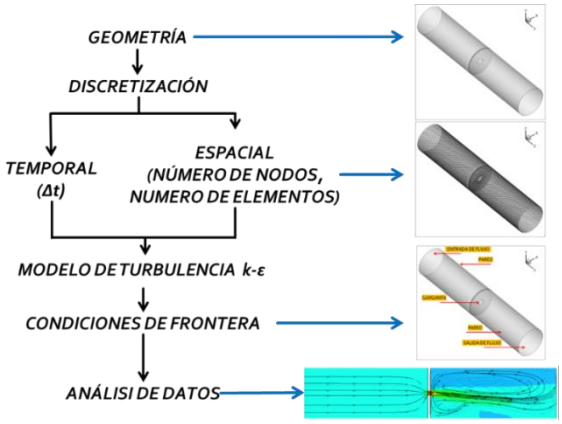


***Figura 3**. Proceso de simulación numérica*

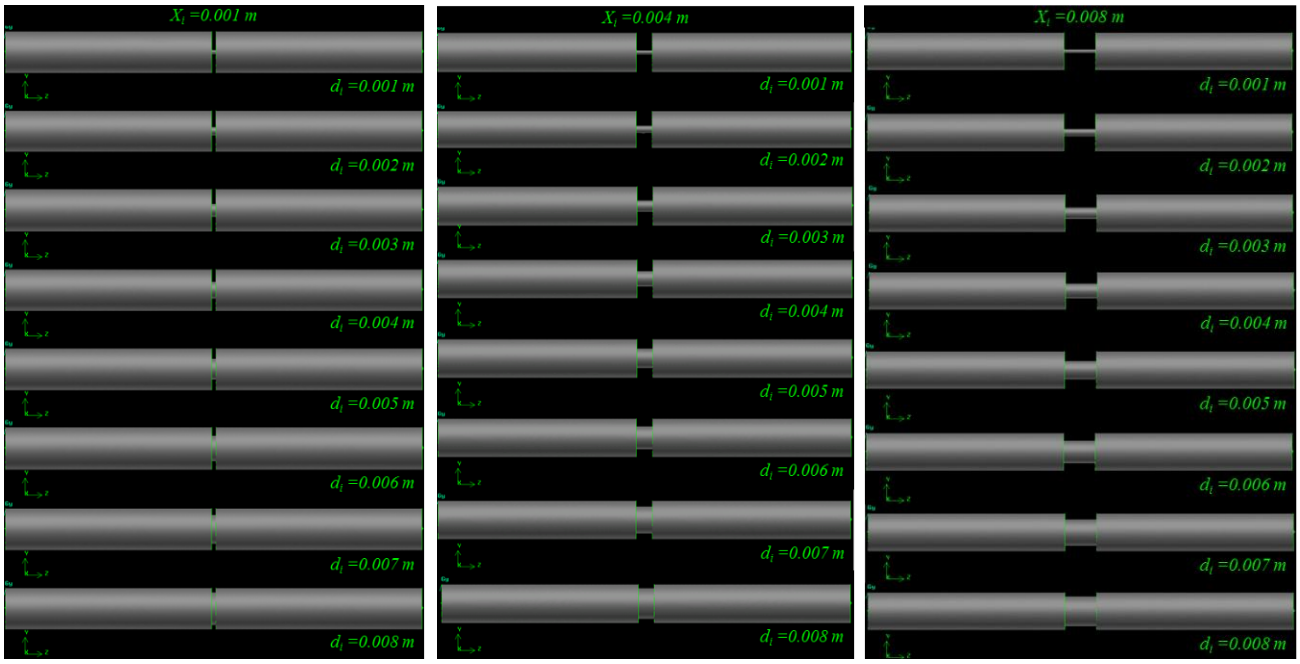


Figura 4. *Variables geométricas de longitud (X_i) y amplitud de garganta (d_i)*

El este caso se generaron las geometrías de cada una de las variables de longitud (X_i) y amplitud de garganta (d_i). Teniendo como resultado un total de veinticuatro posibilidades geométricas. Para establecer una razón entre el cambio de relación de diámetros de entrada, garganta y de la longitud de garganta se establecen las características de flujo, por ejemplo, se fija la velocidad de flujo por elemento de volumen, Q= 2.49X10^{-4} m^3/s, para aire inyectado en condiciones estándar de presión y temperatura.

Con el objetivo de analizar el cambio en el patrón de flujo en función de las dimensiones de la geometría se propone hacer la simulación de la misma relación de diámetros pero con escalas de longitud variables, como se muestra en la **Tabla 1**.

Tabla 1*. Dimensiones de toberas con relaciones de diámetros así como longitudes de garganta*

Grupo de Toberas	d_i (m)	d_0 (m)	x_i (m)	x_0 (m)
1	0.001-0.008	0.01	0.001	0.011
2	0.001-0.008	0.01	0.002	0.012
3	0.001-0.008	0.01	0.003	0.013
4	0.001-0.008	0.01	0.004	0.014
5	0.001-0.008	0.01	0.005	0.015
6	0.001-0.008	0.01	0.006	0.016
7	0.001-0.008	0.01	0.007	0.017
8	0.001-0.008	0.01	0.008	0.018

Después de generar las geometrías se realiza la discretización espacial que consiste en dividir el dominio total en subdominios con formas geométricas definidas y tridimensionales. El mallado es la subdivisión del dominio computacional total en pequeños volúmenes tetraédricos donde se resolverán las ecuaciones para aproximar las soluciones numéricas con los recursos computacionales disponibles, la solución dichas ecuaciones de forma simultánea es difícil ya que existen variables de densidad, presión, temperatura y velocidad de flujo, así que se hacen diferentes consideraciones como tener un

flujo reversible isentrópico o adiabático (Frank M. White,1999). Así mismo, se deben tomar en cuenta otros aspectos en la simulación numérica tales como el tiempo de cómputo y los recursos computacionales.

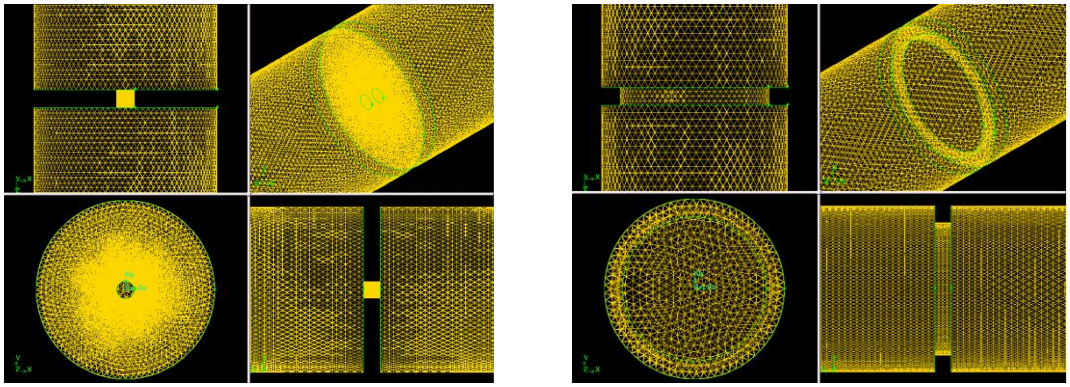


***Figura 4**. Discretización espacial de variables geométricas en toberas*

Una vez que se genera la geometría de cada tobera existe un número de elementos tetraédricos correspondientes para cada geometría de tobera. Con la discretización del dominio se busca tener una buena aproximación al resultado sin sacrificar recursos computacionales y tiempo de procesamiento (Arellano I, 2012). El resultado del mallado de las toberas permitió procesar rápidamente la información. La simulación numérica para el caso de las toberas tomando en cuenta sólo el sistema monofásico, requiere pocos recursos computacionales en comparación a la simulación de procesos similares, como el flujo de un líquido por un conducto que descarga a un volumen de agua. Esta es una de las razones para establecer empíricamente un tamaño de paso igual a 0.1 segundos para realizar el proceso de cálculo numérico. Lo anterior aunado a que se trata de un sistema de flujo monofásico, puesto que se simula numéricamente el paso de aire por una reducción de la sección transversal de un conducto. El sistema de flujo monofásico utilizado requiere de establecer condiciones de frontera para la simulación numérica como se muestra en la ***Figura 5***.

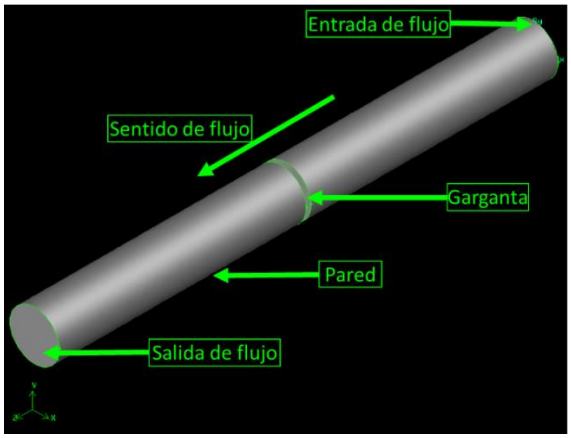


***Figura 5**. Condiciones de frontera para simulación numérica de toberas*

Se determina un sentido de flujo y su magnitud de donde se obtendrá la velocidad de entrada para todas las condiciones geométricas. El aire está contenido en un conducto en el cual se reducirá la sección transversal, y a medida que el volumen del gas se desplaza dentro con esta condición pueden establecerse los cambios que sufrirá el aire fluyendo debido al cambio sección y la forma geométrica de las paredes del sistema. Otra condición de frontera es la salida del flujo en las paredes de la tobera

se considera que la condición de frontera es de no deslizamiento (Yunus A. Cengel & John M. Cimbala, 2006).

El fenómeno que se reproduce numéricamente tiene una condición de flujo con una perturbación en su camino que generará zonas de turbulencia. La turbulencia se puede definir como la fluctuación de presiones y velocidades dentro del flujo. La turbulencia se caracteriza por la generación aleatoria de remolinos, zonas de recirculación, así como la perturbación de las fuerzas que actúan sobre un fluido y a su vez mantienen en relativo equilibrio al sistema (Alexander J. Smits, 2003). Para seleccionar el modelo de turbulencia se debe tomar en cuenta la naturaleza del fenómeno. Para el caso de la simulación que se realizó para las toberas se utilizó el modelo de turbulencia k – ε, donde k representa la energía cinética turbulenta y ε es la disipación de la energía cinética turbulenta. Este modelo de turbulencia ofrece resultados satisfactorios al modelar jets horizontales (Erwin Stein, 2004). Para determinar dichos parámetros en la entrada del sistema se utilizaron las siguientes relaciones:

$$k = 0.01 \times u_{in}^2 \tag{1}$$

$$\varepsilon = \frac{2k^{\frac{3}{2}}}{D} \tag{2}$$

Para realizar la simulación numérica de las toberas con placa de orificio se utilizan variables y datos que corresponden a las características de flujo dentro del ducto que pasa por la reducción de sección transversal. La relación de diámetros permitirá estudiar la variación del diámetro y longitud de garganta respecto del diámetro de entrada, y el efecto que tiene dicha relación en la forma en que el flujo se comporta dentro del ducto y las pérdidas o ganancias de energía que se pueden tener a la salida de la inyección.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos de la simulación se presentan en forma de una secuencia de imágenes comparativas que permiten conocer los campos de velocidad y los patrones de flujo que corresponden a cada relación de diámetros y longitudes de garganta para cada tamaño de geometría modelada. Los problemas de flujo de fluidos se entienden mejor en términos de velocidades (campo de velocidad) ya que son una descripción de cómo varía la velocidad de un fluido de punto a punto en el espacio y de instante a instante en el tiempo.

Haciendo uso de las toberas con placa de orificio se muestra la evolución del jet desde su nucleación hasta el desarrollo total del flujo para diferentes tiempos que van de los 0.5 segundos hasta los 4 segundos de tiempo real, para la variación de longitudes de X_i*=0.001 m* a X_i*=0.008 m*.

A continuación se muestra la evolución de un jet para diferentes longitudes de garganta manteniendo el mismo diámetro de garganta. En la simulación de la ***Figura 6*** que corresponde a una longitud de diámetro de X_i*= 0.001 m* y una amplitud de garganta d_i*=0.001 m* se tiene que, la mayor velocidad alcanzada se encuentra en la garganta, teniendo una zona de máxima velocidad justo en el medio de la misma. Existen dos posibilidades cuando se tiene una restricción o cambio súbito de sección transversal en un ducto por donde pasa el flujo de un fluido. La primera es que se presente una estrangulación del flujo, y la segunda es que el movimiento del fluido llegue a alcanzar velocidades máximas al centro de la garganta.

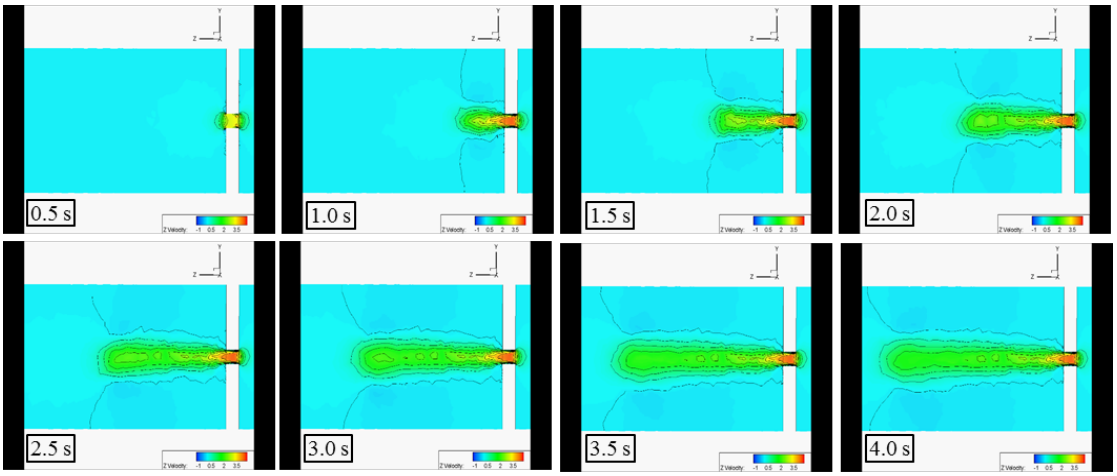


***Figura 6**. Evolución de un jet en tobera con diámetros d_0=0.01, d_i=0.001 y longitud de la garganta X_i=0.001 de 0.5 a 4 segundos*

En la evolución del jet en esta geometría propuesta en la ***Figura 6 y como*** se muestra en los mapas de velocidad la máxima velocidad se distribuye a lo largo de la longitud de garganta que corresponde a la condición más corta. Una vez que se obtienen los mapas o campos de velocidad de la evolución de jet para la primera condición, se comparan con los que tienen una longitud mayor a la condición inicial. Para la segunda tobera se propuso un *d_i=0.001m, d_0=0.01m y una X_i=0.004m,* se espera que en el mapa de velocidades se mantenga la máxima velocidad al centro de la garganta como se muestra en la ***Figura 7***.

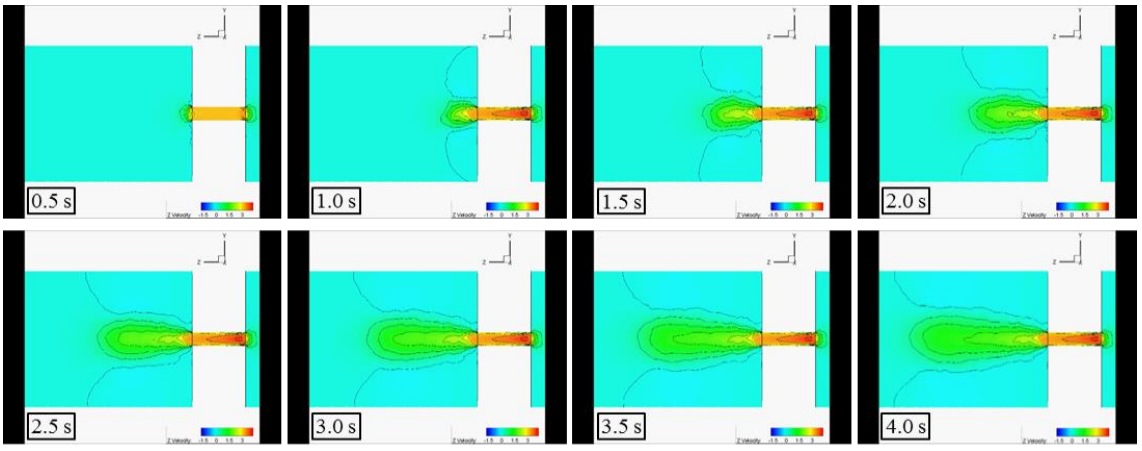


***Figura 7**. Evolución de un jet en tobera con diámetros d_0=0.01, di=0.001 y longitud de la garganta Xi=0.004 de 0.5 a 4 segundos*

Es posible determinar la longitud de garganta si tiene un efecto en la distribución de las velocidades dentro de la misma, es decir, mientras más distancia tenga el aire de camino dentro de la restricción más posibilidades tiene el mismo fluido de perder la energía ganada debido a la restricción del área.

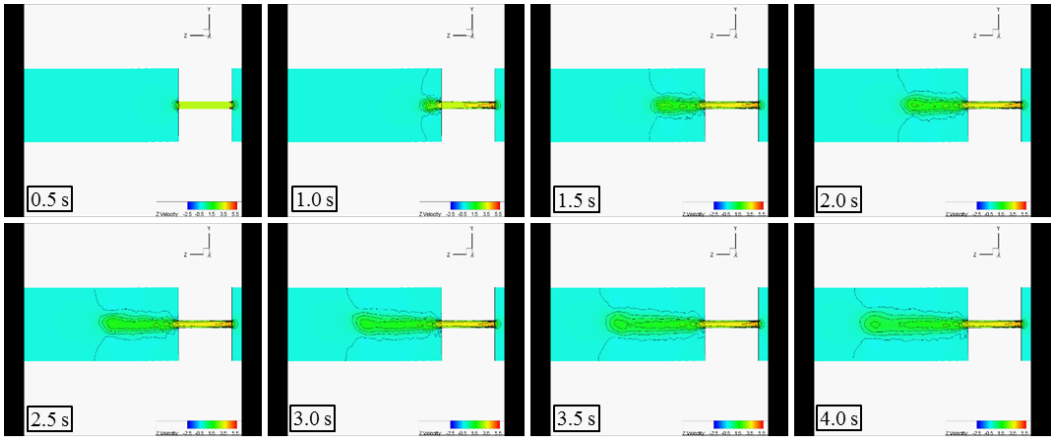


***Figura 8**. Evolución de un jet en tobera con diámetros d_0=0.01, d_i=0.001 y longitud de la garganta X_i=0.008 de 0.5 a 4 segundos*

Finalmente en la última condición de simulación en cuanto a la longitud de garganta para el mismo diámetro es la mostrada en la ***Figura 8***, donde se presenta un reacomodo del fluido, mientras el flujo se distribuye y recorre la garganta, se comporta como una tobera cilíndrica común y se pierde cierta cantidad de energía en forma de Momentum que sería necesaria para el posterior proceso de inyección sumergida.

CONCLUSIONES

De las simulaciones realizadas para las toberas con placa de orificio se puede establecer que el cambio geométrico de la placa de orificio influye en la cantidad de energía turbulenta que se tiene a la salida de la garganta, esto se ve reflejado en la magnitud de los remolinos y zonas de recirculación circundantes al jet. La morfología de los jets característicos de cada configuración geométrica depende entonces de la relación de diámetros, así como de la longitud de la garganta. Finalmente que se puede afirmar que la longitud del jet está íntimamente relacionada con la longitud de la garganta, sin embargo, esto no quiere decir que una longitud más grande del jet se vea reflejada en una mejor transferencia de Momentum.

REFERENCIAS

Alexander J. Smits (2003). Mecánica de Fluidos, una Introducción Física. 1ra Ed. Alfaomega,

Arellano I. (2012). Estudio de la dinámica jet-mata con toberas convergentes-divergentes en convertidores de Cobre. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional.

Erwin Stein (2004). Encyclopedia of Computational Mechanics, Vol. 3. 1st Ed. Wiley, p.

F. Kreith & S. A. Berger (1999). Fluid Mechanics, Mechanical Engineering Handbook CRC Press LLC.

Frank M. White (2012). Fluid Mechanics. 4th Ed. McGraw-Hill.

Irving H. Shames (1995). Mecánica de fluidos. 3rd Ed. McGraw-Hill, p.3-9

Randald V. Giles (1962). Fluid Mechanics and Hydraulics. 2nd Ed. McGraw-Hill, p.1

Y. A. Cengel & John M. Cimbala. (2006). Mecánica de Fluidos Fundamentos y Aplicaciones. 8va Ed. Mc Graw-Hill.

Construcción de un inductor electromagnético

Castro Sánchez Alejandro, Campos Carpio Iván, Pantoja Neria Fabián Gabriel, Méndez García José Claudio Cenobio, Plascencia Barrera Gabriel, Jaramillo Vigueras David

Instituto Politécnico Nacional. Centro de Investigación e Innovación Tecnológica

alecastro1907@outlok.es

Fecha de aceptación: 31 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El diseño de un inductor electromagnético es de interés en la separación de residuos sólidos en el agua contaminada. El campo magnético genera fuerzas que pueden generar vórtices y de esta manera separar sólidos suspendidos en el agua por medio de la separación hidrodinámica. La inducción electromagnética se utilizara para provocar dicho movimiento debido a que es eficiente en su generación y fácil de producir. El inductor se diseñó con base a las variables de intensidad de corriente y voltaje.

Palabras clave: inducción, separación, fuerzas electromagnéticas.

ABSTRACT

To separate suspended particle from wast wáter srtream it is possible to utilize Lorentz force inducted by an electromagnetic field formed by an induction coil. That's is because imperant to desing such a coil that may be used for that purpuse

Key words: waste water stream.

INTRODUCCIÓN

La inducción electromagnética consiste en producción de corrientes eléctricas por campos magnéticos variables con el tiempo.

Las características físicas de la corriente eléctrica generada dependerán de las características del mismo material a inducir, en otras palabras la intensidad del campo y el voltaje necesario para crear la dependencia de la resistencia eléctrica del material.

En este tipo de dispositivo aparece un efecto que va asociado a los cambios de frecuencia y al campo magnético, este se le llama penetración de campo (skin depth) el cual consiste en la penetración del campo magnético en el material e influye en la generación de la corriente del mismo, al modificar la frecuencia este efecto cambia debido a la concentración del líneas de campo en la superficie.

Si se manipula la frecuencia con la que se trabaja se crean diversos efectos, si se aumenta la frecuencia se aumenta el voltaje y si aumenta el voltaje, aumenta la potencia y así el campo magnético generado en el material, por ende se modifican las fuerzas electromagnéticas generadas.

Las fuerzas electromagnéticas que tienen efecto sobre el material, provocan movimiento en el mismo y se denominan fuerzas de Lorentz. Este es una fuerza centrípeta por lo tanto el movimiento que se tendrá será una generación de un vórtice debido al material que vamos a manejar.

Al someter agua contaminada ha dicho campo magnético generado, se espera que se forme un vórtice debido al efecto de las fuerzas de Lorentz que dependen de la intensidad de corriente, y de igual manera de la intensidad de campo magnético y por consecuencia el vórtice separara los residuos sólidos del agua.

METODOLOGÍA

La metodología constara de tres etapas donde se pretende realizar el diseño del inductor, y construir el mismo, para finalmente realizar el proceso de separación hidrodinámica.

Etapa 1

1. Definición de las variables a trabajar.
2. Calculó de los parámetros del inductor y construcción del inductor.

Etapa 2

1. Definición de ciclo de generación de campos magnéticos.

Etapa 3

2. Evaluación de separación de residuos sólidos.

Etapa 1

La inducción se describe a partir de las leyes de Ampere, y de Faraday. [1]

Es conocido que si se le aplica una corriente a un alambre conductor, este genera un campo magnético cuya distribución viene dada por la ley de Ampere. También se sabe que si este conductor es enrollado dando forma de bobina el campo magnético que genera será más intenso, bajo este principio son construidos los trasformadores, entonces para realizar un inductor electromagnético es necesario tener un conductor con forma de bobina, el cual será el responsable de inducir el campo magnético que se necesita para poder realizar la separación hidrodinámica. [1]

Por lo tanto como primer paso se debe de diseñar el inductor mediante las variables siguientes:

- Longitud
- Numero de espiras
- Tamaño de la espira.
- Material del inductor.

Se determinaron, 8 espiras para la bobina, que se construirá con tubo de Cobre, y para esta se utilizara tubería de 0.125 mm de diámetro.

La longitud de la bobina se calculó a partir de la siguiente expresión:

$$L = (\boldsymbol{\pi D})(\boldsymbol{n})(\mathbf{1.2}) = (\boldsymbol{\pi})(\mathbf{0.0381}\boldsymbol{m})(\mathbf{8})(\mathbf{1.2}) = \mathbf{1.2} \quad (1)$$

Donde:

D, es el diámetro de la espira, que es de 1.5 de pulgada, para el cálculo se toma su valor equivalente en metros que es de 0.0381 m.

n, es el número de espiras, que es correspondiente a 8 espiras.

1.2, es un factor que aporta un 20% más de la longitud para las conexiones, de esta manera no se obtiene un aumento considerable a la resistencia eléctrica del material.

Una vez calculado el inductor se definen las variables de trabajo con las cuales se pretende manipular el inductor. Estas variables son:

- Voltaje
- Intensidad
- Potencia
- Frecuencia de trabajo
- Frecuencia Mínima
- Frecuencia Máxima

Para poder establecer estas variables se necesitó de un dispositivo con el cual se puedan modificar dichas variables, este es un variador de frecuencias, del tipo Micromaster de Siemens para manipular las variables que se enlistaron anteriormente.

Del manera que el dispositivo permite tener un intervalo de los valores que pueden adoptar dichas variables.

Tabla 1. *Intervalo de valores de las variables.*

Variable	Rango Valores	UNIDAD
Voltaje de trabajo.	10-230	V
Intensidad de trabajo	10-55	A
Potencia de trabajo	100-10350	W
Frecuencia de trabajo	60	Hz
Frecuencia mínima	0	Hz
Frecuencia máxima	650	Hz

Una vez teniendo las variables se determinan los valores de los campos magnéticos que pueden ser obtenidos en el inductor por medio de los rangos de variables que se tienen.

Por medio de la ley de Amper se determinara la intensidad de campo magnético.

$$ni = HL \quad (2)$$

Donde:

- **L** es la longitud de la bobina.
- **H** es la intensidad de campo magnético.
- **n** el número de espiras que es correspondiente a 8 espiras.
- **i** es la corriente de 35 A.

Despejando a **H**:

$$H = \frac{ni}{L} = \frac{(8)(10A)}{1.2m} = 66.67\ \frac{A}{m} \quad (2`)$$

Utilizando la ley de Faraday se determina la densidad de campo magnético generado valores de las variables.

$$\beta = \mu_0 in \quad (3)$$

Donde:

- **β** es la densidad de campo magnético.
- **μ_0** es la permeabilidad magnética del vacío con valor de 4x10-7 N/A2
- **i** es la corriente de 35 A.
- **n** es el número de espiras en la bobina, que es correspondiente a 8 espiras.

$$\beta = \left(4x10^{-7}\ \frac{N}{A^2}\right)(10A)(8) = 3.2x10^{-5}\ \frac{N}{A} \quad (3`)$$

Tabla 2. *Estimaciones para las densidades e intensidades de campo magnético.*

B (N/A)	H (A/m)
3.36E-05	66.7
5.04E-05	100.0
6.72E-05	133.3
8.40E-05	166.7
1.01E-04	200.0
1.18E-04	233.3
1.34E-04	266.7
1.51E-04	300.0
1.68E-04	333.3

1.85E-04	366.7

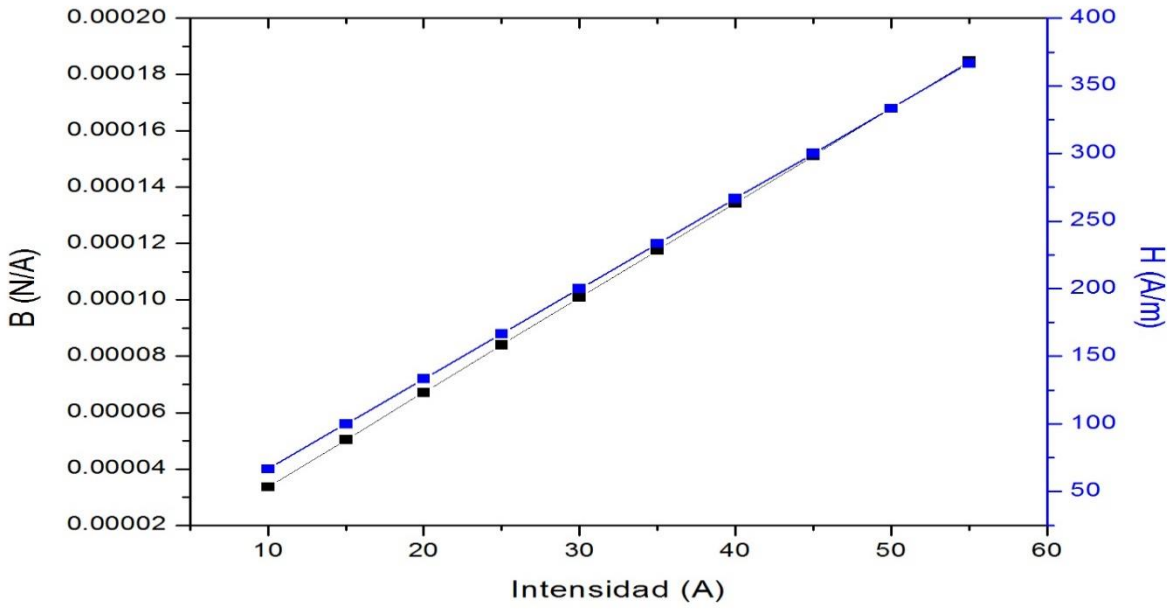


Figura 1. Muestra la relación entre la intensidad de campo magnético y la densidad del mismo, esta es directamente proporcional.

Por otro lado, también se puede calcular la penetración de las líneas de campo en el agua, esta se da a partir de que el campo magnético penetra en el material en el cual se induciendo el campo magnético, esto va en función dela permeabilidad magnética del material, y está delimitado por la capacidad del mismo material a absorber el campo magnético.

Se determina con la siguiente expresión:

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi f \mu_0 \mu_r}} \quad (4)$$

Donde:

- **δ** = Skin Depth
- **ρ** =1.68x10^{-8} Ω/m Resistencia eléctricas del material.
- **μ_0** =4x10^{-7} N/A^2 Permeabilidad magnética del vacío
- **μ_r** =2000 Permeabilidad relativa.
- ***f*** = 0-650 Hz Rangos de frecuencias con los que se están trabajando.

Tabla 3. *Estimaciones de Skin Depth frecuencia y la penetración de campo*

Frecuencia (Hz)	Skin Depth δ (m)
50	2.79E-02
100	1.97E-02
150	1.61E-02
200	1.40E-02
250	1.25E-02
300	1.14E-02
350	1.06E-02
400	9.87E-03
450	9.31E-03
500	8.83E-03
550	8.42E-03
600	8.06E-03
650	7.74E-03

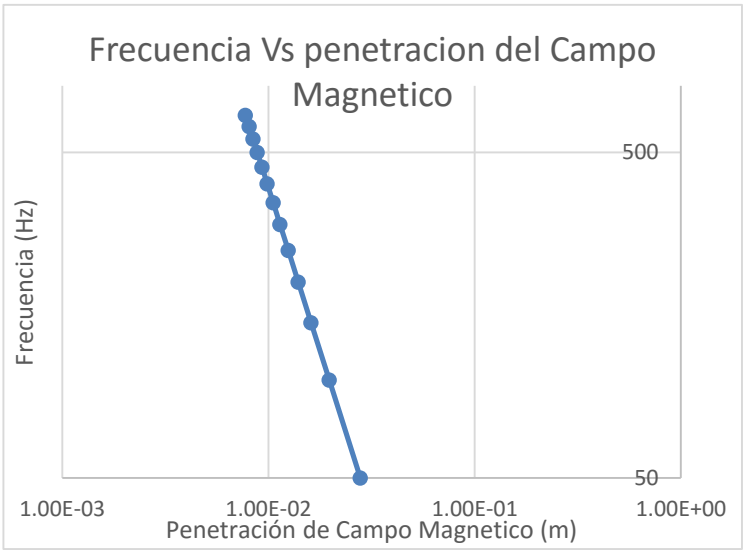


Figura 2. *Muestra la relación inversamente proporcional entre la penetración y la frecuencia*

Las fuerzas generadas en el inductor (fuerza de Lorentz) por la acción del campo magnético.

Se determina a partir de la expresión:

$$F = i\beta Lsen(\alpha) \quad (5)$$

Tabla 4. *Calculó de Fuerza de Lorentz*

B (N/A)	F (N/m)
3.36E-05	4.03E-04
5.04E-05	9.07E-04
6.72E-05	1.61E-03
8.40E-05	2.52E-03
1.01E-04	3.63E-03
1.18E-04	4.94E-03
1.34E-04	6.45E-03
1.51E-04	8.16E-03
1.68E-04	1.01E-02
1.85E-04	1.22E-02

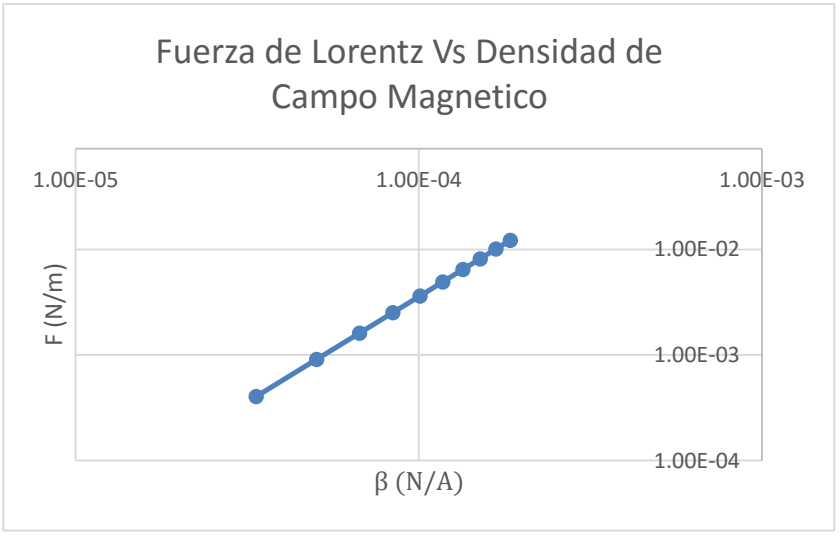


Figura 3. *Muestra la relación directamente proporcional de las fuerzas generadas con la densidad de campo magnético obtenida.*

CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó el diseño de un inductor electromagnético, para generar fuerzas de Lorentz en un recipiente con agua, y provoca un movimiento tipo vórtice para producir separación de residuos sólidos en el agua por medio de la hidrodinámica, en el proceso se puede llegar a las siguientes conclusiones:

Al utilizar el método de inducción electromagnética se generan corrientes eléctricas el agua lo que provoca un calentamiento den la misma. Las intensidades de corriente utilizada en sistema deben de ser valores muy altos para poder generar campos magnéticos. La intensidad de campo magnético dependerá de la intensidad de corriente, estos tienen una relación directamente proporcional, en otras palabras, si la intensidad de corriente eléctrica aumenta, la intensidad de campo magnético aumenta. La densidad de campo magnético depende directamente de la intensidad de corriente y de la longitud del inductor, si la intensidad aumenta, la densidad del campo magnético aumenta y si la longitud del inductor se incrementa también aumentara dicha densidad. Las corrientes que se generan en el agua por el campo magnético inducido son denominadas corrientes parasitas o corrientes de Facoult donde su intensidad dependerá directamente de la intensidad de corriente alimentada. Las fuerzas generadas son resultado de la densidad del campo magnético el sistema y estas tienes influencia en el agua, y la corriente que se genera, de tal manera que este produce movimiento en el sistema. La intensidad de la fuerza de Lorentz obtenida está en función de la densidad de campo magnético, si aumenta la densidad aumenta la fuerza, y como la densidad de campo magnético está en función de la intensidad de corriente y la longitud del inductor se puede decir que la fuerza está en función de la intensidad de corriente del inductor y de la longitud del mismo.

REFERENCIAS

Gonzales Winder, Aller, Jose M. László, Sajó-B Horvart, Julio W. (2013). Diseño y Construccion de Bobina de Calentamiento para Hornos de Inducción Electromagnética: Universidad de Ciencia y Tecnología Volumen 17, N° 66 Marzo.

Irving L. Kosow, Reverte (2008), Maquinas eléctricas y transformadores 2ª Ed. S. A. México,.

J. Acero, R. Alonso, L. A. Barragan, and J. M. Burdio, (2006), “Modeling of Planar Spiral Inductors Between Two Multiplayer Media Forinduction Heating Applications: IEEE Trans. Magn., Vol. 42, No. 11, Noviembre.

J. M. D. Coey (2010). Magnetism and magnetic materials, 7ª Cambridge University Press, England.

Jesús Alonso Martínez Ledesma. (2013). Desarrollo de un Inversor Resonante para Calentamiento por Inducción Electromagnética. Tesis de Maestría, Universidad Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación e Innovación Tecnológica.

R. A. Serway, (2007). Fisica para Ciencias e Ingenieriles, Mexico: Thomson,.

Raymond A. Serway (2007). Física para ciencias e ingenierías volumen II, 5ª Ed. Thomson, México.

Yu Sun, Youhua Wang, Xiaoguang Yang, Lingling Pang (2012). a Covel Coil Distribution for Transvers Flux Induction Heating: Physics Procedia 50 (2013) 32-37.

Estimación del tiempo de mezclado en un modelo de acrílico de un convertidor Peirce-Smith

Pantoja Neria Fabián Gabriel, Gallegos Pérez América, López López César, Castro Sánchez Alejandro, Plascencia Barrera Gabriel

CIITEC - IPN. Cerrada de Cecati S/N. Col. Santa Catarina Azcapotzalco México D. F. CP 02250.

fgpnmax@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 30 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La distribución de tiempos de residencia (RTD) es un modelo estadístico que determina para un elemento diferencial de un fluido, el tiempo que este permanece dentro de un recipiente con o sin reacción; los datos obtenidos mediante esta técnica permite mejorar el diseño de reactores químicos, puesto que determina la magnitud de zonas muertas en las que la hidrodinámica en el reactor no permite el desarrollo de reacciones; además permite estimar la eficiencia de las reacciones involucradas. En este trabajo se presenta la estimación de tiempos de mezclado en un modelo de un convertidor metalúrgico de Cobre utilizando la RTD y un trazador químico.

Palabras clave: RTD, tiempo de mezclado, convertidor de Cobre, trazador.

ABSTRACT

The residence time distribution (RTD) function is a statistical model used to estimate the actual residence time of fluid differential elements in reactors and vessels. By using the RTD function it is possible to improve reactor design and to estimate up to what extent the hydrodynamics within the vessel would render the efficiency of those sought after reactions. This work presents the estimation of mixing times using a plexiglass model of a copper converter and a chemical tracer.

Key words: RTD function, mixing time, copper converter, tracer.

INTRODUCCIÓN

Distribución de tiempos de residencia

Caracterizar el flujo de fluidos en un reactor es de vital importancia, ya que la eficiencia de un reactor depende del flujo en él. Se puede describir el flujo de fluidos por medio de ecuaciones fundamentales, pero al usarlas, es necesario conocer las condiciones de frontera y otras variables del proceso, lo cual es muy difícil en un reactor de nivel industrial. De ahí surge la necesidad de utilizar un modelo físico, el cual, si bien no describe totalmente el flujo, lo caracteriza y da una interpretación racional del mismo (Szekely, 1971).

De esta necesidad se desprende el análisis de distribución de tiempo de residencia. Este análisis tiene como propósito conocer el tiempo que tarda un elemento de fluido en pasar o mezclarse a través de un reactor (Szekely, 1971). Este tiempo se determina mediante trazadores (químicos o radioactivos) que de alguna manera se pueden monitorear dentro del reactor, a su entrada, en un punto específico o bien a su salida. Se han desarrollado varios métodos (Shai, 1988) de adición y análisis de sus resultados, entre los que destacan:

1) Adición continúa del trazador en la entrada del flujo, iniciando en un tiempo en particular (entrada escalonada)

2) Adición de una cantidad de trazador sobre intervalo de tiempo cortos, su duración es insignificante en comparación con el tiempo de residencia de reactor (entrada en pulso)

La elección del método de adición del trazador depende del tipo de proceso a analizar; por ejemplo la adición escalonada se usa en reactores continuos y la adición por pulso se usa en reactores que procesan en lote. Los datos recolectados se procesan y representan mediante curvas adimensionales (F o C) en el tiempo (τ) en que se realiza el experimento (Shai, 1988; Shah, 1978).

Adición por pulso a la entrada del reactor (curva C)

La curva C se construye a partir de la determinación de la concentración del trazador en cualquier punto del sistema a través del tiempo. La concentración (C) y la RTD (τ) se expresan de forma adimensional, por medio de las siguientes expresiones:

$$C = \frac{c}{\frac{Q}{V}} \qquad (1)$$

$$\tau = \frac{t}{t'} \qquad (2)$$

Donde c es la concentración [mol/m^3] en el punto de medición al tiempo t [s]; Q [mol] es la cantidad de trazador inyectado; V [m^3] el volumen del fluido; t [s] es el tiempo instantáneo y t´ [s] es el tiempo promedio de residencia del fluido en el reactor. Los datos expresados de acuerdo a las ecuaciones anteriores se grafican para obtener las curvas C del proceso, el área bajo la curva C es la unidad, ya que esta representa la cantidad total de trazador añadido en la entrada del sistema y todo el trazador a su vez deja el sistema, por lo tanto:

$$\int_0^{\tau} C\,dt = 1 \qquad (3)$$

La distribución del tiempo de residencia del fluido en el reactor se definido por:

$$\tau = \int_0^{\tau} t\,C\,dt = 1 \qquad (4)$$

METODOLOGÍA

Escalamiento y equipo experimental

El equipo experimental consta de un modelo de acrílico del convertidor de Cobre. El escalamiento del convertidor se realizó utilizando los grupos adimensionales de Reynolds y Froude modificado. Para determinar las medidas del modelo físico, se utilizaron datos de planta (López, 2010). A continuación se presentan los cálculos para escalar el modelo:

El número de Reynolds se define como:

$$\mathrm{Re} = \frac{uD\rho}{\mu} \qquad (5)$$

Este número se determina en el punto de inyección de gas en el Cobre fundido, de acuerdo a:

Tabla 1 *Cálculo del número de Reynolds*

Gas (Aire)	Densidad [kg/m^3]	Velocidad de inyección [m/s]	Diámetro de la tobera [m]	Viscosidad [Pa s]	Re
Convertidor	1.2	120	5.0 E-02	1.79E-05	402370
Modelo	1.2	15	4.0 E-03	1.79 E-05	4022

El número de Reynolds en ambos casos garantiza condiciones de flujo turbulento.

Por su parte, el número de Froude modificado se define como:

$$Fr' = \frac{u^2 \times \rho_l}{g \times \Delta\rho \times D} \qquad (6)$$

Mediante el número de Froude modificado se encuentra el valor de la velocidad de inyección del gas en el modelo.

El cálculo del Fr' con los parámetros usados en la operación del convertidor son: u = 120 m/s (velocidad de inyección del aire en el convertidor), ρ_g = 1.2 kg/m^3 (densidad del aire inyectado en el convertidor), ρ_l = 4800 kg/m^3 (densidad de la mata), g = 9.81 m/s^2 (constante gravitacional):

D = $5x10^{-2}$ m (Diámetro de la tobera).

Con los datos mencionados se obtiene un Fr´= 7.4 en el proceso industrial. Con este Fr´, se resuelve la ecuación 6 para la velocidad de inyección u, con la cual se escaló el modelo:

$$u = \sqrt{\frac{Fr' \times g \times D \times \Delta\rho}{\rho_l}} \qquad (7)$$

Dónde:

Fr´= 7.4, ρ_g = 1.2 kg/m^3 (densidad del aire inyectado en el modelo), ρ_l = 998 kg/m^3 (densidad del agua en el modelo), g = 9.81 m/s^2 (constante gravitacional), D = 4 X 10^{-3} m (diámetro interno de la tobera del modelo). En la tabla 2 se presentan los valores de las propiedades de los fluidos utilizadas en el escalamiento del modelo.

Tabla 2 *Cálculo de la velocidad de inyección en el modelo a partir de Fr'*

	Densidad [kg/m^3]		Diámetro de tobera [m]	Velocidad de inyección [m/s]	Fr'
	Líquido	Gas			
Convertidor	4800	1.2	5.0E-02	120	7.4
Modelo	998	1.2	4.0E-03	15	7.4

Con la velocidad escalada, el modelo se construyó en acrílico a escala de 1:6 del convertidor real, en la Figura 1 se presentan las medidas del modelo a escala.

El fluido que se utilizó en el modelo para representar a la mata liquida es agua. Para determinar el llenado del modelo se usó una relación la cual es usada en los convertidores a escala industrial (Fogler, 1999) esta relación toma en cuenta la altura del punto de inyección y la altura del llenado y se representa por h/l=1/2. (Figura 2)

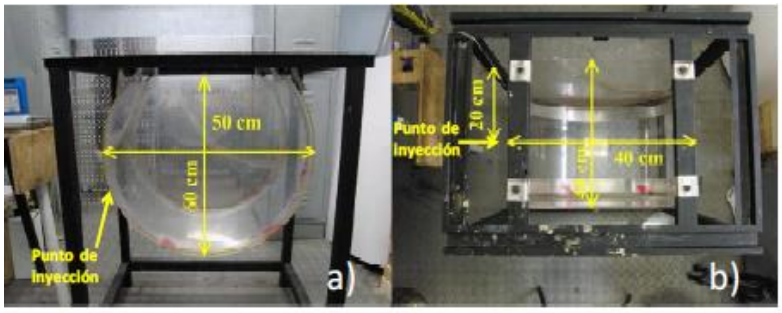


Figura 1 *Medidas del modelo a escala del convertidor Peirce-Smith a) vista frontal, (b) vista superior*

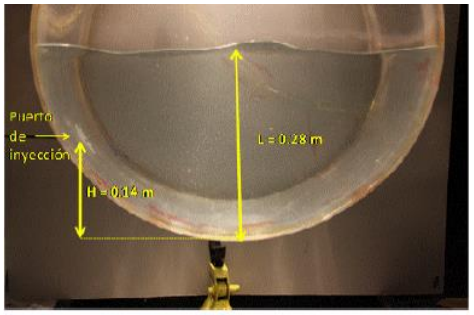


Figura 2 *Nivel de llenado del modelo con agua.*

Tabla 3 *Parámetros escalados del convertidor*

			Liquido		
Geometría			Densidad [kg/m^3]	4800 (mata)	998 (agua)
	Convertidor	Modelo	Viscosidad [Pa s]	0.001 (mata)	0.004 (agua)
Diámetro interno del convertidor (m)	4	0.5	Viscosidad cinemática [m^2/s]	4×10^{-4} (mata)	2×10^{-7} (agua)
Longitud (m)	10	0.4	Temperatura [°C]	1200 (mata)	25 (agua)
Gas inyectado			Toberas		
Flujo volumétrico [Nm^3/s]	7.7	0.04	Diámetro interno [cm]	5 (convertidor)	0.4 (modelo)
Densidad [kg/m^3]	1.2		Velocidad del gas [m/s]	120 (convertidor)	15 (modelo)
Viscosidad [Pa s]	1.79×10^{-3}		Sumergencia [m]	1 (convertidor)	0.43 (modelo)

El sistema de inyección consta de una tubería de acero inoxidable sin costura de 4 mm de diámetro interno a través de la cual se inyecta aire desde un compresor hasta el interior del modelo parcialmente lleno con agua. El flujo de aire se controla por medio de una válvula de aguja; después de la válvula se toman mediciones de caída de presión por medio de un transductor de presión y se registran estos datos a través de un sistema de adquisición de datos marca FLUKE conectado a una PC. El flujo de aire se mide de manera continua por medio de un flujometro digital marca OMEGA. El arreglo del sistema de inyección se muestra en la figura 3.

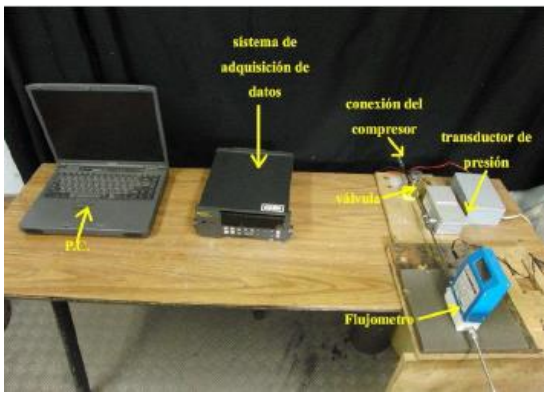


Figura 3. *Sistema de inyección del gas*

Además de utilizar la velocidad y el flujo antes indicados, se hicieron experimentos con diferentes condiciones de velocidad. Esto se indica en la tabla 4. La utilización de estas velocidades permite estudiar diferentes regímenes de inyección, es decir burbujeo o jet abierto.

Tabla 4 *Condiciones de inyección usadas en el modelo físico*

Número de Froude modificado	Velocidad de inyección m/s	Flujo volumétrico L/min
1.4	6.7	5.0
*7.4	16.7	12.5
12.2	20.0	15.0
34.0	33.3	25.0

* Valor usado en el escalamiento

Los tiempos de residencia se determinaron por medio de la inyección de un trazador químico (ácido sulfúrico 1 M) en el modelo físico. En cada inyección se colocaron 5 ml de solución acida. Los valores de pH se midieron por medio de un electrodo de calomel conectado a un potenciómetro que a su vez se conectó a una PC mediante un sistema de adquisición de datos para registrar los valores de pH. Cada medición de pH se realizó en los puntos indicados en la figura 4. Estas mediciones e realizaron variando la altura del nivel de agua con respecto al punto de inyección.

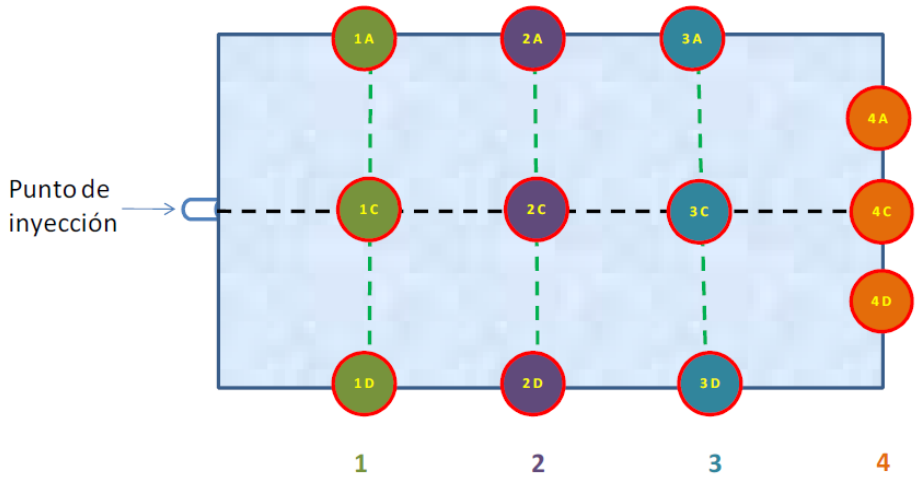


Figura 4 *Esquema de la vista superior del modelo, mostrando los puntos de medición del pH*

Una vez que se estabilizo el pH en los puntos de medición se agregó una solución 1 M de NaOH para neutralizar el agua, y repetir las pruebas añadiendo ácido, para asegurar reproducibilidad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de tiempo de residencia

El escalamiento del análisis de los tiempos de residencia en modelos a escala y reactores en general fue originalmente establecido por Danckwerts a través de los siguientes criterios (Dackwerts, 1958):

a) el modelo debe ser geométricamente similar al sistema

b) el número de Reynolds debe ser el mismo entre el modelo y el sistema

c) las ondas gravitacionales, diferencias de densidad, la tensión superficial y otras influencias se consideran sin importancia en el flujo del sistema.

Lo anterior significa que los únicos criterios que tienen impacto en el escalamiento del tiempo de residencia son la similitud geométrica y el número de Reynolds (Dackwerts, 1958; Ambwani, 1966)

Para el modelo utilizado en este trabajo, no se puede igualar el número de Reynolds debido a la diferencia de magnitudes entre el modelo y el convertidor. La magnitud de la velocidad no se puede escalar directamente a través del factor de escalamiento utilizado, debido a la diferencia másica entre los sistemas. Además, el escalamiento se realizó mediante el número de Froude modificado (Fr´) para escalar la velocidad de inyección. Este número se usó debido a que expresa la relación de fuerzas gravitaciones contra fuerzas inerciales.

Al escalar la velocidad del gas inyectado, se impone una velocidad en el modelo que es equivalente a aquella que se emplea en el convertidor. Por ende el Reynolds obtenido para el modelo será equivalente al del convertidor. Esto último permite satisfacer los criterios previamente establecidos (Ambwani, 1966).

A continuación se presentan las curvas C en cada punto de medición sobre la superficie del líquido del modelo para presentar los puntos de medición indicados en la figura 4.

Se aprecia que la modificación del flujo de gas no afecta significativamente el comportamiento de las curvas obtenidas en cada punto. En la gráficas que se muestran en la figura 5 se aprecian fluctuaciones en las mediciones debido a que es la posición más cercana al punto de inyección. Si comparamos, el punto 1C con el punto 4C, el cual es el punto más alejado del de inyección, se aprecia que en el punto 1C, el mezclado es más rápido que en el 4C. El mezclado ocurre por pulsos, lo que indica que el mezclado no es homogéneo y depende principalmente del oleaje inducido por el flujo del agua.

Al cuantificar el tiempo de residencia promedio (Figura 6) en cada punto y bajo diferentes flujos de inyección se aprecia que al aumentar el flujo de gas no se afecta de manera considerable el mezclado, en algunos puntos al aumentar el flujo de inyección se aumenta el tiempo de mezcla promedio en los puntos 4C y 4A.

Este comportamiento se debe a la turbulencia del flujo dentro del convertidor. La turbulencia provoca que el flujo sea errático y aleatorio. El efecto turbulento hace que la energía suministrada al sistema se disipe a través del movimiento de remolinos; esto último no mejora el mezclado (López et al., 2010).

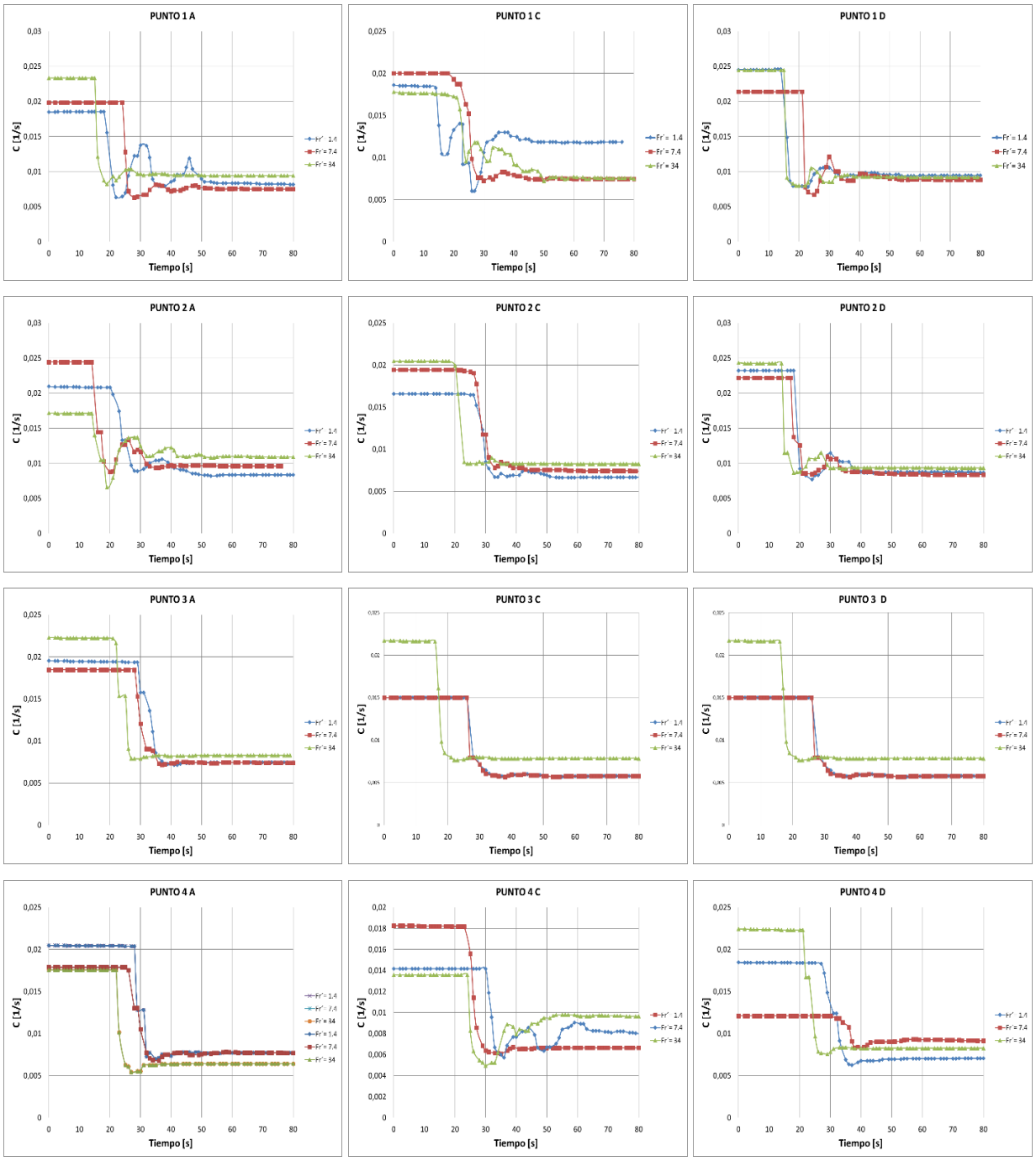


Figura 5. *Curvas "C" en los puntos indicados en la Figura 4 para condiciones de flujo diferentes*

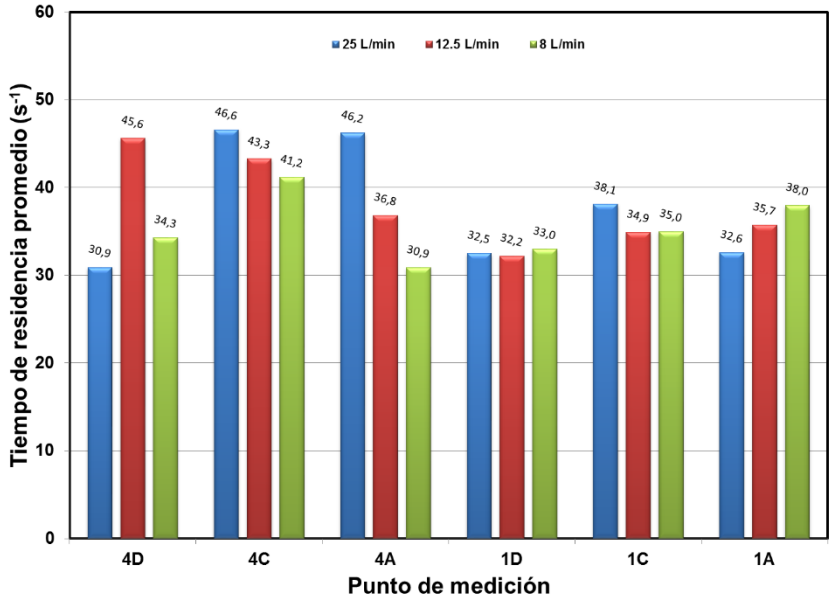


Figura 6 *Tiempos de residencia promedio en diferentes puntos de inyección bajo diferentes flujos de inyección*

CONCLUSIONES

La forma de las curvas C obtenidas en este trabajo, indican que una fracción del líquido ha quedado atrapado por la formación de remolinos (eddies); estos remolinos se deben a la interacción entre el líquido y el gas. La interacción liquido-gas, es responsable de que el tiempo de residencia se alargue. Por lo tanto, la fracción del reactivo que reacciona durante su estancia en el reactor depende de la difusividad longitudinal (Dackwerts, 1958: Shai, 1988). Por lo anterior, es de esperarse que para una serie de parámetros operacionales, se pueda incurrir en un error considerable al estimar la concentración de las especies producidas en el flujo de salida del reactor.

(Danckwerts, 1958), propuso que en aquellos reactores donde ocurre una reacción de primer orden, el calor asociado a la reacción induce gradientes de temperatura que a su vez influyen en variaciones puntuales de las constantes de rapidez de reacción; por lo que las posibilidades de que un elemento de fluido reaccione, no solo depende de su trayectoria en el reactor, sino también de su tiempo de residencia en él.

Además de lo anterior, en reactores donde existe mezclado, si se llega a presentar segregación de reactantes, se incrementara el tiempo de residencia lo que limitara la eficiencia del reactor en cuestión. Esto obedece a que en un reactor agitado, fluye material cuya composición cambia continuamente, ya que los elementos de fluido que entran al reactor en tiempos diferentes no se mezclan del todo homogéneamente, por lo que el (los) producto (s) de reacción, salgan del reactor con una variación de composición menor a la observada en la alimentación al reactor.

Estas diferencias hacen necesario complementar la información generada por el análisis del tiempo de residencia con datos concernientes a la cinética química del sistema, así como con aquellos efectos del transporte de masa y calor que prevalecen en un reactor dado (Shah, 1978).

REFERENCIAS

Ambwani D.S., Adler R.J. (1966).Scale-up of Residence Time Distribution. *AIChE J*, 12: 612 – 613

Dackwerts P.V. (1958). Continuous flow systems: distribution of residence times. *Chem. Eng. Sci.*, 2: 1 – 13.

Fogler H.S., (1999). Elements of Chemical Reaction Engineering 2nd Ed, Prentice Hall, New York, USA,

López C., Almaraz A., Plascencia G., Hernández B., Reyes F., (2010), "Experimental estimation of the residence time distribution in a P-S converter" 7th International Copper Conference Copper 2010, Hamburg.

Shah Y.T., Stiegel G.J., Sharma M.M., (1978), "Backmixing in gas-liquid reactors", *AIChE J,* 24, 369 – 400.

Shai Y., (1988), "Fluid dynamics in channel reactors stirred by submerged gas injection" *Met Trans* B, 19B, 603-612

Szekely J., Themelis N., (1971), Rate Phenomena in Process Metallurgy, Wiley, New York, USA.

Diseño de un dispositivo de transferencia de calor a un sistema hidráulico doméstico

Arellano Collí Antonio Isaac, Osorio Jorge, Salas Erik,
Méndez García José Claudio Cenobio , Plascencia Gabriel, Jaramillo Vigueras David

Centro de Investigación e Innovación Tecnológica
Cerrada de Cecati S/N Colonia Santa Catarina, Azcapotzalco México, D.F. CP 02250.

iarellanoc0900@alumno.ipn.mx

Fecha de aceptación: 4 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El mayor costo asociado al calentamiento de agua es el uso ineficiente del combustible. Es necesario diseñar y crear nuevas tecnologías que permitan abatir los costos del uso de combustibles fósiles ya que este tipo de dispositivo calentador de agua y su instalación requieren de una sola instalación y mantenimiento menor durante un lapso de tiempo mayor, mientras que con el combustible requiere de un gasto mensual y costo de mantenimiento más frecuente. Por tanto es de suma importancia el poder ahorrar energía y agua, que son de suma importancia para la calidad de vida deseada. Como principal objetivo se tiene el promover el uso eficiente de estos recursos a través de la creación de un dispositivo ahorrador, aumentando la eficiencia en un porcentaje mayor al 80% de manera general. El diseño principal que tratará este trabajo es el de un calentador de agua, este dispositivo requiere de energía para elevar la temperatura del agua hasta donde el agua siga siendo utilizable comúnmente. Entre los usos domésticos y comerciales del agua caliente están la limpieza, las duchas, para cocinar o la calefacción.

Palabras clave: agua, calentador, ahorro, energía.

ABSTRACT

The biggest cost associated with heating of water is the inefficient use of fuel. It is necessary to design and create new technologies to reduce the costs of fossil fuels such as water heater device and its installation require one installation and less maintenance for a period of time longer, while the fuel required a monthly expense and cost of more frequent maintenance. It is therefore of utmost importance to save energy and water, which are critical to the quality of life desired. As the main objective is to promote the efficient use of these resources through the creation of a saving device, increasing efficiency in a percentage higher than 80% in general. The main design try this work is that of a water heater, this device requires energy to raise the temperature of the water to where the water remains usable commonly. Among domestic and commercial uses of hot water they are clean, showers, cooking or heating.

Key words: water, water heater, water saving.

INTRODUCCIÓN

El desperdicio excesivo de agua y energía en la vida cotidiana, además de ser un recurso parcialmente renovable, más el aumento de la población hacen necesario la creación de dispositivos que contribuyan en el ahorro del agua así como de la energía necesaria para calentarla. Las problemáticas antes planteadas pueden llevar a un uso más eficiente de un recurso primera necesidad como lo es el agua y el ahorro de energía a través de la creación de dispositivos ahorradores de energía e innovadores.

El uso del agua se destina para diferentes actividades dentro de la casa dentro de los cuales hay unos de uso diario y constante que se describen a continuación.

Tabla 1. *Consumo de agua por persona en una casa habitación*

Consumo aproximado de agua por persona/día	
Lavar la ropa	60-100 litros
Limpiar la casa	15-40 litros
Limpiar la vajilla a mano	100 litros
Cocinar	6-8 litros
Bañarse	200 litros
Lavarse los dientes	20 litros
Lavarse los dientes (cerrando el grifo)	1,5 litros
Lavarse las manos	1,5 litros

En la Tabla 1 se muestra como se distribuye el consumo de agua en las actividades domésticas, se observa que existe un problema respecto uso excesivo en el consumo al momento de bañarse, esta es una actividad que se ha hecho necesaria y diaria para la vida en algunas sociedades. un objetivo de este trabajo es disminuir el consumo de agua que se utiliza para realizar esta actividad y disminuir el consumo de energía utilizada para calentar el agua, principalmente porque lo muestra la Figura 1, el principal uso de la energía en las casas es la cocción de alimentos y la mencionada anteriormente.

Calentador de agua

Es un dispositivo que utiliza energía para calentar el agua a cierta temperatura, dependiendo de la actividad doméstica para la que será usada esa cantidad de agua caliente. Para calentar agua por acumulación se pueden utilizar prácticamente todos los tipos de energía: electricidad, gas natural, gas LP entre otros. Para calentar agua de forma “instantánea” se utilizan preferentemente los gases.

El problema real durante la ducha es que la tubería se encuentra llena de agua fría y no es hasta que se acciona la llave del agua caliente que se desplaza fuera de la regadera el agua fría y es sustituida por agua caliente dentro del tubo de suministro. Esta agua es prácticamente desechada por la coladera de la regadera sin que tenga un uso. Otro problema es la cantidad de agua necesaria para bañarse, es decir la duración de la ducha, ahí coexisten dos problemas, la cantidad de agua desperdiciada por el tipo de regadera y la energía que se ocupa para mantener caliente el agua desde el calentador, pasando por la tubería y finalmente en el cuarto de baño.

A través de la creación de dispositivos ahorradores, se puede disminuir el consumo de agua, aumentando la eficiencia en un porcentaje mayor al 85%. Con este trabajo se puede contribuir a generar un elemento térmico y un depósito semicontínuo para contribuir al uso eficiente de agua y al ahorro de energía a través de la creación de dispositivos ahorradores.

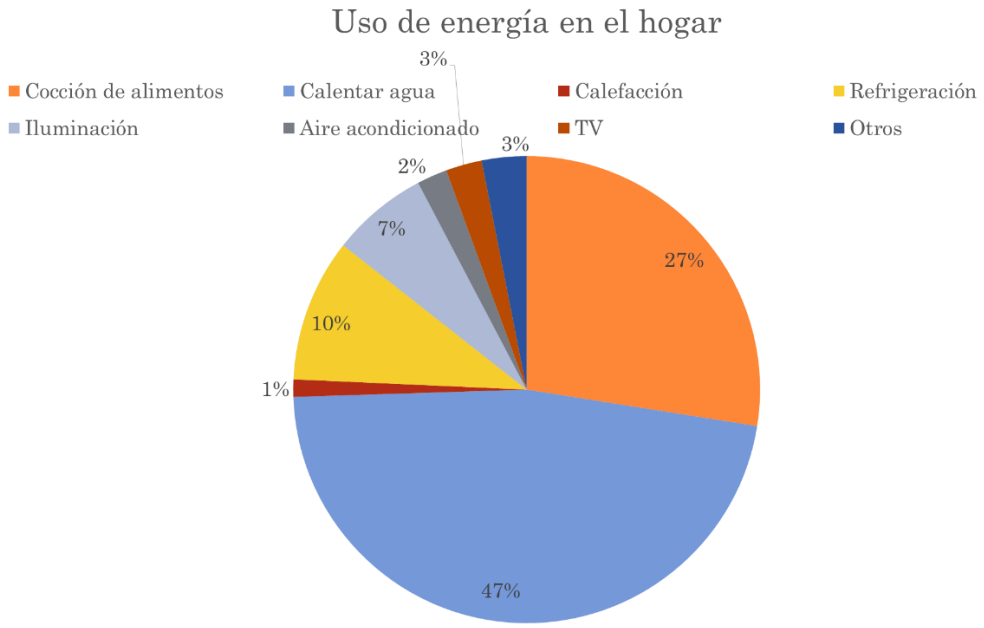


Figura 1. *Grafica de uso de la energía en el hogar*

METODOLOGÍA

La metodología para este trabajo se enfoca en el diseño del calentador de agua con diferentes tipos y formas de elementos térmicos que van a ser sujetos a un flujo de agua dentro de un depósito con poca acumulación de fluido caliente.

Para las pruebas es necesario determinar la energía necesaria para elevar la temperatura del agua. Por lo tanto el cálculo de energía necesaria para elevar la temperatura del agua es:

$$Q = m\Delta TCp$$

$$Q = (500g)(10°C)\left(4.182\frac{J}{g°C}\right)$$

$$Q = 20910$$

Para este proyecto se diseñaron dos pruebas con diferentes condiciones, la primera prueba denominada estática, fue hecha con un volumen fijo de agua controlando el voltaje y temperatura de inicio y final de prueba.

La prueba consistió en poner un volumen fijo de agua de 500ml en un recipiente e introducir una por una las resistencias para observar el tiempo que tarda cada resistencia en calentar el volumen fijo de agua.

Una vez puesta la resistencia en el agua se registra la temperatura del agua, con termopares tipo K y se conecta la resistencia a la corriente y el sistema de adquisición de datos registra el voltaje, la temperatura del agua y el tiempo transcurrido.



Figura 2. *Imagen de prueba en estado estático*

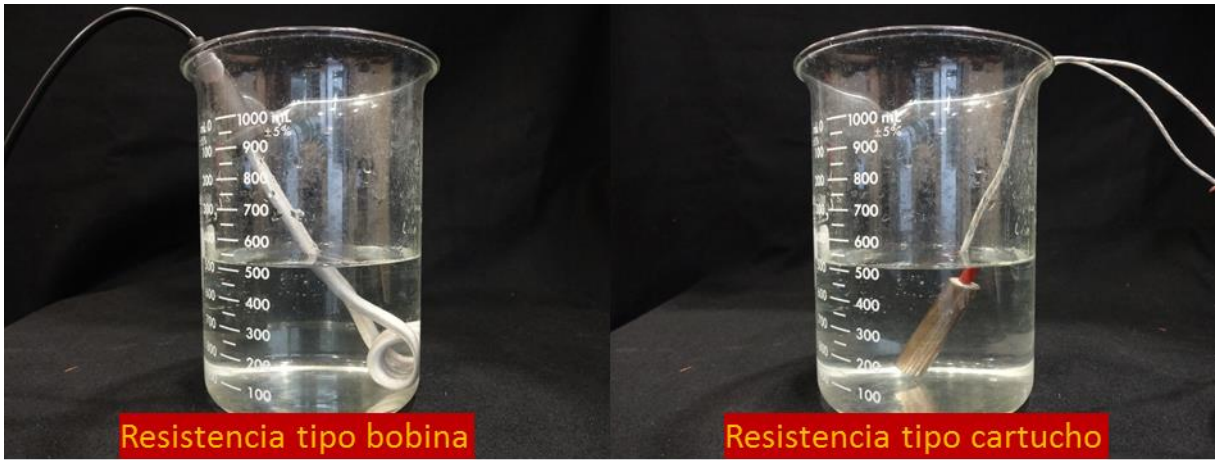


Figura 3. *Diferentes resistencias en prueba a) Aluminio b) Acero*

La segunda prueba fue en un ambiente simulado de condición de uso normal con un flujo de agua constante y tiempo de residencia en un depósito. En ambas pruebas se registró la temperatura, voltaje y tiempo que tarda el sistema en calentar agua.

En la Figura 2 se muestra el diagrama de la instalación que se realizó para cumplir la segunda prueba con un flujo de agua constante de 2 litros por minuto, esto es porque el flujo de agua es el consumido por la regadera que se utiliza y regulado por un flujómetro a la salida de la bomba, las pruebas nuevamente se llevaron a cabo con el mismo sistema de adquisición de datos con termopares tipo K ubicados en el contenedor, antes y después de la resistencia y a la salida de la regadera. El depósito de agua es de medio litro de agua donde tiene un tiempo de residencia el agua para ser calentado por la resistencia antes de salir a la regadera.

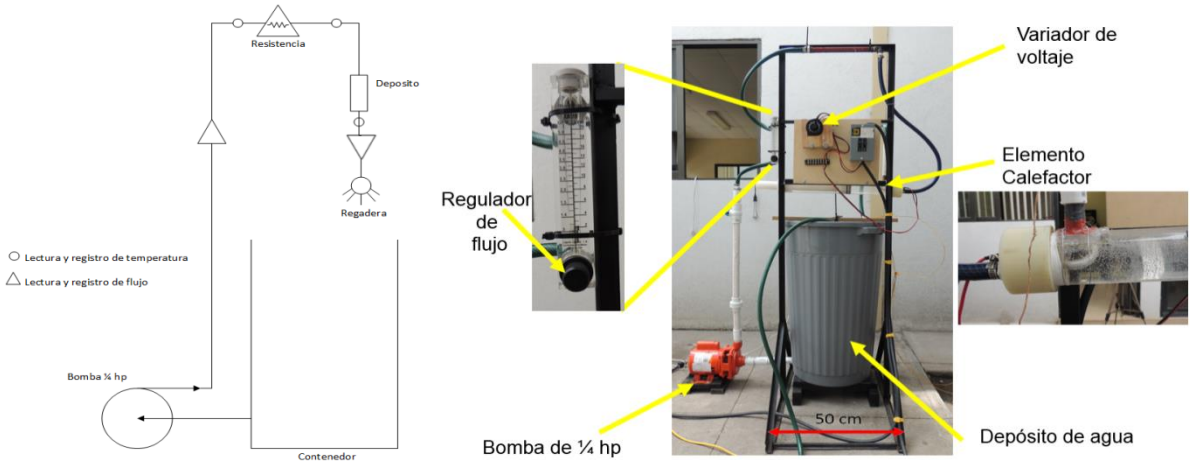


***Figura 4**. a) Diagrama de instalación para prueba en ambiente simulado, b) Instalación para prueba en ambiente simulado*

En la Figura 4 se detallan las partes del dispositivo para la realización de las pruebas, como el regulador de flujo que controla la cantidad de agua que entra al sistema, un variador que controla el voltaje que es suministrado al elemento calefactor (resistencia), el depósito de agua que se llena a la mitad de su capacidad (50 litros). Así mismo se marca la ubicación de todos los termopares utilizados.

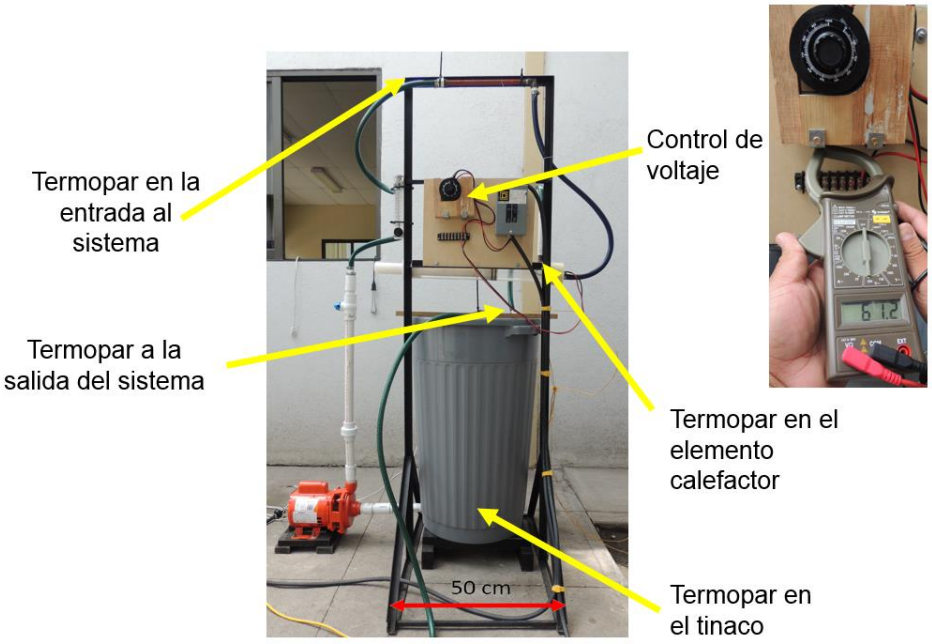


***Figura 5**. Instalación para prueba en ambiente simulado con termopares*

La finalidad de estas pruebas consiste en evaluar el dispositivo térmico que mejor transfiera su energía hacia el volumen de agua, estática y dinámicamente, porque cada resistencia presento diferentes rendimientos de transferencia de temperatura.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación se muestra una gráfica del calentamiento de agua comparando las diferentes resistencias eléctricas que se utilizaron en las pruebas de calentamiento estático, la que mejor resultados presento al momento de transferir temperatura al agua fue la resistencia de aluminio, seguida de la resistencia de NiCr. En la Figura 6 se ve la comparación de la rampa de calentamiento de las diferentes resistencias comparando la temperatura del agua contra el tiempo transcurrido.

Tabla 2.*Comportamiento del cambio de temperatura en pruebas contra el tiempo de calentamiento*

Resistencia	T inicial (°C)	T final (°C)	ΔT(°C)	Tiempo (s)
Cerámica	24	38	14	1294
Aluminio	24	38	14	68
NiCr	24	38	14	72
Acero	24	38	14	175

En la tabla 2 se muestra el tiempo que se requiere para alcanzar una temperatura ideal para tomar una ducha, la cual consiste en 38 °C, los resultados favorecen a la resistencia de aluminio y de NiCr, lo que hace una buena idea el considerarlas para su uso en el dispositivo.

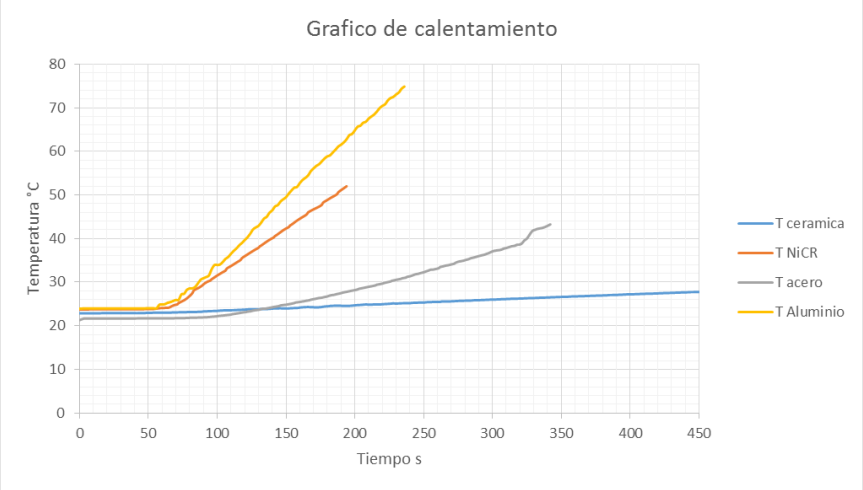


Figura 6*. Gráfica de comparación de calentamiento de diferentes resistencias*

CONCLUSIONES

Al finalizar el trabajo se logró poder contar con un dispositivo capaz de calentar el agua de forma más sencilla a medida que pasa por un depósito semicontínuo con un ahorro de energía comparado con otros sistemas de características similares que hacen uso de mayor cantidad de electricidad o el uso de combustibles fósiles y por ende contribuir al desarrollo de sistemas ahorradores de energía y recursos en casas habitación. Las resistencias de Ni-Cr tienen resultados aceptables y aptos para utilizarse como elemento térmico para calentar agua.

REFERENCIAS

Bosch Manual de instalación y uso Calentador de baja tensión, 2013 http://www.calentadoresdemexico.com.mx/5494/index.html

Callen, H. Thermodynamics and an Introduction to Thermostatisticas, Wiley, 1985

García D. U., Gorostiola E. A., Hernández C. F., (2007) Diseño de encendido Programable para calentador automático de agua.

INEGI, (2010). Estadísticas uso de agua.

IUSA, Catalogo y manual de calentadores de agua. 2013 http://www.iusa.com.mx/cat.asp?Ic=20

J. P. Holman, (1999). Transferencia de calor CECSA,

Levin M. A., Gealt M. A. (1997). Biotratamiento de residuos tóxicos y peligrosos. 1ª Ed. McGraw-Hill, p.102–103

SEMARNAT, CONAGUA, Regaderas Grado Ecológico, compendio de regaderas que cumplen con el grado ecológico 2014

Estudio de MEB de materiales TiO_2, sintetizados bajo distintas condiciones de hidrólisis

May Lozano Marcos[1], López Medina Ricardo[1], Rojas García Elizabeth[1], Ramos Reyes Giovanni Manuel[1], Almanza Hernández Fernando[2], Iuga Cristina[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Distrito Federal, México

[2]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Materiales Av. San Pablo 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Distrito Federal, México

[3]Universidad Autónoma Metropolitana Xochimilco Calzada del Hueso 1100, México, D. F., México

mml@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 3 de Septiembre de 2015 Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizaron materiales a base de dióxido de titanio (TiO2) mediante el método sol-gel, en los que se modificó la cantidad de agua durante la síntesis. Los materiales sintetizados fueron estudiados mediante la microscopía MEB y se les realizó el estudio BET de áreas específicas. Al modificar la cantidad de agua de síntesis se alteró la reacción de hidrólisis y con ello la reacción de condensación, llevando a la modificación de la morfología del TiO2 formado. A bajas concentraciones de agua se obtuvieron estructuras compactas con poca porosidad, mientras que a altas concentraciones de agua se obtuvieron aglomerados globulares porosos mediante la unión de partículas esféricas. A altas concentraciones de agua se obtuvieron estructuras más disgregadas. En general, las áreas específicas aumentaron con el aumento de agua de síntesis.

Palabras clave: TiO2, MEB, efecto del agua.

ABSTRACT

Titanium dioxide materials were synthesized by the sol-gel method, in which the amount of water was modified during synthesis. The synthesized materials were studied by SEM and specific areas by the BET method. TiO2 morphology changed to vary the amount of synthesis water. Compact with low porosity structures were obtained at low water concentrations and porous agglomerates were formed at high water concentrations. In general, the specific area increased with the increase of synthesis water.

Key words: TiO2, SEM, water effect.

INTRODUCCIÓN

La microscopía de electrónica de barrido (MEB) es una técnica que permite estudiar los materiales en sus características morfológicas. Debido a su alta capacidad de resolución permite visualizar imágenes de estructuras nanométricas. La microscopía electrónica de barrido es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, es decir, es posible conocer características detalladas de los materiales como lo son su porosidad, morfología superficial y composición química (Josué Clavijo, 2013). En la MEB es posible conocer características detalladas de los materiales como son su porosidad, morfología superficial y composición química. La MEB se suele utilizar para estudiar materiales conductores y semiconductores, principalmente nanopartículas, catalizadores sólidos, películas delgadas (Josué Clavijo, 2013), etc. En este trabajo se estudia el dióxido de titanio que es uno los materiales que con más frecuencia es utilizado como fotocatalizador.

En los materiales preparados a base de TiO2 se obtiene distintas morfologías, que pueden distinguirse en el MEB, siendo estructuras muy variadas, en formas y disposiciones (GUPTA y TRIPATHI, 2011; Vijayalakshmi and Rajendran, 2012).

En el caso de los catalizadores estos presentan altas áreas específicas, por lo que es común encontrar porosidad responsable de dicha propiedad. El TiO2 puede presentar microporosidad, mesoporosidad y macroporosidad, que resulta de los espacios formados durante la síntesis. Los poros formados durante calcinación y secado son formados por la expulsión de agua y compuestos volátiles, algunos mesoporos y macroporos se forman entre los agregados por partículas que se unen durante la calcinación (GUPTA y TRIPATHI, 2011; Vijayalakshmi y Rajendran, 2012). La morfología del TiO2 sintetizado por el método sol-gel depende del pH de síntesis, solventes usados, estructura del alcóxido, temperatura de síntesis, tiempo de añejamiento, contenido de agua en la síntesis, etc. (Brinker y Scherer, 1990).

La morfología, forma y tamaño de los poros es de gran interés en la ciencia de los materiales y catalizadores, pues estas características pueden modificar en gran medidas las propiedades físicas y químicas de los materiales. El estudio del efecto del agua durante la síntesis ha permitido entender que existe un efecto muy importante en las propiedades estructurales y químicas del TiO2 (Ding et al.,1995; May-Lozano et al., 2014; Mendoza-Anaya et al., 2004).

METODOLOGÍA

Los materiales TiO2 se prepararon por el método sol-gel. Durante la síntesis de los sólidos se modificó la cantidad de agua (relación molar agua/alcóxido = 0.5, 2, 8 y 16) y los catalizadores con diferentes contenidos de agua fueron llamados TiO2-X, en la que X indica la cantidad de agua utilizada en el síntesis (véase la Tabla 1).

En un matraz de tres bocas se mezcló propanol con isopropóxido de titanio a temperatura ambiente, después se agregó una cantidad de agua (desionizada), que se añadió gota a gota en la solución. Posteriormente, esta solución se mantuvo bajo agitación durante 2 horas. Entonces, las muestras se secaron a 120 °C en la estufa durante 2 días y finalmente se calcinaron en una mufla a 450 ° C por 2h en flujo de aire.

En la tabla 1 se muestran las áreas superficiales de los TiO2 sintetizados de las diferentes relaciones molares agua/alcóxido, en general se puede observar que hay un aumento del área superficial con al aumento de agua de síntesis.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestran las microscopias de la muestra preparada de TiO2 en la cual se utilizó una relación de agua/alcóxido de 0.5. Donde se observan estructuras compactas. En la figura 1a se observan pequeñas partículas esféricas unidas entre sí formando una estructura muy compacta. Entre los agregados se forma muy poca porosidad y los posibles poros formados serían del tipo microporoso. En este caso, la poca cantidad de agua de síntesis limitó la formación de porosidad. La limitada reacción de hidrólisis no permite la formación de sitios hidratados que podrían ser expulsados en forma de agua durante la calcinación, dejando atrás porosidad.

Tabla 1 *contenido y áreas superficiales de los TiO2*

Material	H_2O/alcóxido	alcoho/alcóxido	BET area surface (m^2/g)
TiO2-0.5	0.5	10	9. 2
TiO2-2	2	10	20.0
TiO2-8	8	10	50.0
TiO2-16	16	10	32.0

En la figura 2 se muestran las microscopias de la muestra preparada de TiO2 en la cual se utilizó una relación de agua/alcóxido de 2. Donde se observan estructuras un poco menos compactas que las preparadas con agua/alcóxido = 0.5. La forma de los aglomerados contienen partículas con formas ligeramente redondeadas o esféricas, aunque todavía se observan algunas estructuras sin una morfología definida (Figura 2f). Las microscopias anteriores nos indican que la mayor presencia de agua durante la síntesis permite la formación de morfologías redondeadas. Entre los espacios dejados entre aglomerados se forman aparentemente macroporos (Figura 2e).

En la figura 3 se muestran las microscopias de la muestra preparada de TiO2 en la cual se utilizó una relación de agua/alcóxido de 8. Donde se observan que los aglomerados son estructuras casi esféricas (Figura 3a), con semejanza a racimos. Lo anterior indica que el exceso de agua de síntesis en este caso, lleva a la formación de estructuras esféricas, lo anterior se pude deber a que durante la síntesis, el agua reaccionante es introducida en forma de gotas las cuales tienden a tener formas cercanas a una esfera. También se explica, entendiendo que las reacciones de hidrólisis durante las síntesis son muy rápidas, por lo que se forman estructuras hidratadas en el mismo instante en que entra en contacto la gota de agua con la solución que contiene el alcóxido. En este caso se observan poros que se encuentran en el rango de los mesoporos (Figura 3 b), resultantes de los espacios entre partículas esféricas formadas. En este caso las partículas no están tan ordenadas en forma tan compacta como las muestras preparadas con poca agua (agua/alcóxido = 0.5).

En la figura 4 se muestran las microscopias de la muestra preparada de TiO2 en la cual se utilizó una relación de agua/alcóxido de 16. En esta muestra se observa la formación evidente de mesoporos de tamaño muy uniforme, que podrían originarse de la salida de agua en exceso de las estructuras, al momento de realizarse la calcinación y secado. Se forman partículas ligeramente esféricas que forman los aglomerados (Figura 4a). En esta muestra se observan aglomerados esféricos más grandes que en los demás casos. La muestra preparada de TiO2 en la cual se utilizó una relación de agua/alcóxido de 16 es diferente a la muestra en la que se utilizó una relación de agua/alcóxido de 0.5. En el material en el que se utilizó una relación de 16 muestra porosidad y sus aglomerados son esféricos y no compactos. Las diferencias entre estas dos muestras indican el gran efecto que tiene el agua de síntesis en la morfología de los materiales (sintetizado a base de TiO2). También, se observa que a altos contenidos de agua usados durante la síntesis, las partículas unidas en los aglomerados son más

susceptibles a ser disgregados (Figura 3f y 4f), pues se observan partículas pequeñas separadas. Por lo que la fuerza de unión entre partículas es menor en estos casos.

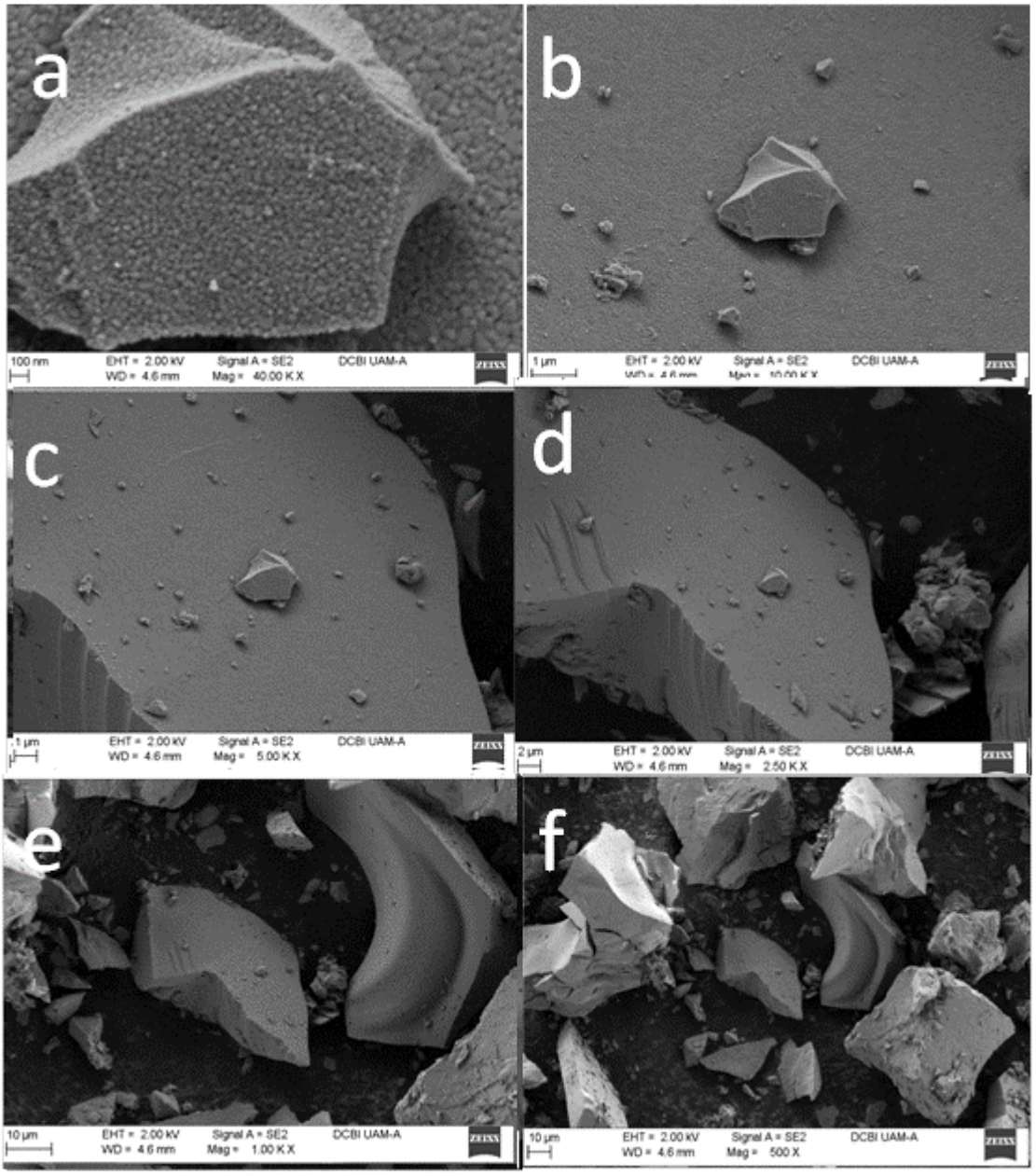


Figura 1 *Microscopía del TiO2 sintetizada con una relación agua/alcóxido= 0.5*

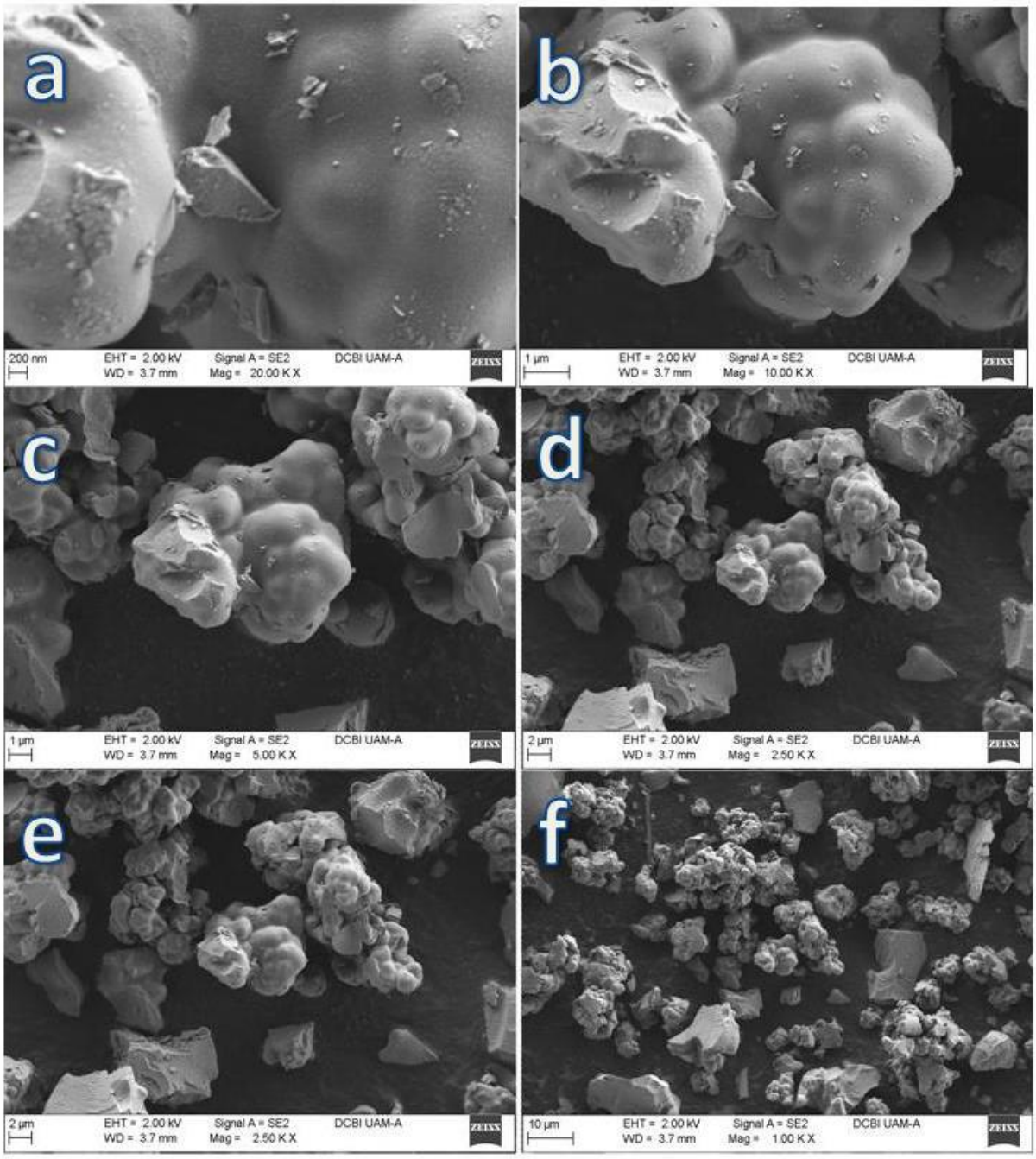


Figura 2 *Microscopía del TiO2 sintetizada con una relación agua/alcóxido= 2*

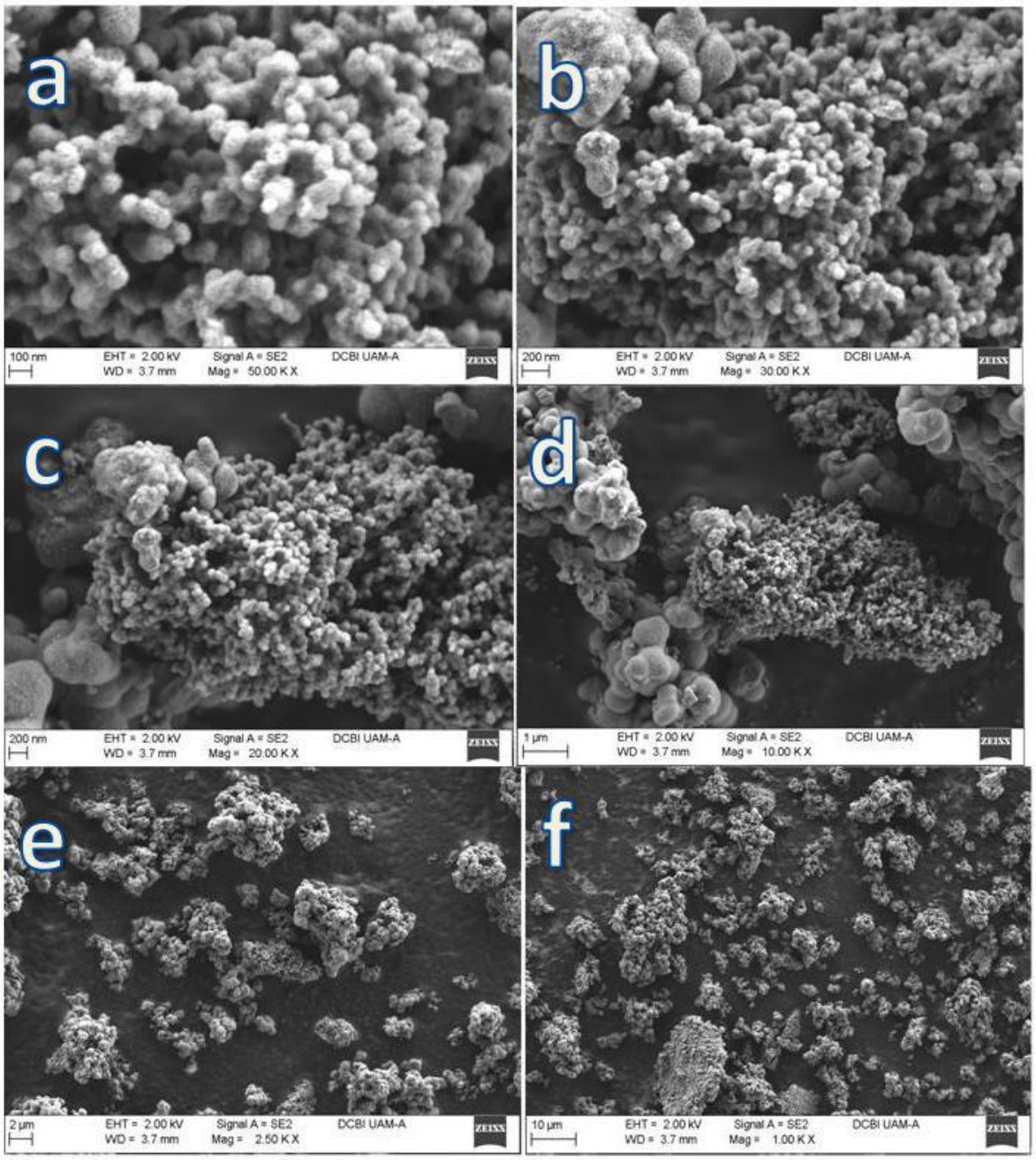


Figura 3 *Microscopía del TiO2 sintetizada con una relación agua/alcóxido= 8*

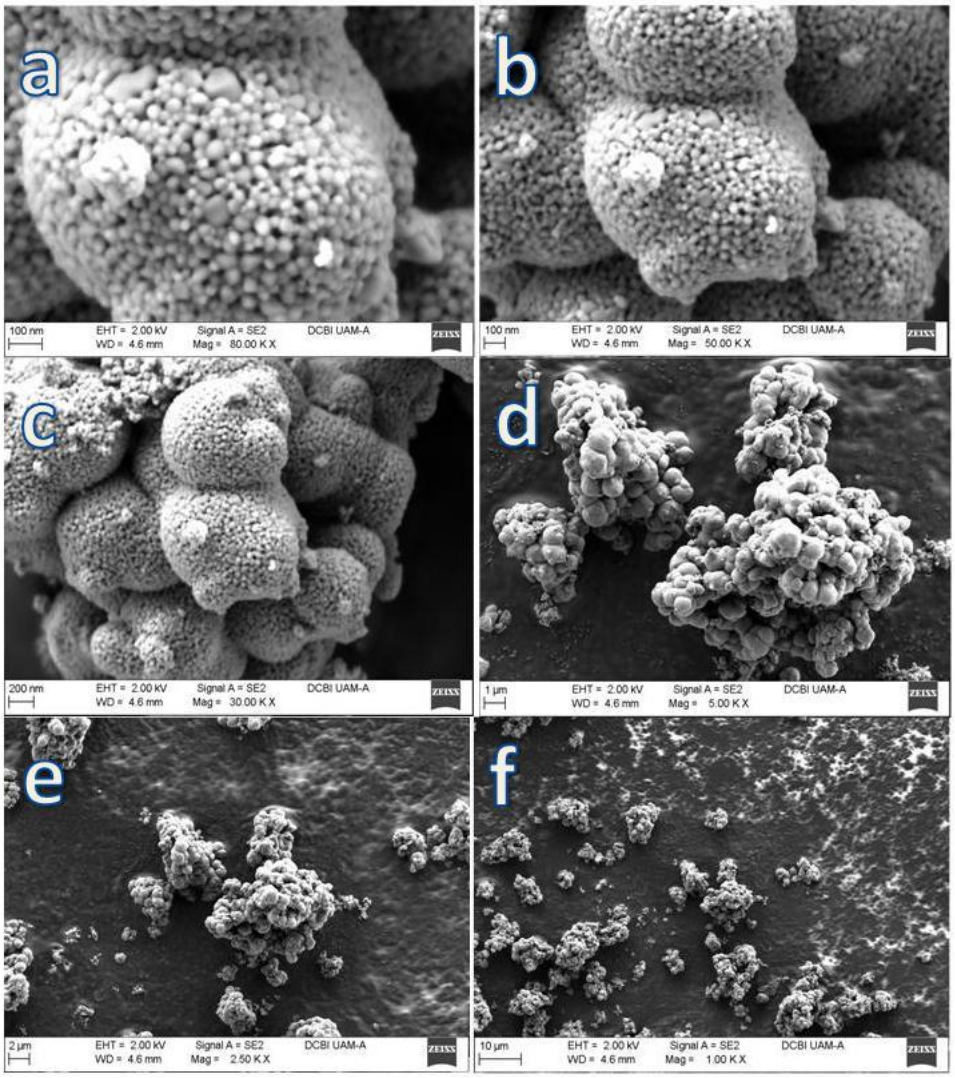


Figura 4 *Microscopía del TiO2 sintetizada con una relación agua/alcóxido= 16*

CONCLUSIONES

Al variar la cantidad de agua durante la síntesis de TiO2 en el método sol-gel, se modificaron las características morfológicas del TiO2. Se altera la porosidad y la morfología, así como el tamaño de las partículas y de los aglomerados. Se obtuvieron estructuras muy compactas (TiO2-0.5) y estructuras muy porosas (TiO2-16). El tamaño de los aglomerados en general fue mayores con poca cantidad de agua durante las síntesis (TiO2-0.5). La forma de los aglomerados en forma esférica está relacionados con la presencia de agua durante las síntesis. En las estructuras con mayor cantidad de agua se observa una tendencia a tener aglomerados susceptibles a ser disgregados. El espacio entre partículas forma mesoporos, pero el espacio entre aglomerados forma macroporos. La porosidad y la formación de espacios entre aglomerados forman áreas específicas más grandes en los materiales sintetizados con mayor cantidad de agua.

REFERENCIAS

Brinker C. J., Scherer G. W. (1990). Sol-gel Science: The Physisic and Chemistry of Sol-gel processing. *Academic Press, Inc*, pp. 10-100.

Ding X. Z.; Qi Z. Z., He Y. Z. (1995). Effect of hydrolysis water on the preparation of nano-crystalline titania powders via a sol-gel process. Journal of Materials Science Letters, 14: 21-22.

GUPTA Shipra Mital & TRIPATHI Manoj. (2011). a review of TiO2 nanoparticles, *Chinese Sci Bull June* Vol.56 No.16.

Josué Clavijo. (Junio de 2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), *Revista Elementos* - Número 3 -.

May-Lozano M., Ramos-Reyes G.M., López-Medina R., Martínez-Delgadillo S. A., Flores-Moreno J., and Hernández-Pérez I. (2014). Effect of the Amount of Water in the Synthesis of B-TiO2:Orange II *Photodegradation, International Journal of Photochemistry* Volume 2014, Article ID 721216, 8 pages.

Mendoza-Anaya D., Salas P., Angeles-Chávez C., Pérez-Hernández R. y Castaño V. M. (JUNIO 2004). Caracterización microestructural y morfología de TiO2 para aplicaciones termoluminiscentes, *Revista Mexicana de Física* 50 Suplemento 1, 12–16.

Vijayalakshmi R. and Rajendran V. (2012), Synthesis and characterization of nano-TiO2 via different methods, *Arch. Appl. Sci. Res*., 4:1183-1190.

Efecto del método de síntesis sobre la morfología y estructura cristalina de la TiO_2 impurificada con Ce y Nd

Gálvez González Héctor Miguel[1], Martínez Jiménez Anatolio[1], Palacios Grijalva Laura Nadxieli[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

[2]Instituto Tecnológico de Tlalnepantla, Av. Instituto Tecnológico S/N
La Comunidad Estado de México, CP 54070.

amartinez@azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 30 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizó TiO2 impurificada con Cerio y Neodimio a través del método sol-gel y se le aplicó un tratamiento vía microondas, se estudió el efecto de las condiciones de síntesis sobre la estructura cristalina y la morfología. La primera se analizó a través de difracción de rayos X (DRX) y la última a través de microscopía de fuerza atómica en el modo de contacto intermitente (AFM-Tapping).

Palabras clave: TiO2, sol-gel, síntesis vía microondas, DRX, MFA, tierras raras.

ABSTRACT

TiO2 co-doped with cerium and neodymium was synthetized through the sol-gel method and microwave treatment was applied, the effect of synthesis conditions on the crystal structure and morphology was studied. The first one was analyzed through X-ray diffraction (XRD) and the last one through atomic force microscopy using intermittent contact mode (AFM-Tapping).

Key words: TiO2, sol-gel, microwave synthesis, XRD, AFM, rare earths.

INTRODUCCIÓN

La mayoría de las industrias textiles, generan contaminantes y desechos como resultado de sus operaciones de transformación. Los desechos industriales no controlados han destruido gran parte de la vida marina, afectando la productividad agrícola y creando repercusiones desfavorables en la salud pública y espacios de recreación (Rahman, 2013). Esto ha llevado a que la preocupación por el ambiente obligue a iniciar programas para reducir la contaminación a través del control y tratamientos de sus residuos.

Dentro de los materiales considerados aptos para este tipo de procesos se encuentran, ZnO, CdS, CdSe, Fe_2O_3, ZnS, y TiO2, etc. Estos se pueden conseguir de manera económica, e incluso muchos de ellos están presentes en la naturaleza, participando en procesos químicos ambientales. El TiO2 se presenta en tres tipos de fases cristalinas: Anatasa, Rutilo y Brookita, las cuales poseen brechas de energía ligeramente diferentes. La estructura Rutilo tiene el índice de refracción más alto y es termodinámicamente más estable, según (Harrison et al., 2013). Por otro lado, experimentalmente se ha demostrado que la fase Anatasa muestra una fotoactividad más alta en comparación con el Rutilo y la Brookita. El TiO2 (Anatasa) tiene una amplia brecha de energía (3.2 eV), la cual puede ser activado en el rango UV.

El dopaje del TiO2 con iones de tierras raras constituye una nueva generación de fotocatalizadores que pueden ser activados incluso con radiación solar. El dopaje puede afectar la superficie y las propiedades ópticas de los materiales, en principio son las responsables del aumento de la actividad fotocatalítica (Jian-Wen, et al., 2012), debido a la disminución de su brecha energética. En general los catalizadores de TiO2-Ln presentan un aumento significativo de la actividad bajo condiciones de reacción adecuadas, la superficie de los catalizadores se ve afectada por el pH mejorando la adsorción de los colorantes con carga eléctrica opuesta. En la actualidad se ha modificado el TiO2 con diferentes metales y no metales. No obstante, el TiO2 dopado con metales de transición interna (Tierras Raras) (Noor et al., 2012), se ha observado una mejora de propiedades ópticas (incremento en la absorción de radiación visible), así como una modificación de las propiedades superficiales (de la adsorción de ciertos compuestos). Los catalizadores de TiO2 impurificados pueden disminuir el *band-gap* mejorando la absorción de la radiación en el visible.

Son varios los posibles métodos de síntesis que se pueden emplear para conseguir este tipo de materiales, desde los más clásicos, como la síntesis hidrotermal o la evaporación lenta, hasta los más recientes como la síntesis por microondas o ultrasonido, precisamente mencionaremos el tratamiento térmico convencional a través de radiación de microondas (K. Choi et al, 2008), con el fin de transferir energía en forma de calor tanto por conducción como convección, creando gradientes térmicos, en consecuente el empleo de microondas reduce significativamente el tiempo de procesado respecto a las síntesis convencionales, manteniendo las propiedades e incluso muchas veces mejorándolas, esto se debe a que la energía interactúa con los reactivos involucrados a nivel molecular acelerando sorprendentemente la velocidad de reacción.

Algunos autores aseguran que las reacciones se aceleran entre 10 y 1,000 veces cuando se realizan asistidas por microondas, así mismo estas permiten efectuar un calentamiento selectivo, algo que no es posible en los tratamientos convencionales debido a que el calentamiento se localiza en ciertas regiones dependiendo de las características del material empleado (propiedades dieléctricas, tamaño y estructura molecular) y su habilidad para acoplarse con el campo eléctrico y/o magnético de las microondas, acotando también, los tiempos de cristalización, la direccionalidad hacia alguna de las fases en particular, la variedad de morfologías, tamaños y la fácil evaluación de los parámetros de reacción (Klinowski et al., 2011). Además de las ventajas ya mencionadas sobre el uso de microondas, cabe señalar que resultan ser no dañinas para el medio ambiente evitando el uso de ácidos o bases fuertes y realizar la síntesis en ausencia de cualquier tipo de disolvente.

METODOLOGÍA

La metodología empleada se muestra en la figura 1 diagrama de flujo, para la obtención de materiales nanométricos:

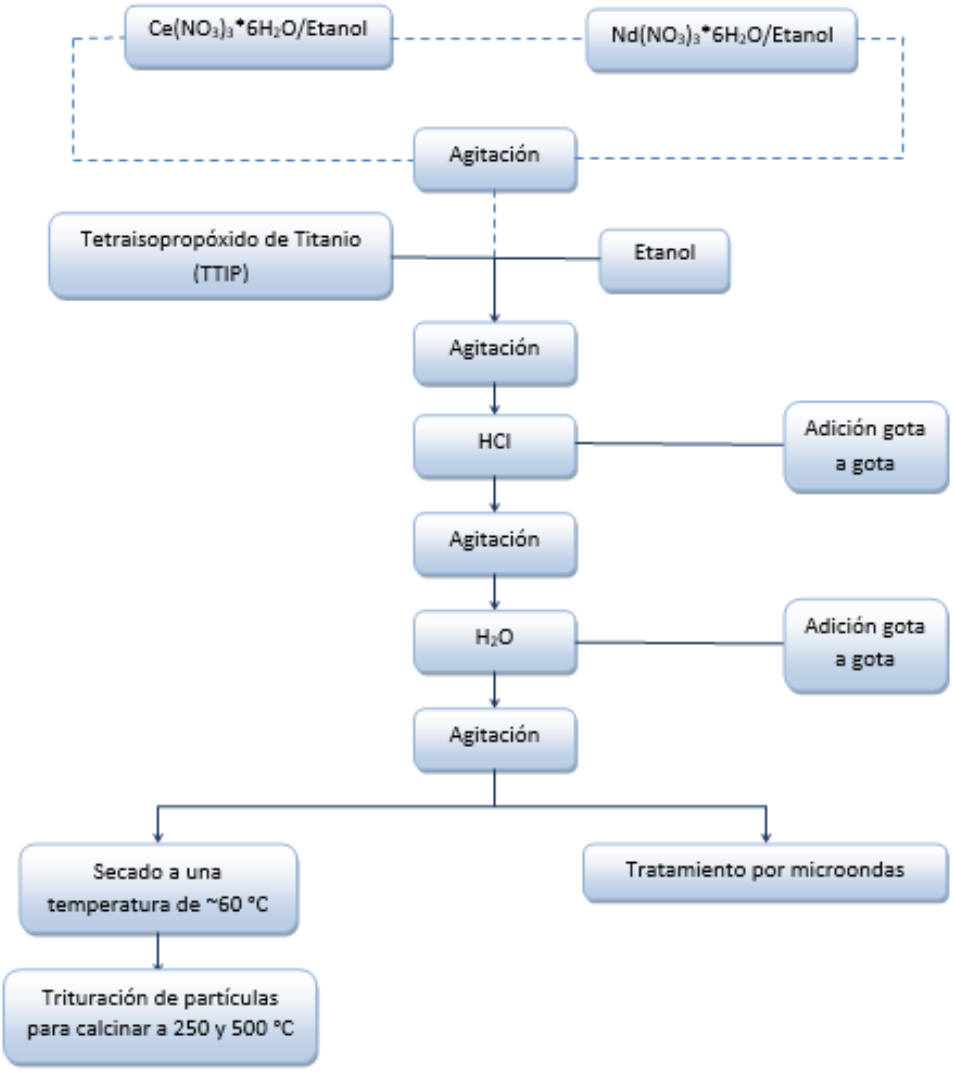


Figura 1 *Síntesis método sol-gel*

Caracterización

A las muestras obtenidas se les realizó un análisis de DRX, para determinar la cristalinidad de los polvos de TiO2, e identificar las fases obtenidas. El pico intenso en un ángulo 2θ de 25.3° en (JCPDS-89-4921), es característico de la fase Anatasa (M.F. Abdel-Messih y col, 2013)**. El** ensanchamiento se relaciona a la baja cristalinidad, y las líneas delgadas a la regularidad del cristal (si su estructura es casi perfecta a lo largo de toda la red). También picos de baja intensidad presentes a 28.8, 30.1 y 30.2° en 2θ (JCPDS-35-0088) corresponden a la fase Brookita de baja temperatura. Adicionalmente, picos de poca intensidad a 27.5 y 54° sugieren que empieza la formación de la fase Rutilo. Los polvos tratados a 100 y 250 W exhiben mayoritariamente la presencia de la fase Anatasa, quien es

termodinámicamente mayor estable para tamaños de cristal pequeños (Liliam Cristina Agudelo Morimitsu, 2014).

La Microscopia de Fuerza Atómica nos permitió realizar barridos sobre cristales de TiO2 dopados con tierras raras de Ce y Nd (Slawomir et al., 2015). Sus posibilidades únicas de esta técnica han sido ampliamente reconocidas en la industria de los semiconductores y del almacenamiento electrónico. Recientemente las capacidades del AFM en el campo de materiales, han hecho que la misma se revele como una técnica complementaria de otras de microscopía y difractométricas en cuanto a la morfológica y nanoestructura (Yasushi, 2015).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presentan y se discuten los resultados obtenidos luego de la síntesis por sol-gel y microondas, tanto de TiO2 puro como dopado con Ce y Nd. Para llevar a cabo este tipo de síntesis se empleó un equipo de microondas CEM, modelo Discover, las reacciones se llevaron a cabo en viales de vidrio pyrex de 5 ml aproximadamente, especiales para microondas, se usaron condiciones de reacción suaves, potencia de 100 y 250W, empleando 5 minutos de irradiación. Cabe destacar que para este tipo de síntesis no se requirió ningún tipo de purificación previa.

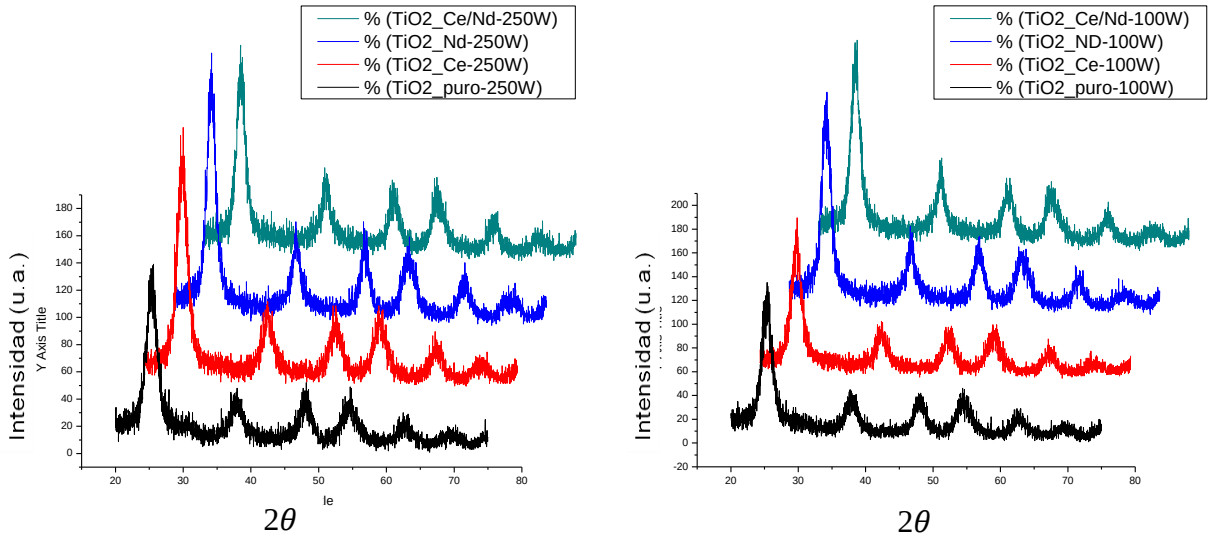


Figura 1. *Difractogramas de TiO2 dopado con Ce y Nd a potencias de 100 y 250 W*

Con base en los resultados obtenidos se puede establecer que el uso de la microondas resultó ser una alternativa viable para la obtención de los polvos, en los tratamientos por microondas (100 y 250 W), se nota que la estructura pudiera ser Anatasa por el pico a 25° del ángulo 2θ, y es representativo a esta fase, aunque no bien definida, pero a diferencia de los métodos tradicionales, este tratamiento nos genera un ahorro excesivo en tiempo de elaboración y con resultados muy importantes.

La incorporación de Ce y Nd al TiO2, modificó estructuralmente su cristalinidad pues las líneas que presentaron son más gruesas y anchas, provocando imperfecciones a lo largo de toda su red y permaneciendo casi en todas el pico característico a 25° del ángulo 2θ, el cual pertenece a la fase anatasa, y como no es muy pronunciado, se puede tener una mezcla de fases.

Posteriormente, se aplicó un análisis de Microscopia de Fuerza Atómica (MFA), para tener un conocimiento de su morfología. A pesar de que se presentan ciertas irregularidades, en cuanto al tamaño de partícula, precisamente el uso de microondas, es evitar el uso de la calcinación a diferentes temperaturas, para el ahorro del consumo energético y disminución de tiempo sobre el tratamiento de síntesis, permitiendo una preparación más sencilla y eficiente de los materiales, de acuerdo a la figura 2, existen tamaños de partícula grandes y pequeños en regiones específicas. La Microscopia de Fuerza Atómica, permitió de cierta manera registrar un estimado del tamaño de partícula mediante cortes realizados hacia el barrido a lo largo de sus regiones diferentes, las cuales se tomó el promedio que se presentan en la *tabla 1*, esto también puede ser a causa de la cantidad de metal que se adicionó al TiO2.

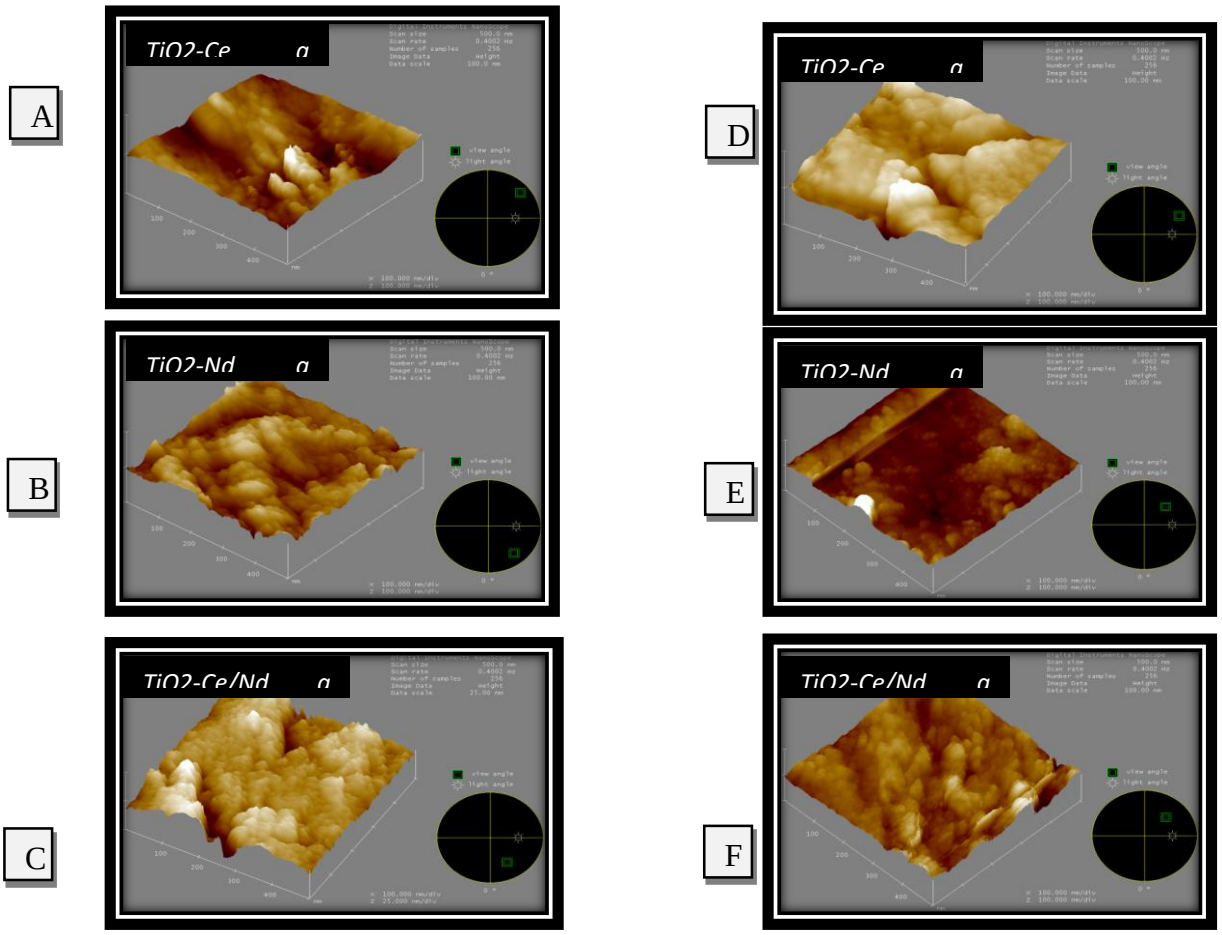


Figura 2. *Micrografías de TiO2 dopado con Ce y Nd a potencias de 100 y 250 W*

En la figura 2, se muestran las micrografías de AFM de los materiales de TiO2 con Ce y Nd (A-F) y potencias de 100 y 250 W. Se alcanza a observar que a 100 W aún no se tienen granos uniformes a lo largo de sus superficies, únicamente en regiones específicas y aunque a 250 W existe una mayor uniformidad de ellos, no es posible asegurar una fase estructuralmente de acuerdo con los análisis de DRX, pero es claro que si se está modificando su estructura conforme se incrementa la potencia, este tipo de tratamiento es viable como sustitución de métodos tradicionales como el tratamiento térmico,

donde, se requiere de una alta inversión de tiempo. El tratamiento por microondas permite un mejor efecto en cuanto los sitios de nucleación, creando gradientes térmicos de manera puntual, también favorecen el crecimiento de los cristales para después pasar por la etapa de añejamiento en menor tiempo.

Tabla 1 *Tamaños de partícula promedio de TiO2 dopado con Ce y Nd a potencias de 100 y 250 W con AFM*

MUESTRA 100 w	TAMAÑO de PARTÍCULA (nm)
TiO2-pura	19.52
TiO2-Ce	19.53
TiO2-Nd	17.78
TiO2-Ce/Nd	27.34

MUESTRA 250 w	TAMAÑO de PARTÍCULA (nm)
TiO2-pura	28.29
TiO2-Ce	17.57
TiO2-Nd	13.67
TiO2-Ce/Nd	19.53

CONCLUSIONES

Se realizaron síntesis de TiO2 dopado con Tierras Raras (Ce y Nd). El método que se empleo fue el de sol-gel modificado con un tratamiento vía microondas a diferentes potencias durante 5 min de radiación. A 500 °C la fase anatasa prevalece, pero el hecho de utilizar microondas en vez de la calcinación, implicó mejoras en la estructura cristalina del TiO2, debido a la aceleración para la formación de los sitios de nucleación, llevándolos hasta obtener tamaños de partícula de mayor tamaño y en menor tiempo.

El efecto de los iones de tierras raras se siguió a través de los cambios en el pico a 25° del ángulo 2θ, observados con DRX, donde se tuvo una menor intensidad a medida que se le adicionaban los dopantes, provocando imperfecciones dentro de su estructura cristalina.

Los resultados de AFM mostraron que los tamaños de partícula no son homogéneos a lo largo de su superficie, únicamente en regiones específicas, el tratamiento por microondas mejora la síntesis en sus núcleos, se tiene un crecimiento de cristalografía considerable y de tamaños grandes, debido al campo magnético que se genera en el interior del equipo, permitiendo que se tuvieran mayores concentraciones de temperatura en tiempos muy cortos.

REFERENCIAS

Harrison S. Kibombo y col, A. S.-M. (2013). Effectively dispersed europium oxide dopants in TiO2 aerogel supports for anhanced photocatalytic pollutant degradation. Journal of Photochemistry and Photobiology, 49-58.

Jian-Wen Shi y col, H.-J. C.-L. (2012). Facile one-pot synthesis of Eu, N-codoped mesoporous titania microspheres with yolk-shell structure and high visible-light induced photocatalytic performance. Applied Catalysis A:, 86-92.

K. Choi y col, G. T. (2008). Microwave assisted synthesis of silicate-power delivery and energy consumption. Green Chem, 1313-1317.

Klinowski y col, J. A. (2011). Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks. Dalton Trans, 321-330.

Liliam Cristina Agudelo Morimitsu, D. E. (2014). TiO2 thin films production by Cathodic Arc technique. Scientia et Technica Año XIX, Universidad Tecnológica de Pereira, 0122-1701.

M.F. Abdel-Messih y col, ,. M.-S. (2013). Photocatalytic decolorization of Rhodamine B dye using novel SnO2–TiO2 nano mixed oxides prepared by sol–gel method. Journal of Photochemistry and Photobiology A:, 1-8.

Noor Aman y col, P. S. (2012). Synthesis and photocatalytic activity of mesoporous cerium light sensitive photocatalyst. Materials Research Bulletin, 179-183.

Rahman, Q. I. (2013). Effective photocatalytic degradation of rhodamine-B dye by ZnO. Materials letters, 170-174.

Slawomir Pawlowski y col, G. D. (2015). Application of the method of synchronous detection for higher-harmonics imaging in tapping-mode Atomic Force Microscopy. Sensors and Actuators a 228, 1255-12.

Turney, T. W. (1993). España Patente nº 0 532 613.

Xiukai Li y col, Y. Z. (2013). Efficient photocatalytic degradation of rhodamine B over CdS sensitized, SiO2–HNb3O8 under visible light. Journal of colloid and interface science, 226-232.

Yasushi Hamamoto, K. T. (2015). Photothermal spectroscopy by atomic force microscopy on Cu(In,Ga) Se2 solar cell materials. Solar Energy Materials & Solar Cells, 32–38.

Yingjie Hua y col, C. W. (2012). Visible photocatalytic degradation of Rhodamine B using Fe(III)-substituted phosphotungstic heteropolyanion. Journal of molecular catalysis A:, 8-14.

NANOQUÍMICA

Interesantes imágenes de fosfato de cobre obtenidas en un microscopio electrónico de barrido

Fernández Sánchez Lilia[1], Gutiérrez Arzaluz Mirella[1], Soto Téllez María de la Luz[2], Hernández Martínez Leonardo[2], Pereyra Ramos Carlos[2], Estrada Guerrero José María Daniel[2]

[1]Área de Química Aplicada

[2]Departamento de Ciencias Básicas

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

lfs@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 27 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Actualmente la tecnología avanza muy rápido y conocer como son los objetos pequeños y muy pequeños ya no es complicado. Se cuenta con herramientas como los últimos microscopios electrónicos de barrido para poder observarlos a detalle, la estructura cristalina puede elucidarse a través de la difracción de rayos X. El material cristalino de fosfato de Cobre tri-hidratado caracterizado por difracción de rayos X de polvos (DRX-P) es afectado por el medio ambiente (su entorno) perdiendo su cristalinidad (pasando a la fase amorfa), las micrografías de barrido en esta transición muestran formas caprichosas de nanoflores o nanolechugas rizadas formadas de nanolaminas dispuestas en forma radial. El tamaño de las partículas es aproximadamente de 80 a 90 nm. Este estudio demuestra que una síntesis tradicional de obtención de fosfato (II) de Cobre trihidratado a partir de soluciones de sulfato de Cobre y fosfato de sodio es un método adecuado para la preparación de nanopartículas con interesantes morfologías.

Palabras clave: nanopartículas, nanoflores, rayos-X, fosfato (II) de Cobre tri-hidratado.

ABSTRACT

Nowadays, the technology progresses quickly, and to know how small and very small objects are, is no longer complicated. There are tools such as the modern scanning electron microscopes to watch them in detail; crystal structure can be seen through X-ray diffraction. The tri-hydrated copper phosphate crystalline material characterized by X-ray powder diffraction (XRD-P) is affected by the environment (its surroundings) losing its crystallinity (passing to the amorphous phase). The scanning electron microscopy photographs show capricious forms of nanoflowers or nanolettuces formed from nanolayers placed radially. The particles size is approximately 80 to 90 nm. This study shows that to obtain phosphates by traditional synthesis of tri-hydrated copper from copper(II) sulfate and sodium phosphate is an adequate method for the nanoparticles preparation with interesting morphologies.

Key words: nanoparticles, nanoflowers, X-ray, copper (II) phosphate tri-hydrate.

INTRODUCCIÓN

Nanopartículas se han sintetizado por diferentes técnicas: molienda de los reactivos (Aghjani *et al.*, 2010), deposición en fase vapor (Li et *a*l., 2012), crecimiento epitaxial por haces moleculares MBE, cristalización en gel de sílice (López-Acevedo y Fernández-Trejo, 2010), método sol-gel o co-precipitación (Arsalan et al., 2013), reacción química para formar un sol (Turkevich et al., 1951**;** Kimling, 2006) **y** la síntesis de nanopartículas (NPs) utilizando microorganismos o extractos de plantas llamada biosíntesis (Prabha *et al.*, 2010).

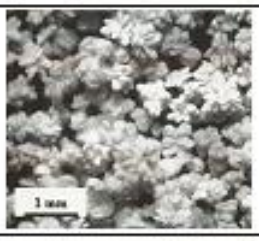
Algunas de las síntesis de las NPs anteriores han sido trabajadas en condiciones especiales como: A) el control de la molienda, B) la regulación de la difusión en la fase vapor y la presión, C) el cambio ordenado del pH en gel de sílice, D) el mantenimiento constante del pH y la agitación en el sol, y E) el mantenimiento adecuado del pH en la biosíntesis para obtener nanoformas sorprendentes: nanoflores, nanotubos, nanoláminas, microesferulitos, nanoarrecifes, etc. (Tabla 1).

Tabla 1. *Formas caprichosas de las nanopartículas*

Fórmula	Imagen	Morfología de las NPs	Parámetro(s) de control
$Cu_3(PO_4)_2\ 3H_2O$		Nanoflores	Mezclado suave
		Nanopartículas	Molienda
GeS		Nanoláminas formando una flor	Difusión de gases y presión
$Cu_2Cl(OH)_3$		Microesferulito formado por cristales de forma poliédrica	pH
			

Continúa Tabla 1

Tabla 1. *Formas caprichosa de las nanopartículas (continuación)*

Fórmula	Imagen	Morfología de las NPs	Parámetro(s) de control
$Cu_2PO_4(OH)_2$		Microesferulitos integrados por placas cuadrangulares dispuestas radialmente	pH
		Detalle de microesferulitos integrados por placas cuadrangulares dispuestas radialmente	
α-$Cu_2P_2O_7$		Microesferulitos de morfología radial	
$Cu_2PO_4(OH)_2$		Agregado framboidal	
α-$Cu_2P_2O_7$		Microesferulitos	
$Cu_2PO_4(OH)_2$		Agregado framboidal	

La estructura cristalina de fosfatos de metales de transición o alcalinos muestran estructuras ortorrómbicas o triclínicas (Figura 1).

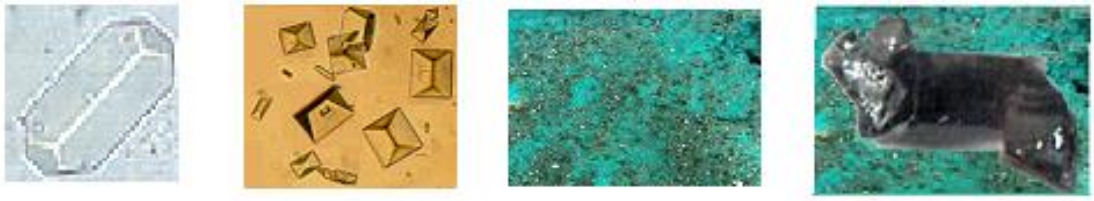


***Figura 1**. Cristales de fosfato triple ortorrómbico y en verde Libethenite $Cu(II)_2PO_4OH$*

Este trabajo muestra una técnica de precipitación rápida y simple entre una solución de sulfato de Cobre y otra de fosfato de sodio para formar un precipitado cristalino azul de $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$.

$$CuSO_4\ (ac) + Na_3PO_4\ (ac) \rightarrow Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3\ H_2O + Na_2SO_4\ (ac)$$

El nanomaterial $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ fue caracterizado anteriormente por espectroscopía de infrarrojo IR, análisis termogravimétrico TGA y diferencial DTA (Fernández *et al.*, 2014). En este trabajo se muestra el espectro de difracción de rayos X de polvos y la micrografía electrónica de barrido.

METODOLOGÍA

El fosfato de Cobre se obtuvo de la reacción en solución acuosa entre sulfato de Cobre y fosfato de sodio. Se secó el producto precipitado de color azul, se obtuvo un espectro IR y un análisis termogravimétrico (Fernández *et al.*, 2014). El equipo usado en la espectroscopía IR fue un Espectrómetro Alpha FT-IR. El análisis termogravimétrico fue realizado en el laboratorio de materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco con un equipo TGA con detector DTG60. Las fotomicrografías se adquirieron con la técnica de microscopía electrónica de barrido en el Microscopio Electrónico de Barrido XL30 ESEM (PHILIPS).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo la micrografía de una muestra de $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ con análisis elemental Figura 2 y 3.

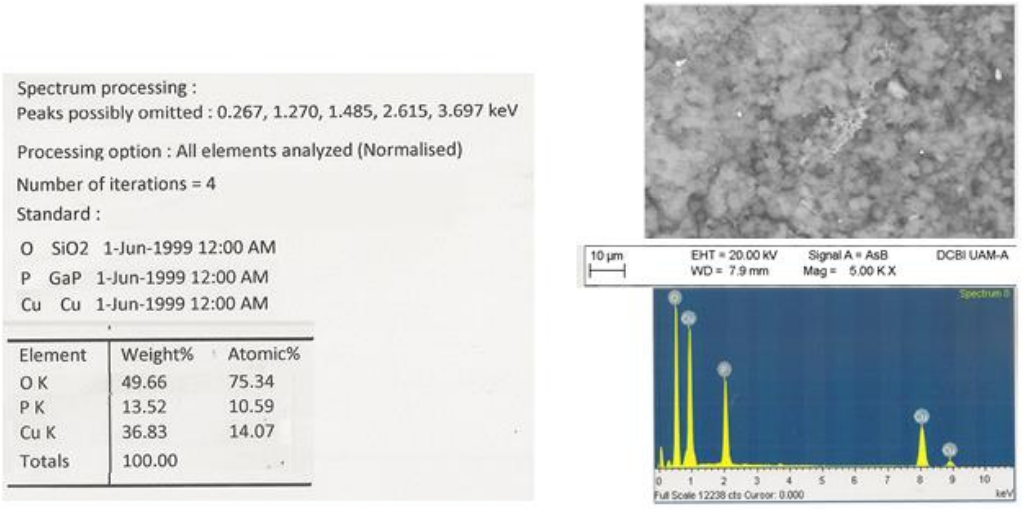


***Figura 2**. Espectro procesado de una micrografía de fosfato de Cobre tri-hidratado.*

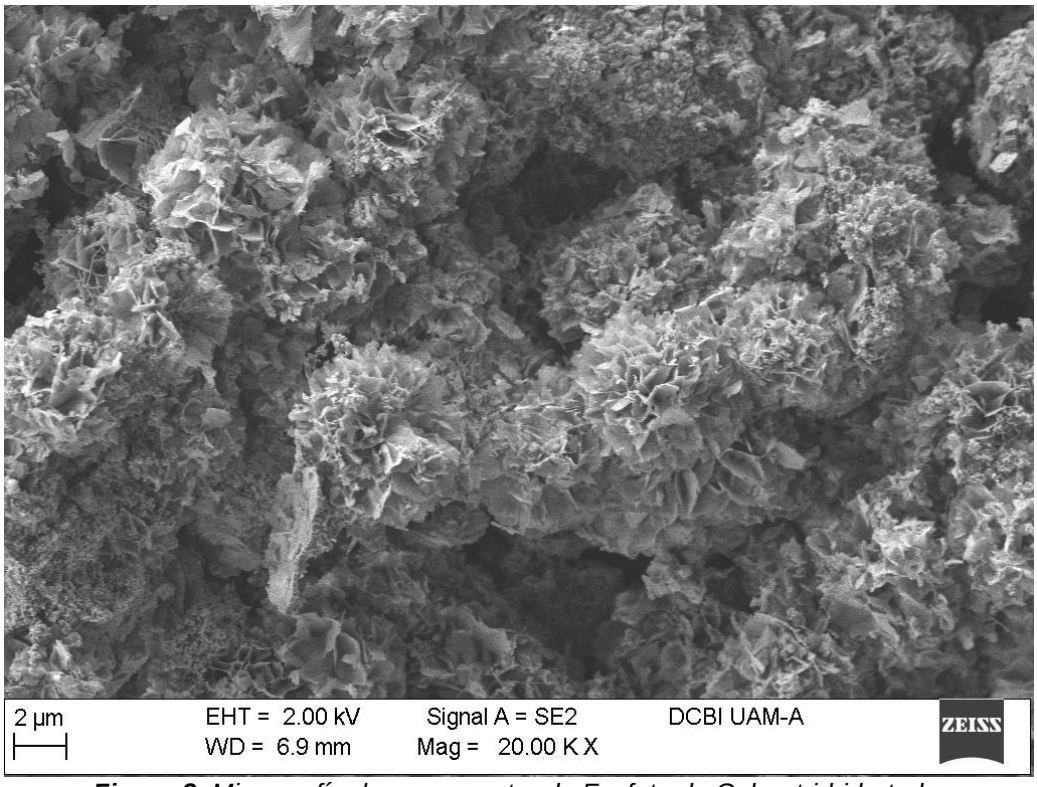


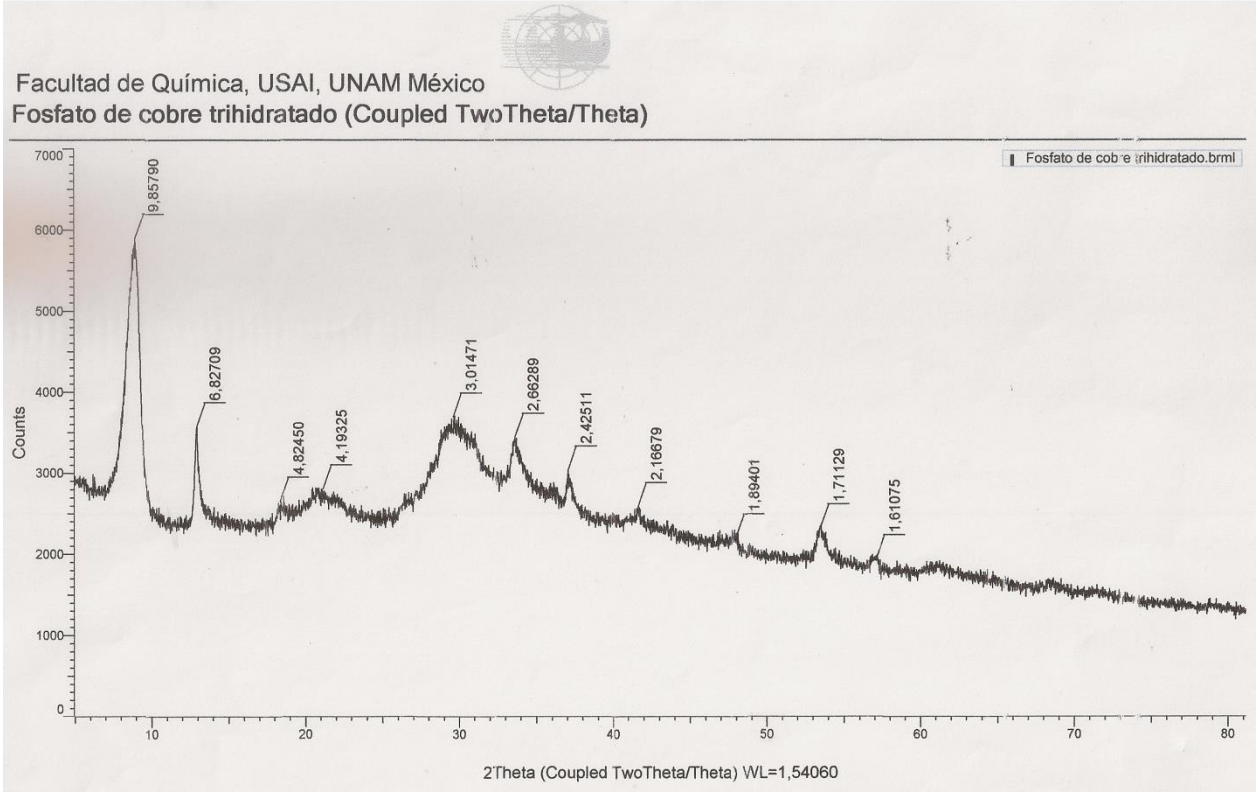
***Figura 3**. Micrografía de una muestra de Fosfato de Cobre tri-hidratado.*

De la Figura 3 se pueden observar regiones con imágenes que representan caprichosas nanoflores (claveles y campanitas), nanolechugas o un arrecife y la cara de un perro Figura 4.



***Figura 4**. Imágenes de flores, lechuga y arrecife que pueden imaginarse en la micrografía de la Figura 3*

En la figura 5 se muestra el difractograma de rayos X de polvos que muestran la estructura cristalina del fosfato de Cobre(II) tri-hidratado.



El análisis elemental que se muestra en la Figura 2 corresponde al porcentaje en peso y masa del fosfato de Cobre con tres moléculas de agua. La micrografía de la figura 3 muestra microláminas dispuestas en forma radial formando caprichosas imágenes de flores, lechugas rizadas o dan idea de un arrecife de coral en su conjunto. La figura 5 correspondiente al difractograma de rayos X de polvos de una muestra de fosfato de Cobre (II) tri-hidratado confirmando tener una estructura cristalina centrosimétrica correspondiente a un sistema cristalino ortorrómbico. El análisis posterior de un DRX-P de la misma muestra del fosfato de Cobre revelo un compuesto amorfo por lo que se supone que las nanopartículas son afectadas por su entorno ambiental.

CONCLUSIONES

El conocimiento de la estructura morfológica de sustancias químicas ya no es complicado pues se cuenta con equipos de punta que revelan su microestructura: en una imagen bidimensional, su sistema cristalino y la composición química. El método para formar las nanopartículas del fosfato de Cobre fue una reacción de precipitación y las formas obtenidas toman patrones encontrados en la naturaleza.

REFERENCIAS

Aghjani A., Mirzaie P., Morsali A., (2010). Synthesis and characterisation of novel nano-flowers $Cu_3(PO_4)_2.3H_2O$ by solid state reaction at room temperature. *Int. J. of Nanoparticles*, 2010 Vol.3, No.4, pp.326–332.

Arsalan M., Khan M. M. A., Rafiuddin. (2013). a comparative study of theoretical, electrochemical and ionic transport through PVC based $Cu_3(PO_4)_2$ and polystyrene supported $Ni_3(PO_4)_2$ composite ion exchange porous membranes. *Desalination 318*, pp. 97-106.

Fernández S. L., Corral L. E., Hernández M. L., Pereyra R. C., Soto T. M. L. (2014). Estudio espectroscópico y análisis termogravimétrico del fosfato de Cobre. Memorias en extenso: V Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F. Septiembre del 2014. pp. 736-743.

Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. (2011). Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited, J. Phys. Chem., 110, pp. 15700–15707.

Li Ch., Huang L., Snigdha G. P., Yu Y., and Cao L. (2012). Role of Boundary Layer Diffusion in Vapor Deposition Growth of Chalcogenide Nanosheets: The Case of GeS. *ACS Nano*, *6*(10), pp. 8868–8877.

López-Acevedo M. V., Fernández-Trejo L. A. (2010). Cristalización de fosfatos de Cobre en gel de sílice. *Bol. R. Soc. Esp. Hist. Nat. Sec. Geol., 104.* pp. 5-13.

Prabha D. S., Lahtinen M., Sillanpää M. (2010). Green Synthesis and characterization of silver and gold nanoparticles using leaf extract Rosa rugosa. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Enginnering Aspects.* Abril 13, p. 8.

Sierra G. G., Echavarría A., Palacio L. A. (2009). Síntesis de la Libetenita por métodos hidrótermicos. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquía 48*, pp. 9-17.

Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, Discuss. *Faraday. Soc*., 11, pp. 55–75.

Síntesis, aplicación y caracterización de adhesivos híbridos epóxico-sílica

Figueroa Lara José de Jesús*, Torres Rodríguez Miguel
Gutiérrez Arzaluz Mirella, Cortéz Suarez Víctor Jorge

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D. F., México, CP 02200.

*jjfl@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se sintetizaron adhesivos híbridos tipo epóxico con diferente cantidad de nanopartículas de sílica como carga. En una primera etapa, diferentes relaciones de nanopartículas de sílica sintetizadas *in situ* por el método sol-gel, son incorporadas a la red polimérica orgánica formada por el prepolímero diglicidileter de bisfenol a (DGEBA) con el objetivo de formar adhesivo híbridos de clase I y clase II. En la segunda etapa se desarrolló la reacción de curado seleccionando la trietilentetramina (TETA), como agente de curado y la reacción se monitoreó por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier a diferentes concentraciones de agente de curado y a diferentes temperaturas. En la tercera etapa se determinó la resistencia a la tracción del adhesivo por el método estándar de fuerza aparente de cizalla de solapa de probeta metálica unida con adhesivos, de acuerdo a la Norma ASTM D 1OO2; se utilizó la Máquina INSTRON Modelo 1125. Por último se realizó el análisis morfológico del adhesivo mediante el Microscopio Electrónico de Barrido marca Zeiss Modelo Supra 55 VP.

Palabras clave: adhesivos, híbridos, nanopartículas, precursores funcionalizados, sol-gel.

ABSTRACT

Epoxy type hybrid adhesive were synthesized with different amount of silica nanoparticles filler. In the first stage different relations of silica nanoparticles were synthesized *in situ* via sol-gel process, incorporating to the polymeric organic net resin constituted by the diglycidil ether of Bisphenol a (DGEBA) with the objective of forming hybrid adhesive class I and class II. In the second stage the cure reaction was developed, selecting triethylentetramine (TETA) as a cure agent, this reaction was monitored by Fourier Transform infrared Spectra at different cure agent concentrations and different cure reaction temperatures. In the third stage it was determined the resistance to shear strength of the adhesive metallic specimen using the Standard Test Method Apparent Shear Strength Lap Joint adhesively Bonded ASTM D 1002. It was used the INSTRON Machine model 1125, and finally the adhesive morphologic analysis was performed using the Scanning Electron Microscopy model Zeiss Supra 55 VP.

Key words: adhesives, hybrid, nanoparticles, functionalized precursors, sol-gel.

INTRODUCCIÓN

Es bien conocido que los adhesivos epóxicos con base en la diglicidiléter de bisfenol A, que reaccionan con algún agente de curado (aminas, poliamidas, anhídridos, etc.) producen adhesivos con pobres propiedades mecánicas y baja resistencia térmica (May et al., 2010). La incorporación de nanopartículas del tipo sílica le confieren al adhesivo híbrido mejores propiedades mecánicas, químicas y térmicas y más específicamente le aportan propiedades de rigidez y dureza al adhesivo (Johnsen et al., 2007). Trabajos recientes sugieren que el aumento en la fortaleza del adhesivo se debe principalmente a los mecanismos de disipación de energía de fractura que se presenta con las nanopartículas, en este caso la disipación de energía aparece en la región plástica cerca de las nanopartículas creando un espacio entre las nanopartículas y la matriz plástica (Chen et al., 2008). La incorporación de una cantidad determinada de nanopartículas sintetizadas por la técnica sol-gel *in situ* en el adhesivo epóxico mejora las propiedades adhesivas entre el sustrato y el adhesivo epóxico (Vietri et al., 2014).

La polimerización por el proceso del sol-gel del material inorgánico a partir de los precursores alcóxidos metálicos en solventes apropiados y bajas temperaturas, procede de la hidrólisis del precursor seguido del proceso de condensación; las nanopartículas sintetizadas en un medio alcalino se dispersan en el prepolímero epóxico del adhesivo hibrido sin curar denominado diglicidil éter de bisfenol a (DGEBA), las cuales de acuerdo con el precursor utilizado pueden ser funcionalizadas o no funcionalizadas.

La red del adhesivo híbrido que se forma con la resina epóxica y el polímero inorgánico se puede clasificar de manera amplia en adhesivos híbridos clase I y adhesivos híbridos clase II. La clase I son materiales compuestos de una red polimérica inorgánica sin funcionalizar interpenetrada en la red polimérica orgánica, el precursor utilizado para formar el polímero inorgánico es el tetraetil ortosilicato (TEOS). La clase II son materiales compuestos de una red polimérica funcionalizados dentro de la red polimérica orgánica donde el precursor utilizado es el glicidoxipropil trimetoxisilano (GPTMS).

Los adhesivos híbridos clase I y/o clase II pueden reaccionar con varias clases de agentes de curado, entre los que se seleccionó la trietilentetramina (Dang et al., 2013), por lo que la red polimérica híbrida formada presenta diferentes clases de unión entre las redes orgánicas e inorgánicas, las cuales pueden ser de tipo físico como son las fuerzas de van der Waals, puentes de hidrógeno, fuerzas electrostáticas, etc. y/o enlaces químicos del tipo de covalentes e incluso iónicos (Mammeri et al., 2005). Las propiedades finales de los adhesivos híbridos de clase I y clase II se establecen de acuerdo a las condiciones de síntesis de las nanopartículas así como por las condiciones de reacción del grupo epóxico con las aminas proveniente del agente de curado.

En este documento se reporta el estudio por medio de la Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier de la conversión de la reacción que se sucede entre los grupos amino y los grupos epóxicos contenidos en la resina epóxica con nanopartículas dispersas en la matriz polimérica orgánica y posterior análisis de la influencia de la concentración de los grupos funcionales y efecto de la temperatura en la velocidad de reacción. En una segunda etapa se realizan pruebas y análisis de resistencia a la tracción utilizando la Máquina INSTRON Modelo 1125, según la norma ASTM D1002.

En la parte final se realizan estudios y análisis de la morfología del adhesivo híbrido con el Microscopio Electrónico de Barrido, marca Zeiss Modelo Supra 55 VP.

METODOLOGÍA

Se sintetizaron adhesivos híbridos "*in situ*" de clase I y de clase II con el objetivo de que la matriz orgánica tuviera diferentes cargas de nanopartículas de sílica. Se prepararon adhesivos híbridos con un contenido de 04, 08, 12 y 16 phr (partes de nanopartículas de sílica por cien partes de matriz

orgánica). Se utilizó tetraetil ortosilano (TEOS) como precursor para los adhesivos híbridos no funcionalizados y glicidoxipropil trimetoxilsilano (GPTMS) para los adhesivos híbridos funcionalizados. Se seleccionó la reacción del sol-gel para sintetizar adhesivos híbridos no funcionalizados, la síntesis se realizó en un matraz con agitación a una temperatura de 50 °C, de acuerdo con la relación másica que se presenta en la tabla 1.

Tabla 1. *Balance másico de la técnica de Sol-Gel "in situ" con precursor TEOS clase I*

Phr SiO_2	DGEBA gr	TEOSgr	ETANOL grs	AGUA grs
04	4.9957	0.7021	0.5671	0.7020
08	5.328	1.4007	1.1327	1.2040
12	5.0483	2.0503	1.6907	1.7109
16	5.0483	2.7761	2.2875	2.2540

La reacción del sol-gel para sintetizar adhesivos híbridos funcionalizados se realizó en un matraz con agitación a una temperatura de 50 °C, de acuerdo con la relación másica que se presenta en la tabla 2.

Tabla 2. Balance másico de la técnica de Sol-Gel "in situ" con precursor GPTMS clase II

Phr SiO_2	DGEBA gr	GPTMS gr	ETANOL grs	AGUA grs
04	5.0391	0.7854	0.5826	0.5903
08	5.0415	1.5770	1.1382	1.1198
12	4.9728	2.3335	1.7068	1.6643
16	5.1473	3.1671	2.2406	2.2516

La elaboración de nanopartículas de sílica para ambos precursores fue bajo el mismo procedimiento.

- Se pesó aproximadamente cinco gramos de DGEBA en todos los casos.
- Se adicionó la masa correspondiente del precursor de acuerdo a las cantidades descritas
- Se adicionó el solvente, en este caso el alcohol etílico
- Se adicionó el agua de acuerdo al balance másico.
- Se calentaron los reactivos a 50 °C
- Se agregó hidróxido de amonio para obtener un pH de 9.
- La mezcla permaneció 48 a una temperatura de 50 °C.
- Posteriormente se colocaron los adhesivos híbridos sin curar en una parrilla a 100 °C, con el fin de evaporar el solvente y el agua en exceso durante 24 hrs.

El curado de los adhesivos híbridos clase I y Clase II con diferentes cargas de nanopartículas se realizó con el agente de curado trietilentetramina. La relación de agente de curado que se adiciona a la resina epóxica se basa en los equivalentes de los grupos funcionales epóxico y amínico, en este caso es de 14.23 partes de trietilentetramina por cien partes de resina epóxica. El monitoreo de avance de la reacción de curado se realizó por Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier. En este estudio se realizaron dos tipos de procedimientos de monitoreo; el primero consistió en tomar un peso determinado de adhesivo híbrido bien de clase I o clase II y agregar una determinada cantidad de agente de curado a 25 °C, tomar un espectro y analizar el avance de la reacción, una vez concluido

este primer paso, nuevamente agregar una cantidad de agente de curado y tomar un nuevo espectro, el procedimiento se repite hasta lograr un exceso de agente de curado. En el segundo estudio se tomó una cantidad determinada de adhesivo híbrido se agregó el agente de curado y se tomó un espectro del avance de la reacción a cada incremento de temperatura hasta llegar a los 150 ^{o}C.

Se realizaron las pruebas de tensión por cizalladura de acuerdo a la Norma ASTM D1002 y se utilizó probetas del tipo de tira de aluminio de 10.16 cm de largo por 2.54 cm de ancho y traslape de la unión de 1.27 cm de acuerdo a la figura 1, asimismo se utilizó la Máquina INSTRON Modelo 1125 para determinar la resistencia a la tracción.

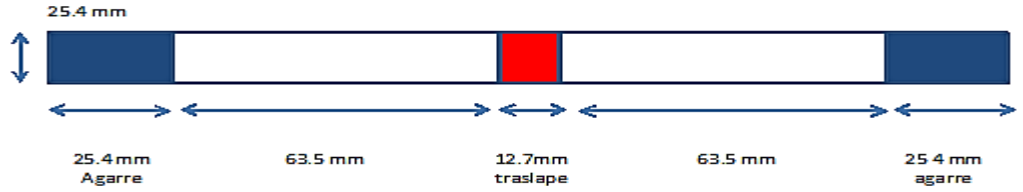


Figura 1.

Probeta de aluminio tipo tira de dimensiones según norma ASTM D1002

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Seguimiento de la reacción de curado

Los resultados del seguimiento de la reacción de curado de los adhesivos Clase II y Clase I se presentan en las figuras 2 y 3, donde se pueden identificar las bandas características del adhesivo, se resalta la presencia de la banda a 915 cm^{-1}, que corresponde al grupo epoxi, que permite seguir el avance de reacción de curado, esta banda disminuye en intensidad, durante el curado de las muestras de adhesivo.
Los resultados del seguimiento del avance del curado de los adhesivos Clase I y Clase II muestran en la figura 2 y figura 3 comportamientos similares para ambos casos. Se señala en la banda 915 la presencia del grupo oxirano, y se observa el avance de la reacción en la medida que decrece la presencia del pico en esta banda.

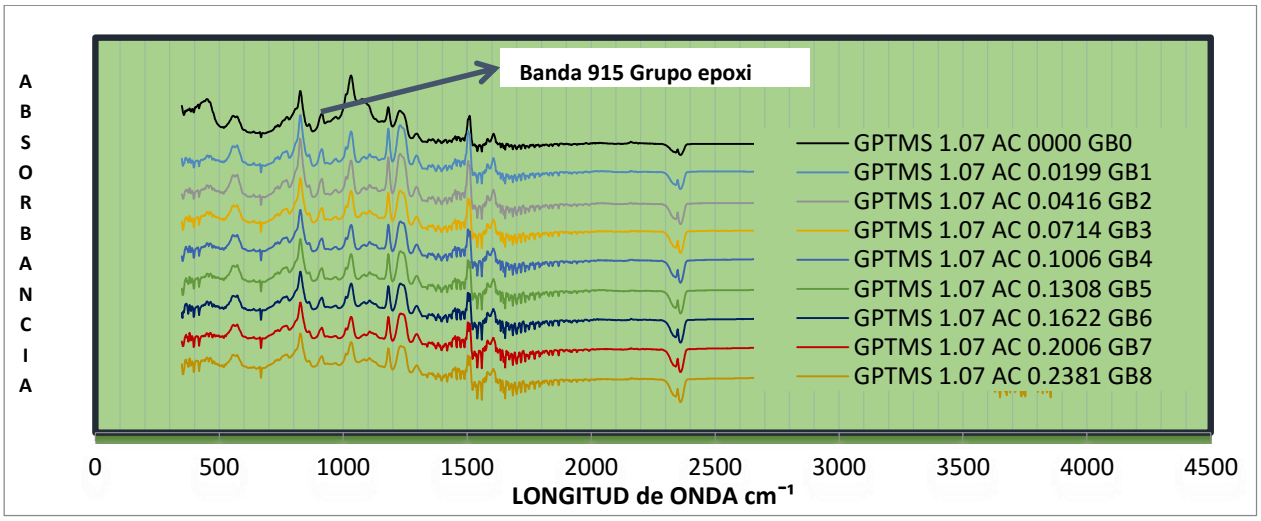


Figura 2. *Espectro de IF del avance de la reacción de curado, para adhesivos híbridos clase II*

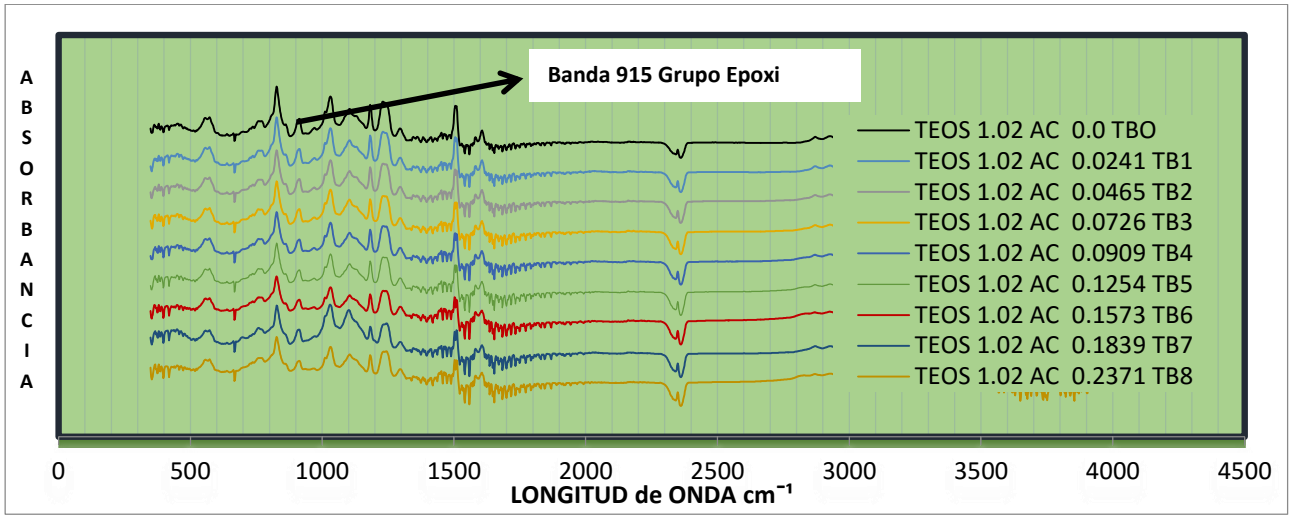


Figura 3. *Espectro de IF del avance de la reacción de curado, para adhesivos híbridos clase I*

El monitoreo del avance de la reacción de curado por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier se realizó tomando una muestra del material híbrido 0.0511 g del tipo PHR 08 GPTMS y se curó con TETA 0.0094 g. Posteriormente se incrementó la temperatura desde 25 ºC a 150 ºC. y se tomaron los espectros del IR cada 10 minutos. Los resultados se muestran en la figura 4.

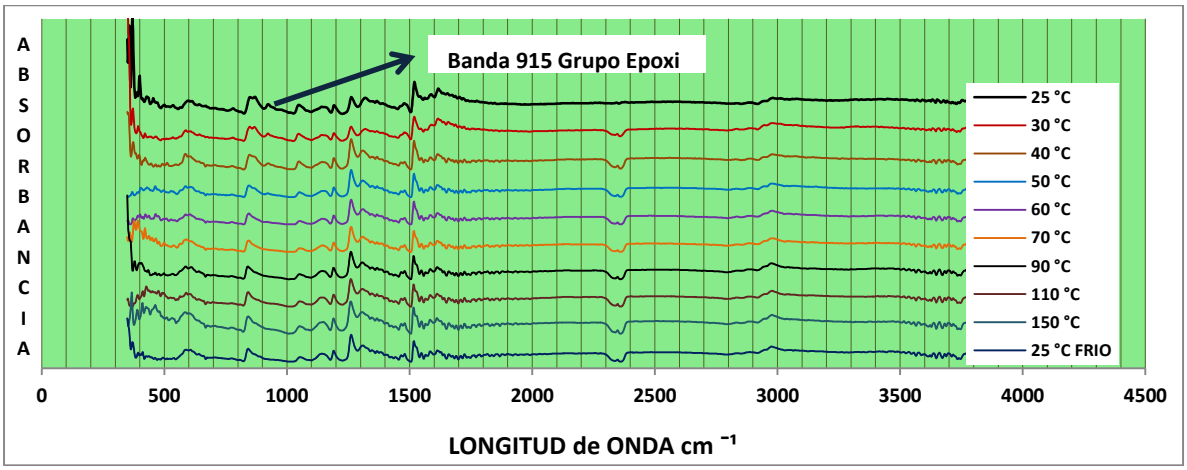


***Figura 4**. Espectros de IF del avance de la reacción de curado, para adhesivos híbridos clase II*

Se puede observar que al incrementar la temperatura de la reacción de curado la banda 915 cm^{-1} correspondiente al grupo epóxico disminuye y desaparece a partir de los 70 ºC, lo que implica que la reacción de curado se llevó a cabo completamente.

Pruebas de adherencia aluminio-aluminio con adhesivos híbridos clase I y clase II

La figura 5 muestra los resultados de la resistencia a la tracción registrada en la Máquina INSTRON Modelo 1125 de la unión del adhesivo híbrido clase II aluminio-aluminio, se observa que la máxima fuerza utilizada es de 1200 newtons correspondiendo al adhesivo híbrido con contenido de sílica de 8 phr por lo que se observa que es la concentración que da máxima resistencia, mientras que la resistencia a la fuerza de tracción mínima corresponde al contenido de sílica 16 phr.

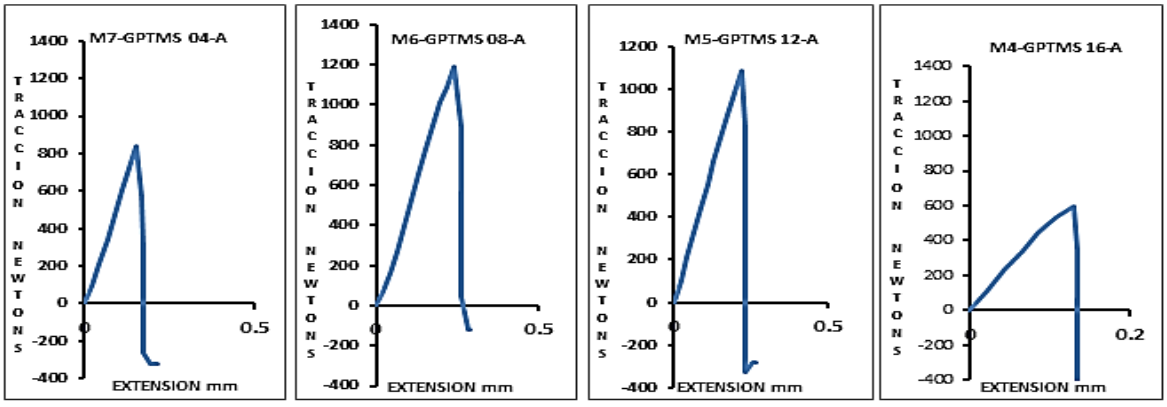


***Figura 5.-** Resistencia a la tracción adhesivo híbrido clase II, con contenido de nanopartículas de sílica 04, 08, 12 y 16 phr*

La figura 6 muestra la resistencia a la tracción registrada en la Máquina INSTRON Modelo 1125 de la unión del adhesivo híbrido clase I aluminio-aluminio, se observa un comportamiento similar al

presentado a los adhesivos híbridos clase II, sin embargo en este adhesivo se registró la mayor resistencia a la tracción con un valor de 1400 Newtons.

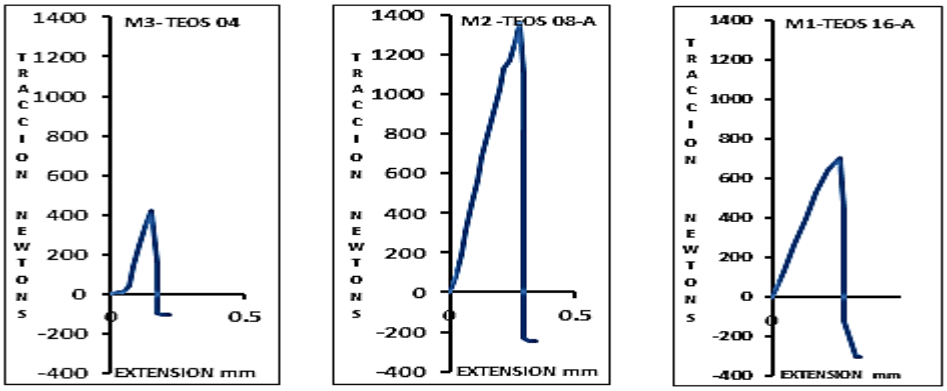


Figura 6. *Resistencia a la tracción adhesivo híbrido clase I, contenido de nanopartículas de sílica 04, 08 y 16 phr*

La figura 7 muestra la resistencia a la tracción registrada en la Máquina INSTRON Modelo 1125 del adhesivo sistema epoxi-trietilentetramina, aluminio-aluminio, es decir de un adhesivo no hibrido que no contiene material inorgánico; se observa una fuerza a la tracción de 1100 Newtons. La cual es inferior a la presentada por los adhesivos híbridos de clase I y clase II en sus puntos máximos, lo que demuestra la importancia de la adición de nanopartículas.

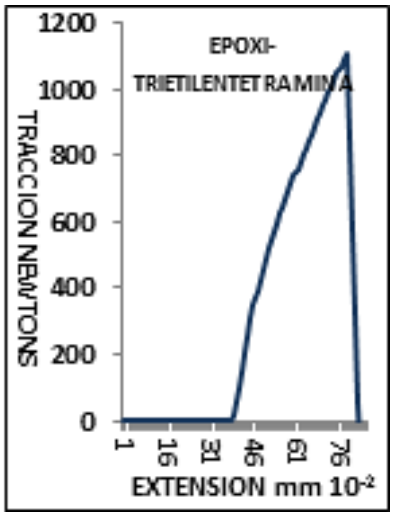


Figura 7. *Resistencia a la tracción de adhesivo epoxi-trietilentetramina sin carga de nanopartículas*

Análisis del adhesivo híbrido por microscopía electrónica de barrido

El estudio se realizó en el Microscopio Electrónico de Barrido marca Zeiss Modelo Supra 55 V; se muestran algunos pasajes del estudio del adhesivo híbrido curado con trietilentetramina.

En la figura 8 se muestra la parte superior del adhesivo híbrido con una magnificación 1000 veces, se observa la dispersión de las partículas (puntos Claros) a través de la matriz de la resina epóxica con tamaño micrométrico. En la figura 9 se exhibe la misma muestra pero con una magnificación de 150,000, donde se aprecia la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, así como la topología de la superficie formada por capas de adhesivo.

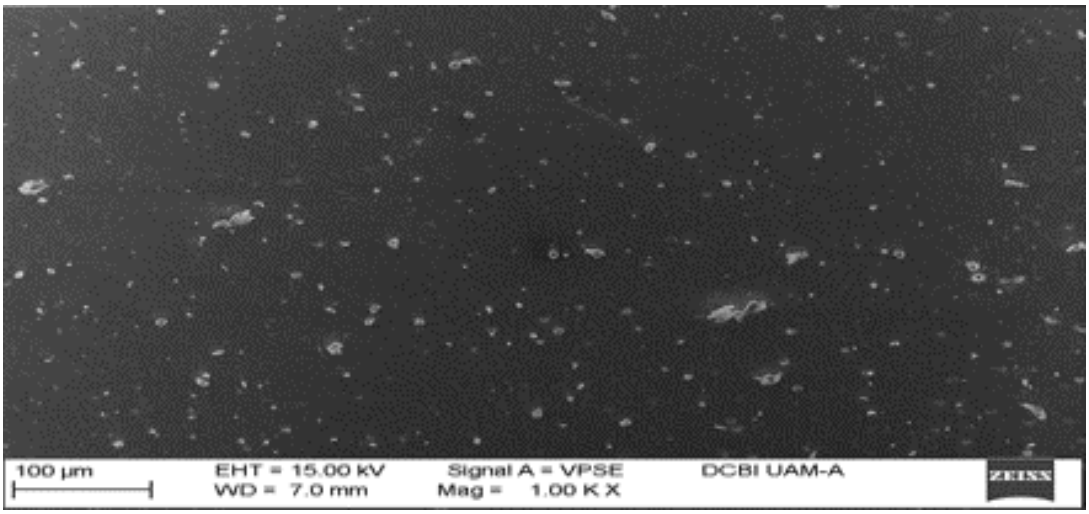


Figura 8. *Sistema epoxi-sílica 12 phr curado trietilentetramina*

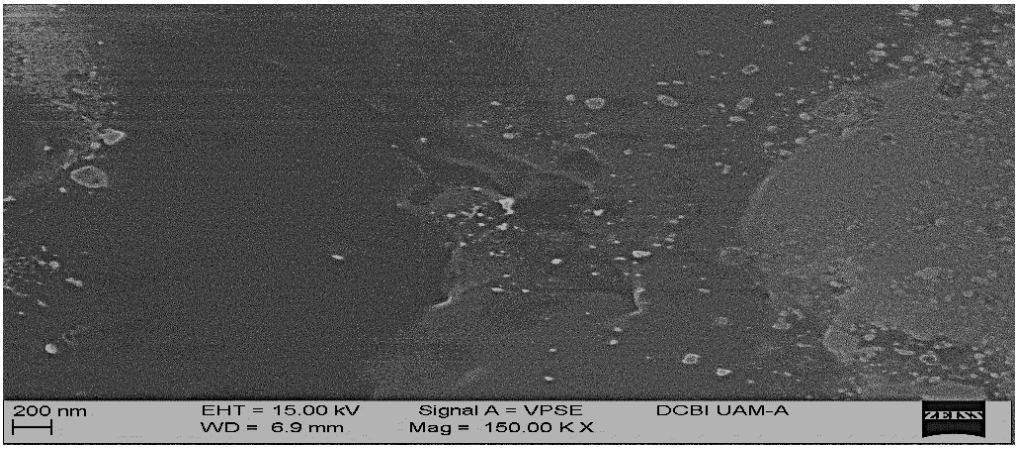


Figura 9. *Sistema epoxi-sílica 12 phr curado con trietilentetramina*

CONCLUSIONES

El estudio del avance de la reacción de curado a 25 ºC del adhesivo clase II por efecto de exceso de agente de curado (trietilentetramina) se realizó por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier, el cual mostró que el área bajo la curva del grupo oxirano en la banda 915 disminuye conforme se agrega mayor cantidad de trietilentetramina hasta llegar al punto mínimo que se sucede con la adición total de 0.2006 g del agente de curado. El comportamiento es similar al caso del adhesivo clase I.

En el estudio del avance de la reacción por aumento de temperatura, se observa que a 70 ^{0}C el pico de la banda 915 desaparece completamente, por lo que se considera que el grupo oxirano no se encuentra presente después de este punto y por tanto se asume que a esta temperatura la reacción se ha llevado al 100 %.

Con respecto a las pruebas de adherencia aluminio-aluminio de los adhesivos híbridos clase I y clase II, se observa un comportamiento en ambos casos similar, teniendo la mejor resistencia a la tracción en el rango de 8 partes de nanopartículas por cien partes de resina orgánica (phr).

En términos cuantitativos el resultado con mayor resistencia a la tracción sucedió para el adhesivo híbrido clase I con un phr de 08, alcanzando un valor de 1400 Newtons, en tanto la resistencia a la tracción para el adhesivo sin carga de nanopartículas fue de 1100 Newtons, lo que demuestra un aumento en la fuerza de la unión en 27 % por la adición de nanopartículas.

Se observa que los adhesivos híbrido clase I y clase II sufren efectivamente un endurecimiento importante, sin embargo el adhesivo no presenta evidencia de ser quebradizo como en el caso del adhesivo orgánico sintetizado sin nanopartículas.

La síntesis de adhesivos híbridos muestra mayor fuerza adherente y en general mejores propiedades mecánicas, por lo que se concluye que los avances aquí presentados muy bien pueden aplicarse a recubrimientos anticorrosivos o de conservación de sustratos, así como a la formación de laminados de diferentes compuestos epóxicos.

REFERENCIAS

Chen, C., Justice, R. S., Schaefer, D. W., & Baur, J. W. (2008). Highly dispersed nanosilica–epoxy resins with enhanced mechanical properties. Polymer, 49(17), 3805-3815.

Dang, D. N., Cohendoz, S., Mallarino, S., Feaugas, X., & Touzain, S. (2013). Effects of curing program on mechanical behavior and water absorption of DGEBA/TETA epoxy network. *Journal of Applied Polymer Science*, *129*(5), 2451-2463.

Johnsen, B. B., Kinloch, A. J., Mohammed, R. D., Taylor, A. C., & Sprenger, S. (2007). Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers. *Polymer*, *48*(2), 530-541.

Mammeri, F., Le Bourhis, E., Rozes, L., & Sanchez, C. (2005). Mechanical properties of hybrid organic–inorganic materials. *Journal of materials chemistry*, *15*(35-36), 3787-3811.

May, M., Wang, H. M., & Akid, R. (2010). Effects of the addition of inorganic nanoparticles on the adhesive strength of a hybrid sol–gel epoxy system. International Journal of Adhesion and Adhesives, 30(6), 505-512.

Vietri, U., Guadagno, L., Raimondo, M., Vertuccio, L., & Lafdi, K. (2014). Nanofilled epoxy adhesive for structural aeronautic materials. *Composites Part B: Engineering*, *61*, 73-83.

Caracterización de materiales nanoestructurados de Cu-TiO_2 utilizados en biomedicina

González García Samuel[1], Bustos Martínez Jaime Amadeo[1], Hamdan Partída Aída[1]
Ortiz Islas Emma Elisa[2], López Goerne Tessy María[1, 2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco, Departamento de Atención a la Salud
Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Del. Coyoacán. México, D. F. CP 04960.

[2]Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía "Manuel Velasco Suárez".
Av. Insurgentes Sur No. 3877, Col. La Fama, Del. Tlalpan. México, D. F. CP 14269.

samuel2023@hotmail.com

Fecha de aceptación: 10 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En los últimos años con la aplicación de la nanotecnología ha habido un rápido desarrollo en la industria y especialmente en medicina, debido a que los nanomateriales con tamaños entre 1 y 100 nm poseen nuevas o distintas propiedades funcionales físicas y químicas. Nanomateriales a base de óxidos metálicos tienen superficies grandes y son porosos, por lo cual en su mayoría sirven como matrices transportadoras de fármacos, complejos y otras moléculas de interés biológico. En este trabajo se utilizaron diferentes precursores de Cobre (Cu) para preparar las nanopartículas, las cuales entraron en la clasificación IV de isotermas de adsorción/desorción en las cuales el tamaño del poro esta entre 1 y 20 nm de diámetro.

Palabras clave: Cobre, titania, caracterización.

ABSTRACT

In recent years the application of nanotechnology has been rapid development in the industry and especially in medicine, because nanomateriales with sizes between 1 and 100 nm have new or different functional physical and chemical properties. Nanomaterials based on metal oxides and have large surface areas are porous, whereby mostly serve as drug carrier matrices, complexes and other molecules of biological interest. In this work different precursors copper (Cu) were used to prepare the nanoparticles, which entered the classification IV isotherm adsorption/desorption in which the pore size is between 1 and 20 nm in diameter.

Key words: cupper, titania, characterization.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años con la aplicación de la nanotecnología ha habido un rápido desarrollo en la industria y la medicina, debido a que los nanomateriales poseen distintas propiedades funcionales, además que están acondicionados para dirigirse a blancos terapéuticos específicos (Maqsood *et al*., 2014).

El cáncer constituye más de 100 tipos de enfermedades con diferente epidemiología y factores de riesgo (Stratton *et al*., 2009). En México en 2013, el cáncer fue la tercera causa de muerte y se estima que cada año se detectan 128,000 casos nuevos (SSA; 2013).

La FDA ha aprobado el uso de diversos medicamentos nanoparticulados para el cáncer entre ellos el Abraxane® (paclitaxel) (Ping y Rusell, 2013), Doxil® (doxorubicin) entre otros, además de estar en etapas clínicas y subclínicas otros principios activos usando la nanotecnología (Engelberth *et al.,* 2014). En México se ha desarrollado una nueva forma de tratar el cáncer usando nanobiocatalizadores Sol-gel (López *et al*., 2008; López *et al*., 2010; López *et al.,* 2013) cogelados con diversos complejos metálicos de platino y Cobre al mismo tiempo que la titania.

Estudios reportan que nanopartículas con complejos de diferentes metales, entre ellos el Cobre II (Cu II) son capaces de degradar el DNA afectando las funciones vitales de las células cancerosas (López *et al*., 2010). Por lo tanto es importante la determinación de sus propiedades fisicoquímicas para poder sugerir mecanismos de interacción y liberación (Jang *et al*., 2014). En este trabajo se caracterizaron las propiedades físico-químicas de nanopartículas de titania dopadas con varios complejos de Cobre.

METODOLOGÍA

Espectroscopia de UV-Vis de sólidos de Reflectancia difusa

Se hizo una pastilla de cada una de las muestras de nanopartículas y de los precursores de Cobre y titania de aproximadamente 200 mg en una prensa hidráulica Carver® a 4000 psi. Estas pastillas se analizaron en el espectrofotómetro 2008 SA13 (Scinco® Co.LTD), con un barrido de 250 a 800 nm utilizando como blanco el polímero USRS-99-010 (Labsphere®,) los datos obtenidos se estudiaron con el software Lab Pro Plus®.

Espectroscopia de FTIR

Se realizaron pastillas con 125 mg de KBr y 5 mg de muestra por cada nanopartícula y precursores de Cobre y titania, colocándolo en el espectrofotómetro FTIR IR Affinity 1 (Shimadzu®), programado a 50 escaneos y los datos obtenidos se analizaron con el software IR-Solution®.

Análisis térmico diferencial (DTA)/ termogravimétrico(TGA)

Se colocaron de 5 a 10 mg de nanopartículas y precursores de Cobre y titania en una celda de Pt, y una celda vacía se usó como referencia. Se hizo un barrido de temperatura de 25 a 800 ºC a una velocidad de 10 ºC por 10 minutos en el equipo SAT i1000® (SAT®). Se utilizó flujo de nitrógeno a una presión de entre 10 y 15 mmHg. Los datos de DTA y TGA se analizaron con el software Infinity Pro Software®.

Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)

Se pesaron entre 200 y 400 mg de solamente las nanopartículas y TiO2 en celdas del equipo de desgasificación con filtro para realizar el pretratamiento de la muestra con las siguientes condiciones: 50 ºC a alto vacío por 48 horas. Se colocó N_2 líquido en la base del equipo y las celdas en los puertos del dispositivo BET PREP II®Vac y BEL SORP II mini® (BEL Japan®.inc) de fisisiorción de nitrógeno. Se colocaron los parámetros en el software BelSorp Mini® de las siguientes condiciones de corrida

temperatura de 77 K con presión relativa de 0.01-0.99 $P/P_{o.}$ Los datos se tratan con el software BEL MASTER®.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para conocer el tamaño de los aglomerados de nanopartículas y la forma cristalina de los precursores de Cobre y titania se colocó una pequeña muestra de cada nanoestructura y precursor en la platina de la cámara del Microscopio Electrónico de Barrido JEOL-JEM-2100F (Tokio, Japan®). Posteriormente la muestra se sometió a alto vacío en la cámara del microscopio a un rayo de aceleración de electrones de 5 kV sin pretratamiento de recubrimiento de oro, a una distancia de trabajo de 5 a 6 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Se encontró el pico característico del $TiO2_{en}$ 380 nm al igual que la transición común del átomo de Cobre entre 280 y 290 nm para cada nanopartícula, además que se conservan los picos de absorción de los precursores en todas las concentraciones de las nanoestructuras (Figura 1).

Espectroscopia de FTIR

Se observaron las bandas características del TiO2 en 1632 y 1527 cm^{-1}, al dopar a la titania en cada porcentaje del precursor de Cobre aparecían las bandas correspondientes a cada materia prima, de igual manera, al ir aumentando la concentración del complejo, estas bandas se intensifican en el espectro (Figura 2).

Análisis térmico diferencial (DTA)/ termogravimétrico (TGA)

Se encontró que los termogramas de las materias primas tenían un comportamiento endotérmico en las temperaturas respectivas a sus puntos de fusión, además de diversos reordenamientos cristalinos a mayores temperaturas. También se observó que al ir disminuyendo la concentración del complejo de Cu en las nanopartículas, los termogramas se asemejaban al de la titania. Las materias primas con compuestos carbonados, presentan una disminución importante de peso a los 300 ºC, en el caso de las sales de Cu esta se presentaba a temperaturas entre 500 y 600 ºC, todos los precursores perdieron más del 80% de su peso al llegar a 800 ºC. Al dopar la titania, la pérdida de peso total se reduce al 40% del inicial, comportándose similarmente a la titania, teniendo pérdidas de peso a los 100 ºC que corresponden a la evaporación del agua contenida en las nanoestructuras por el proceso sol-gel (Figura 3).

Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)

El tamaño de poro de las nanopartículas dopadas aumenta solo en la nanopartícula de $CuCl_2$ al 10%, en las demás disminuye a un tamaño entre 2.4 y 5.4 nm, además los isotermas de absorción muestran que los nanocompuestos entran en la clasificación IV asociada a materiales mesoporosos (Figura 4).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se encontró que el TiO2 presenta un tamaño de partícula entre 200 y 300 nm, por otro lado las materias primas de Cu presentan un gran tamaño en el orden de micrometros. Por su parte, en las nanopartículas dopadas con Cu, el tamaño de partícula disminuye a aproximadamente 500 nm (Figura 5).

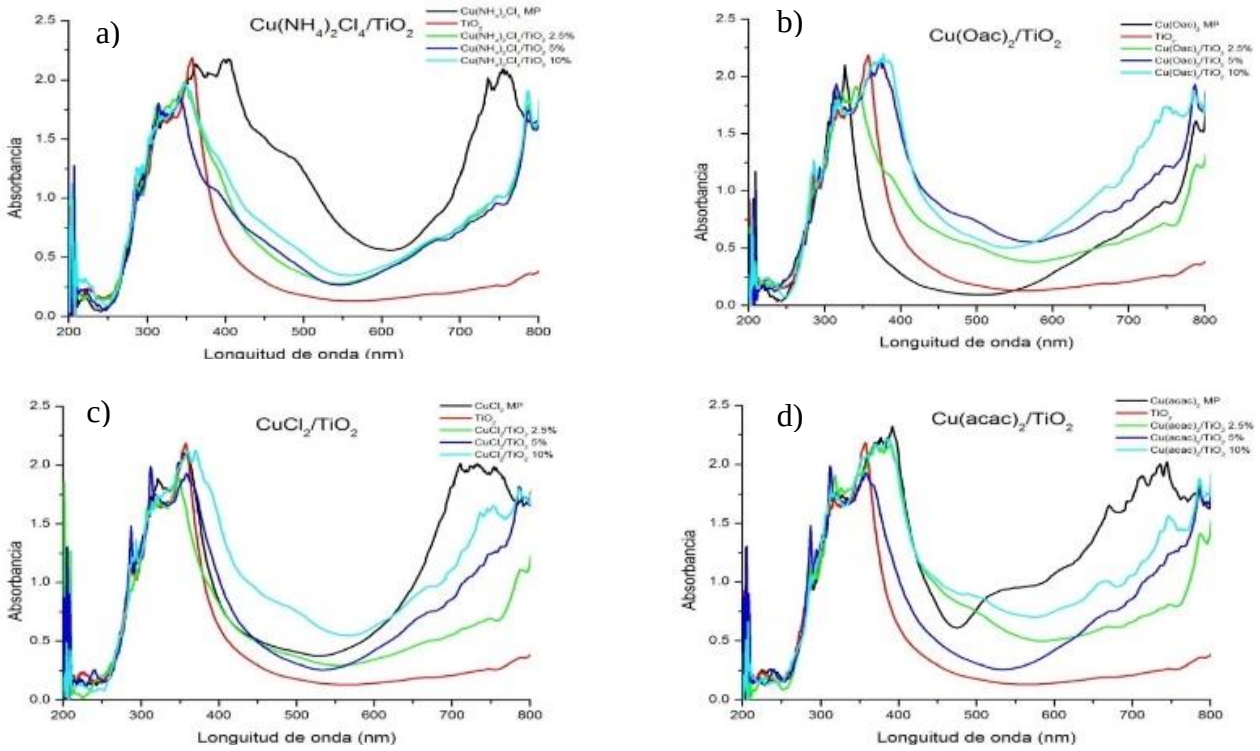


***Figura 1**. Espectros de UV-Vis de sólidos de las nanopartículas dopadas con complejos de Cobre. a) Cu(NH4)2Cl4/ TiO2, b) $CuCl_2$/ TiO2, c) $Cu(Oac)_2$/TiO2 y d) $Cu(acac)_2$/ TiO2 al 2.5, 5 y 10 % comparadas con TiO2 MP y materia prima de cada compuesto de Cobre*

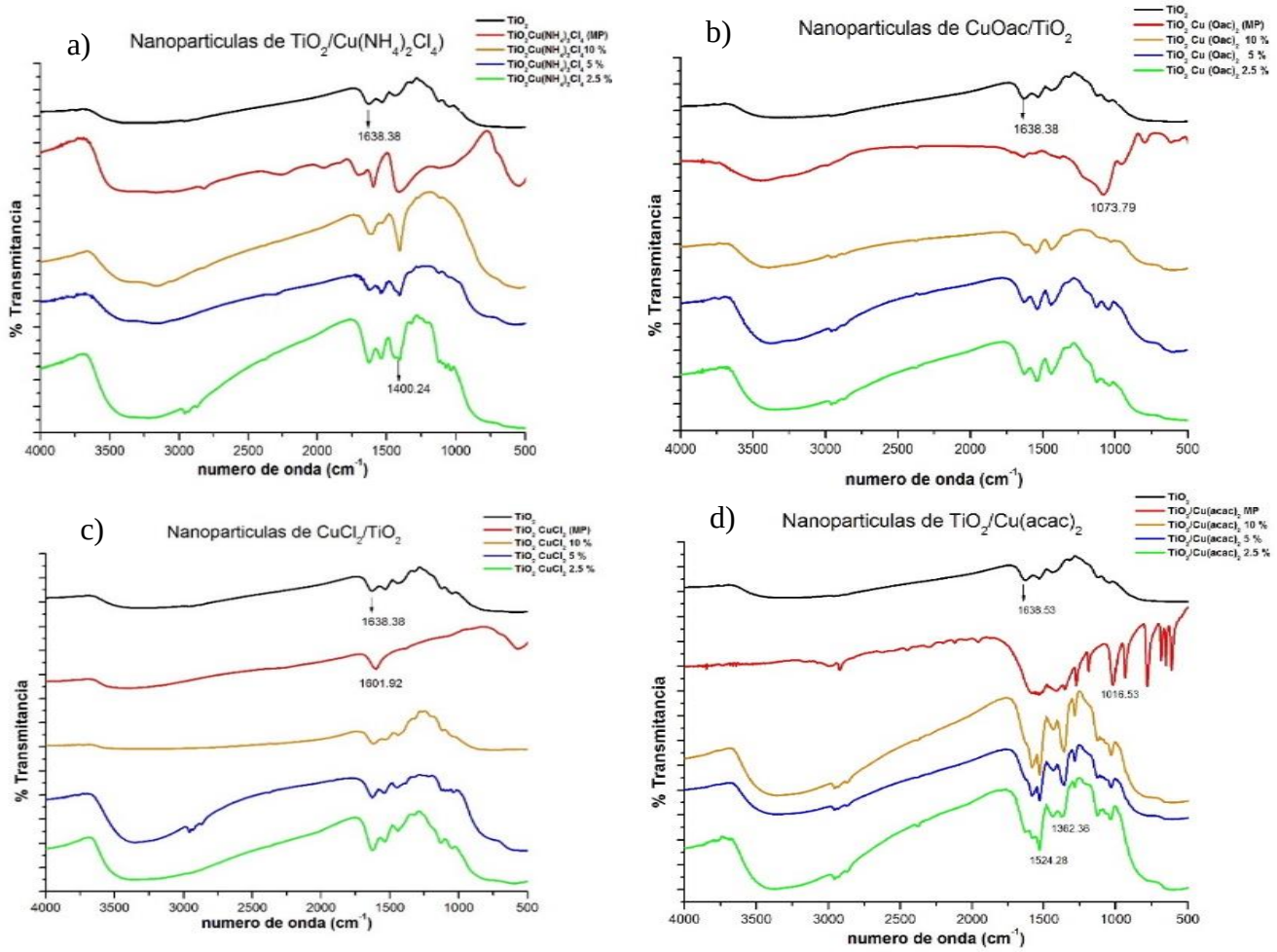


***Figura 2**. Espectros de IR/ATR de las nanopartículas con complejos de Cobre. a) $Cu(NH_4)_2Cl_4$/ TiO2, b) $CuCl_2$/ TiO2 c) $Cu(Oac)_2$/TiO2 y d) $Cu(acac)_2$/ TiO2 al 2.5, 5 y 10 % comparadas con TiO2 MP y materia prima de cada compuesto de Cobre*

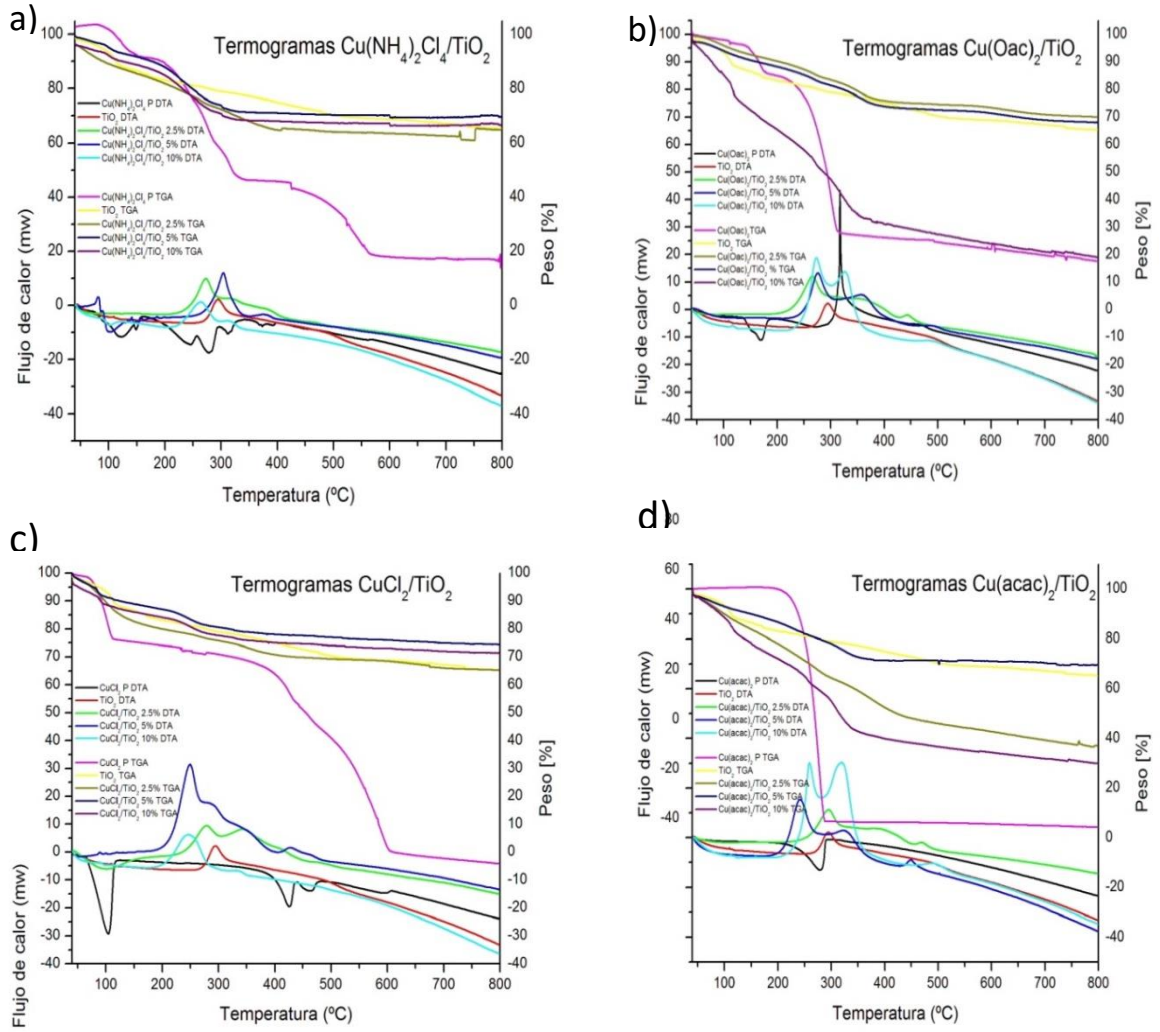


***Figura 3**. Termogramas de las nanopartículas con complejos de Cobre a) a) $Cu(NH_4)_2Cl_4$ / TiO2, b) $CuCl_2$ / TiO2 c) $Cu(Oac)_2$ /TiO2 d) $Cu(acac)_2$ / TiO2 al 2.5, 5 y 10 % comparadas con TiO2 MP y precursor de cada compuesto de Cobre*

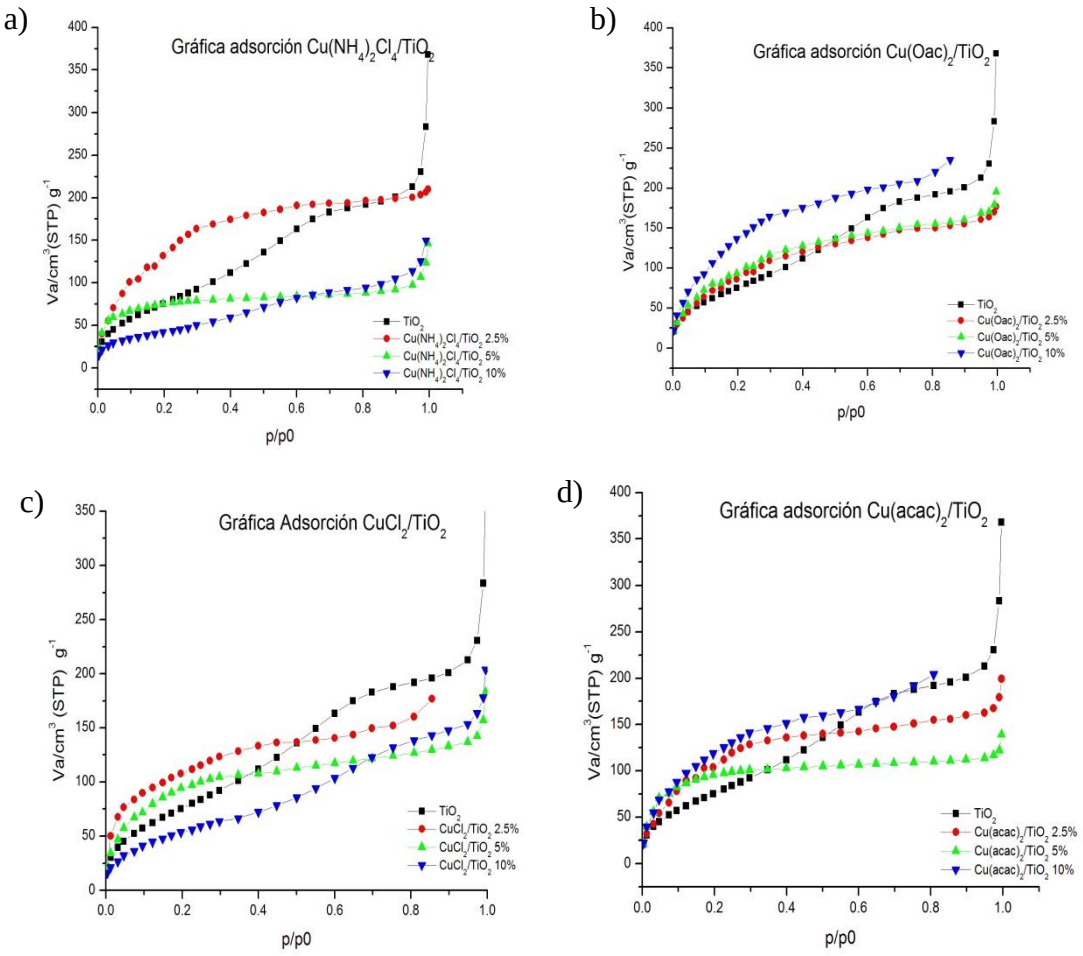


***Figura 4**. Isotermas de Adsorción/ desorción de las nanopartículas con complejos de Cobre. a) Cu(NH4)2Cl4/ TiO2, b) $CuCl_2$/ TiO2 , c) $Cu(Oac)_2$/TiO2 y d) $Cu(acac)_2$/ TiO2 al 2.5, 5 y 10 % comparadas con TiO2 MP*

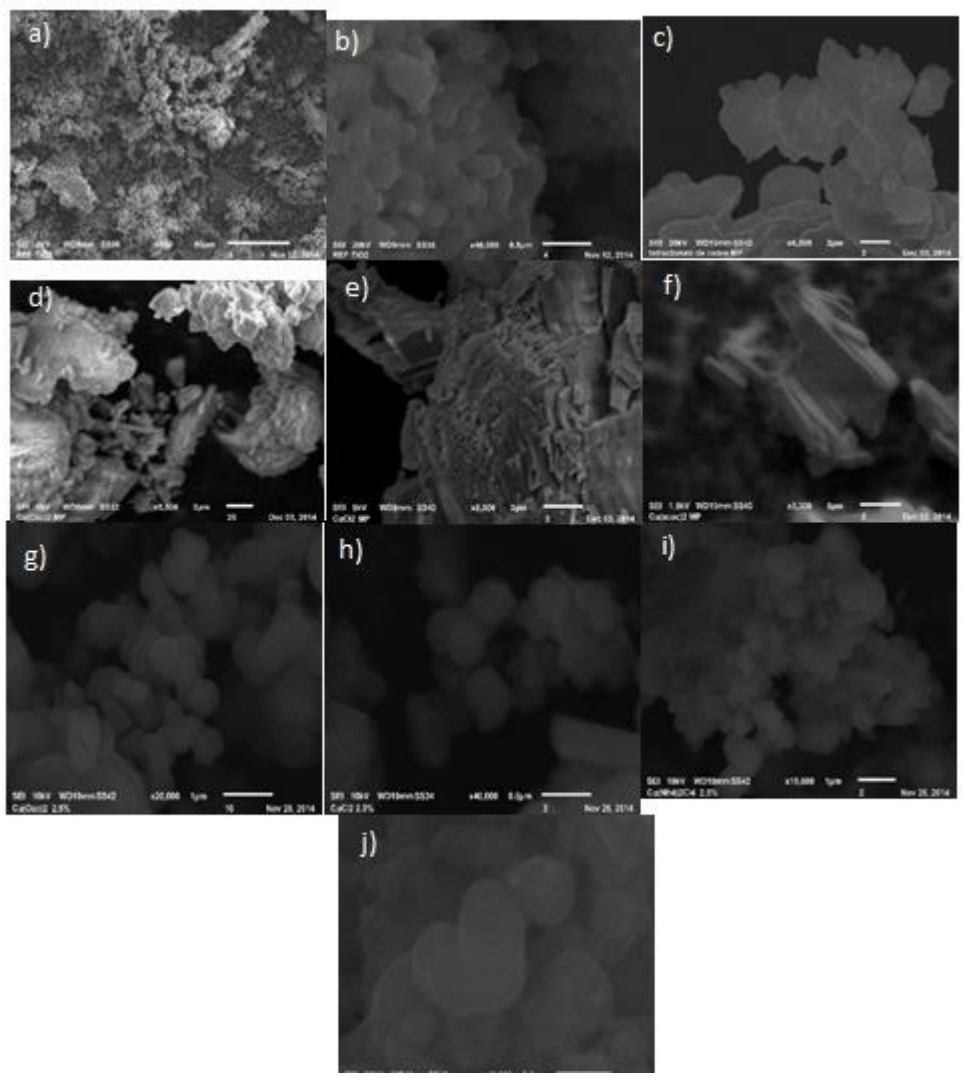


***Figura 5**. Micrografías de TiO2 MP a) 500x y b) 40000x y c) $Cu(NH_4)_2Cl_4$ MP a 5000x, d) $Cu(Oac)_2$a 5500x, e) $CuCl_2$ MP a 8000x f)$Cu(acac)_2$ MP a 3300x. Además de las nanopartículas de TiO2 con complejos de Cobre en una concentración de 2.5 % en g) $Cu(NH_4)_2Cl_4$/TiO2 a 15000x, h) $Cu(Oac)_2$/TiO2 a 45000x,i)$CuCl_2$/TiO2 a 20000x y j) $Cu(acac)_2$/TiO2 a 40000x*

CONCLUSIONES

Las interacciones entre el TiO2 y los complejos de Cobre se ven claramente con los espectros de UV-Vis e IR ya que en todas las concentraciones las bandas características de los complejos de Cobre se ven disminuidos por el alto porcentaje de TiO2, corroborándose en los termogramas de DTA donde desaparecen los puntos de fusión de las materias primas, asemejándose más al comportamiento de la matriz de TiO2. Esto se confirma con la microscopia electrónica de barrido, en donde se observa que las materias primas en general son amorfas y grandes y que después de la síntesis de las nanopartículas por el método de Sol-gel, estas se hacen de menor tamaño.

Las nanopartículas analizadas entran en la clasificación IV de isotermas de adsorción/desorción en las cuales el tamaño del poro está entre 1 y 20 nm de diámetro.

REFERENCIAS

Engelberth S., Hempel N y Bergkvist M. (2014). Development of Nanoscale Approaches for Ovarian Cancer Therapeutics and Diagnostics. *Critical Reviews in Oncogenesis*. 19 (3-4): 281-315.

Jang J., Orbán M., Wang S y Huh do S. (2014). Adsorption-desorption oscillations of nanoparticles on a honeycomb-patterned pH-responsive hidrogel Surface in a closed reaction system. *PhysChem.* 14, 16(46):25296-305.

Lakshmipraba J., Arunachalam S., Riyasdeen A., Dhivya R, Vignesh S., Akbarsha y James R. (2013). DNA/RNA binding and anticancer/antimicrobial activities of polymer-copper(II) complexes. *Spectrochim Acta a Mol Biomol*. 15; 109:23-31.

López T., Recillas S., Guevara P., Sotelo J., Alvarez M y Odriozola J A. (2008). Pt/TiO2 brain biocompatible nanoparticles: GBM treatment using the C6 model in Wistar rats. *Acta Biomat*. (4): 2037-2044.

López, T., Figueras F., Manjarrez J., Bustos J., Álvarez M., Silvestre-Albero J. y Martinez, E. (2010). Catalytic nanomedicine: a new field in antitumor treatment using supported platinum nanoparticles. In vitro DNA degradation and in vivo tests with C6 animal model on Wistar rats. *Europ J of Med Chem*, 45(5), 1982-1990.

López T. (2013). Nanomedicina catalítica: ciencia y cáncer. Arkhé Ediciones.México D. F. pp. 99-200.

López T., Ortiz-Islas E., Guevara P y Gómez E. (2013). Catalytic nanomedicine technology: copper complexes loaded on titania nanomaterials as cytotoxic agents of cancer cell. *Int J Nanomed. (*8): 581-592.

Maqsood A., Quaiser S., Maqusood A., Nida N., Javed A., Rizwan W., Shams T., Hisham A, Javed M., Abdulaziz A., Miller RP., Tadagavadi RK., Ramesh G y Reeves WB. (2010). Mechanism of cisplatin nephrotoxicity.*Toxins*. 2(11): 2490-4518.

Ping M y Russell J. (2013). Paclitaxel Nano-Delivery Systems: a Comprehensive Review. *J Nanomed Nanotechnol*. 4(2): 1000164.

Secretaria de Salud, Subsecretaria de prevención y promoción de la salud, (2013). Los cinco tipos de cáncer que más afectan a los mexicanos. www.spps.salud.gob.mx/noticias/1495-5-tipos/cancer/mas/afectan/mexicanos.html. Revisado el 02-12-14 a las 16:15.

Stratton M R., Campbell PJ y Futreal A. (2009) .The cancer genome. *Nature*; 458: 719-724.

Estudio *in vitro* de la degradación de DNA de nanobiocatalizadores de Cu/TiO_2 utilizados en Biomedicina

González García Samuel[1], Bustos Martínez Jaime Amadeo[1], Hamdan Partída Aída[1]
Ortiz Islas Emma Elisa[2], López Goerne Tessy María[1, 2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Xochimilco, Departamento de Atención a la Salud
Calzada del Hueso 1100, Col. Villa Quietud, Del. Coyoacán. México, D.F. CP 04960.

[2]Instituto Nacional de Neurología y Neurocirugía "Manuel Velasco Suárez".
Av. Insurgentes Sur No. 3877, Col. La Fama, Del. Tlalpan. México, D.F. CP 14269.

samuel2023@hotmail.com

Fecha de aceptación: 10 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En la actualidad existen múltiples tratamientos contra el cáncer, entre los que se encuentran los fármacos alquilantes como el cisplatino. Sin embargo, las investigaciones actualmente se enfocan en la búsqueda de nuevos tratamientos con compuestos menos dañinos para el paciente. En el presente trabajo se sintetizaron materiales nanoestructurados de Cu/TiO2 los cuales son más efectivos que los fármacos convencionales en el tratamiento del cáncer, ya que se obtienen nanopartículas entre 5 y 10 nm, las cuales son capaces cruzar las diferentes barreras celulares y llegar a su DNA destruyéndolo. Se usaron diferentes precursores de Cobre para preparar los nanobiocatalizadores para optimizar el mejor quimioterapico. Todos degradan el DNA pero a diferente velocidad, tienen un diámetro de poro de 1 a 20 nm y se presenta la cinética de degradación en función del tiempo, siendo el $CuCl_2$ el más rápido seguido del $Cu(NH_4)_2Cl_4$.

Palabras clave: nanobiocatalizadores Cobre/titania, DNA.

ABSTRACT

At present there are many treatments for cancer, including alkylating agents such as cisplatin are. However, research now focuses on finding new treatments with less harmful compounds to the patient. In this paper nanostructured materials Cu/TiO2 which are more effective than conventional drugs in the treatment of cancer, since nanoparticles are obtained between 5 and 10 nm were synthesized, which are able to cross the different cell barriers and destroying their DNA. Different copper precursors used to prepare the nanobiocatalizadores to optimize the best chemoteherapeutic. All degrade DNA but at different rates, have a pore diameter of 1 to 20 nm and the degradation kinetics occurs fastest in $CuCl_2$ and followed by $Cu(NH_4)_2Cl_4$.

Key words: nanobiocatalizadores cupper/titania, DNA.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años con la aplicación de la nanotecnología ha habido un rápido desarrollo en la industria y la medicina, debido a que los nanomateriales poseen distintas propiedades funcionales, además que están acondicionados para dirigirse a blancos terapéuticos específicos (Maqsood *et al*., 2014).
El cáncer constituye más de 100 tipos de enfermedades con diferente epidemiología y factores de riesgo (Stratton *et al*., 2009). En México en 2013, el cáncer fue la tercera causa de muerte y se estima que cada año se detectan 128,000 casos nuevos (SSA; 2013). Actualmente el papel del DNA en el control de las funciones vitales celulares se convierte en una excelente diana para el tratamiento contra el cáncer, siendo una alternativa para el tratamiento de esta enfermedad (López T *et al*., 2013).
La FDA ha aprobado el uso de diversos medicamentos nanoparticulados para el cáncer entre ellos el Abraxane® (paclitaxel) (Ping y Rusell, 2013), Doxil® (doxorubicin) entre otros, además de estar en etapas clínicas y subclínicas otros principios activos usando la nanotecnología (Engelberth *et al.,* 2014).
En México se ha desarrollado una nueva forma de tratar el cáncer usando nanobiocatalizadores Sol-gel (López *et al*., 2008., López *et al*., 2010 y López *et al.,* 2013) cogelados con diversos complejos metálicos de platino y Cobre al mismo tiempo que la titania.
Estudios reportan que nanopartículas con complejos de diferentes metales, entre ellos el Cobre II (Cu II) son capaces de degradar el DNA afectando las funciones vitales de las células cancerosas (López T *et al*., 2010). En este trabajo se realizó un estudio *in vitro* de la degradación de DNA con diversas nanopartículas de titania dopadas con varios precursores de Cobre a diferentes concentraciones.

METODOLOGÍA

Espectroscopia de UV-Vis de líquidos

Se realizaron suspensiones de 5, 10 y 20 mg de las nanopartículas y precursores de Cobre en 25 mL de etanol y agua destilada, se dejaron reposar por 15 minutos, se filtraron 3 mL de la suspensión con membranas de polipropileno de 0.22 µm y se realizó un escaneo de 200 a 800 nm en el espectrofotómetro 2008 SA13 (Scinco® Co.LTD) y el espectrofotómetro DU730 (BeckmanCoulter®) utilizando celdas de cuarzo de oscuras (Beckman Coulter®) de 1 cm y como blanco etanol absoluto o agua destilada, los datos obtenidos se analizaron con el software Lab Pro Plus®.

Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)

Se pesaron entre 200 y 400 mg de solamente las nanopartículas y TiO2 en celdas del equipo de desgasificación con filtro para el pretratamiento de la muestra en las siguientes condiciones: 50º C a alto vacío por 48 horas. Se colocó N_2 líquido en el aparato y las celdas en los puertos del equipo BET PREP II® Vac y BEL SORP II mini® (BEL Japan®.inc) de fisisiorción de nitrógeno. Se colocaron los parámetros en el software BelSorp Mini® con las siguientes condiciones de corrida temperatura de 77 K con presión relativa de 0.01-0.99 $P/P_{o.\ Los}$ datos se tratan con el software BEL MASTER®.

Extracción de DNA

Se tomaron muestras de sangre periférica a 2 adultos sanos en tubos con EDTA, la extracción de DNA se realizó con el Kit Wizard® Genomic DNA Extraction (Promega®) siguiendo las especificaciones del proveedor, para la cuantificación de DNA se utilizó un biofotómetro de la marca Eppendorf, haciendo soluciones con 5 µL de DNA y 45 µL de agua libre de nucleasas, leyéndolo a 260 y 280 nm y haciendo la corrección por dilución. Para determinar la integridad del DNA extraído se realizó una electroforesis en gel de agarosa al 1% añadiendo 5 µL de DNA y 1 µL de buffer de carga 6X a 120 V por 60 minutos, pasado ese tiempo, el gel se colocó en bromuro de etidio por 15 minutos y se reveló en el transiluminador Gel Doc XR (Bio-Rad®) con el software Quantity-One®.

Degradación de DNA in vitro

Se realizaron suspensiones de 50 µg/µL de nanopartículas y titania en agua libre de nucleasas, se tomaron 20 µL de esta suspensión y se le añadieron a 20 µL de DNA a una concentración de 20 µg/µL. Se tomaron 2 µL de esta suspensión a los 0, 20, 40, 60, 180, 480 y 1440 minutos, a cada tiempo se realizó un gel de agarosa al 1% con las siguientes condiciones de corrida: 120 V por 60 minutos, después de este tiempo, el gel se tiño en bromuro de etidio por 15 minutos y se reveló en el transiluminador Gel Doc XR (Bio-Rad®) con el Software Quantity-One®.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectroscopia de UV-Vis

Se encontró el pico característico del $TiO2_{en}$ 380 nm al igual que la transición común del átomo de Cobre entre 280 y 290 nm para cada nanopartícula, además que se conservan los picos de absorción de los precursores en todas las concentraciones de las nanoestructuras (Figura 1 y Figura 2).

Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)

El tamaño de poro de las nanopartículas dopadas aumenta solo en la nanopartícula de $CuCl_2$ al 10%, en las demás disminuye a un tamaño entre 2 y 5 nm (Tabla 1), además los isotermas de adsorción muestran que los nanocompuestos entran en la clasificación IV asociada a materiales mesoporosos.

Extracción y degradación de DNA in vitro

La degradación de DNA (Figura 3) se empieza a observar desde los 15 minutos de incubación con las nanopartículas de $CuCl_2$ en los 3 porcentajes utilizados (Fig. 3 carriles 8, 9 y 10), degradando completamente el DNA a los 180 minutos. Las nanoestructuras de $Cu(NH_4)_2Cl_4$ (Fig. 3 carriles 2, 3 y 4) comienzan a degradar el DNA a partir de los 30 minutos de iniciada la reacción y finaliza a los 540 minutos. Por otro lado, las nanopartículas de $Cu(Oac)_2$ (Fig. 3 carriles 5, 6 y 7) y $Cu(acac)_2$ (Fig. 3 carriles 11, 12 y 13) degradan el DNA a partir de los 180 minutos y finalizan a los 720 minutos. La única nanoestrutura que no degrado el DNA después de los 1440 minutos de tratamiento fue la nanopartícula de $Cu(acac)_2$/TiO2 al 5% (Fig. 3 carril 12), sin embargo después de 48 horas del inicio del tratamiento ya había degradado todo el DNA. El control de DNA permaneció integro durante todo el tratamiento (Fig 3. carril 1), el control de TiO2 tampoco degrado el material genético durante las 24 horas del proceso (Fig. 3 carril 14), mientras que el cis-Pt lo degrado por completo a los 360 minutos (Fig. 3 carril 15). Lakshmipraba *et al.,* en 2013 reportan pruebas con polímeros de complejos de Cobre con una disminución de la intensidad de fluorescencia en DNA y RNA a diferentes tiempos de tratamiento. Por otro lado López *et al*., en 2010 publicaron pruebas de nanopartículas de TiO2 y SiO_2 con complejos de ácido cloroplatinico (H_2PtCl_6) en donde los complejos empezaron a degradar el DNA a partir de los 30 min y a los 3600 min ya se había degradado el DNA. La variación de los resultados puede deberse a que se utilizaron suspensiones saturadas de nanopartículas de 200 µg/µL mientras que en esta investigación se utilizaron concentraciones de 50 µg/µL, además que la concentración de DNA fue menor (1.28 µg/µL).

***Tabla 1**. Datos BET de las nanopartículas con complejo de Cobre a las diferentes concentraciones 2.5, 5 y 10 % comparadas con TiO2 REF*

Muestra	Área BET (m^2g^{-1})	Volumen del poro Vm ($cm^3(stp)g^{-1}$	Promedio del diámetro del poro (nm)
$Cu(NH_4)_2Cl_4/TiO_2$ 2.5%	563	129	2
$Cu(NH_4)_2Cl_4/TiO_2$ 5%	220	50	3
$Cu(NH_4)_2Cl_4/TiO_2$ 10%	148	34	5
$Cu(Oac)_2/TiO_2$ 2.5%	433	99	3
$Cu(Oac)_2/TiO_2$ 5%	468	107	2
$Cu(Oac)_2/TiO_2$ 10%	551	126	2
$CuCl_2/TiO_2$ 2.5%	378	87	3
$CuCl_2/TiO_2$ 5%	327	75	5
$CuCl_2/TiO_2$ 10%	212	49	6
$Cu(acac)_2/TiO_2$ 2.5%	426	98	2
$Cu(acac)_2/TiO_2$ 5%	294	69	3
$Cu(acac)_2/TiO_2$ 10%	460	106	3
TiO_2	303	69	6

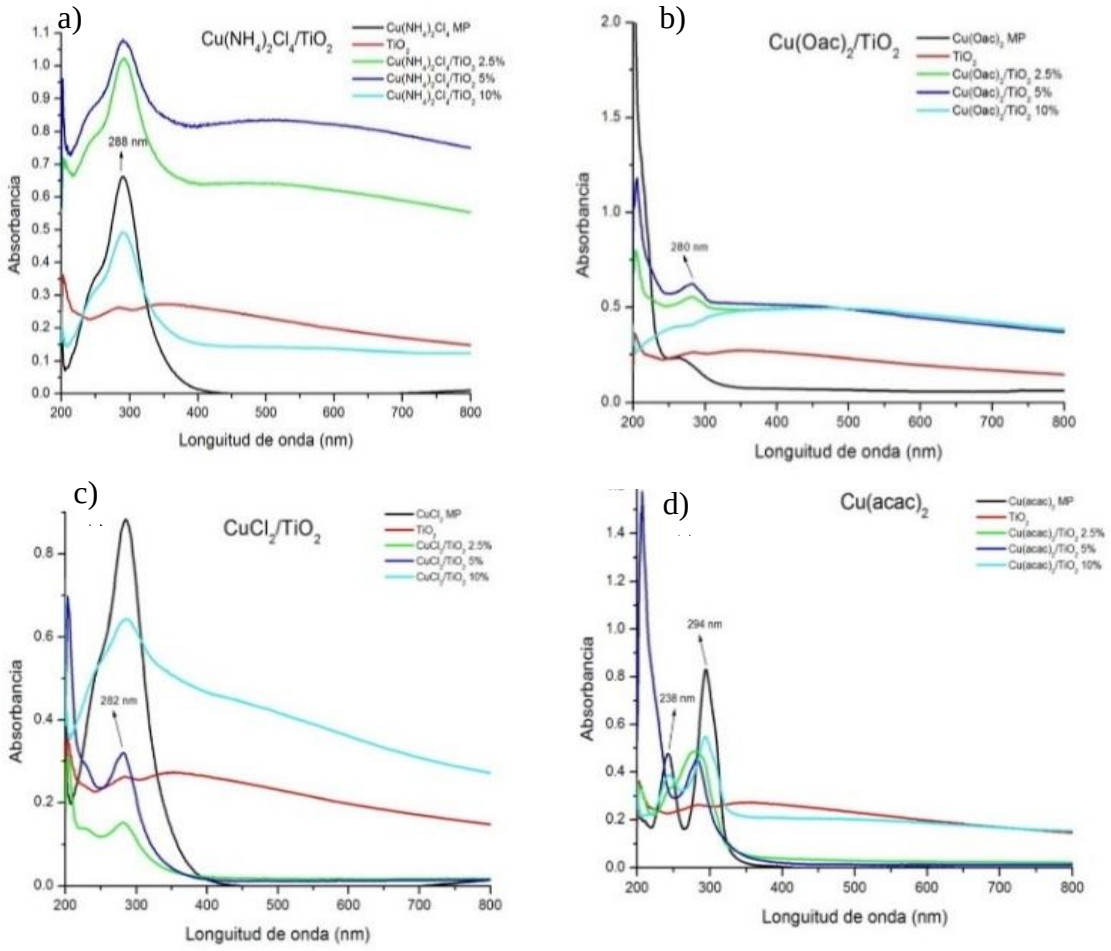


Figura 1. *Espectros de UV-Vis de líquidos de las nanopartículas dopadas con complejos de Cobre usando como medio etanol. a) Cu(NH4)2Cl4/ TiO2, b) $CuCl_2$/ TiO2, c) $Cu(Oac)_2$/TiO2 y d) $Cu(acac)_2$/ TiO2 al 2.5, 5 y 10 % comparadas con TiO2 MP y materia prima de cada compuesto de Cobre.*

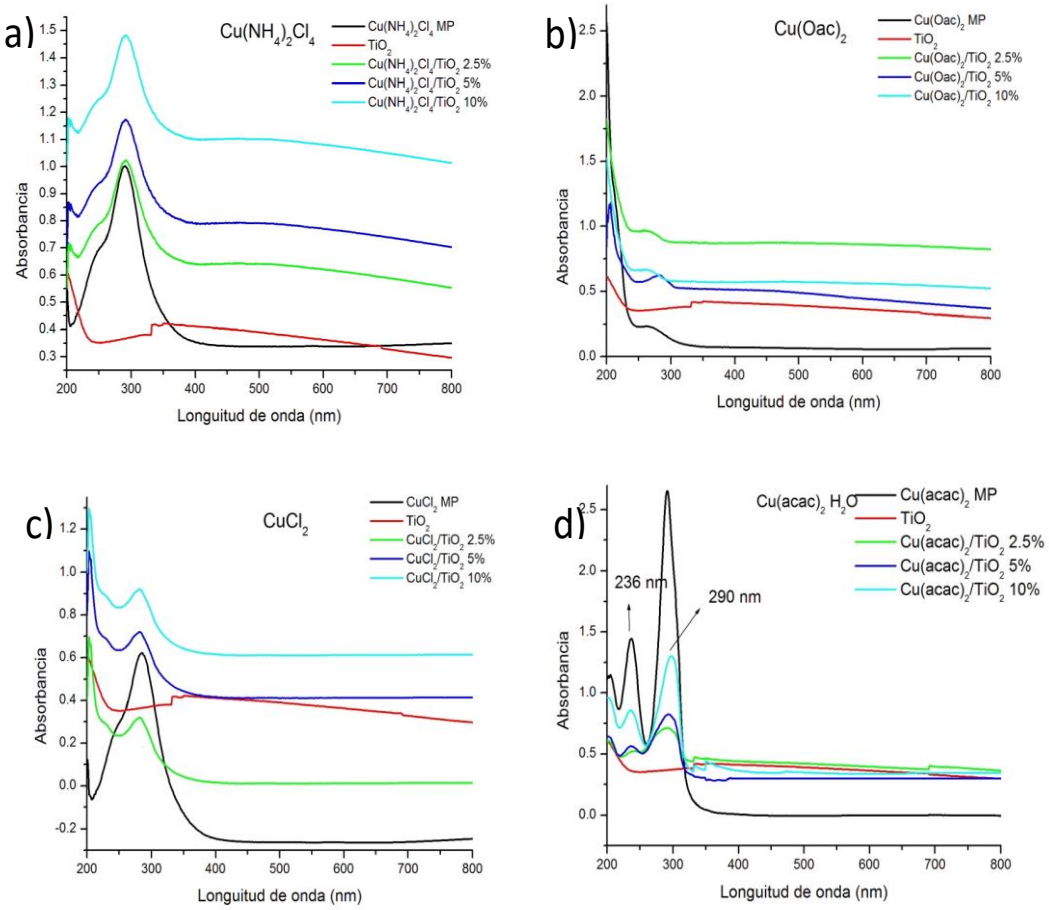


***Figura 2**. Espectros de UV-Vis de las nanopartículas Cobre-TiO2 usando como medio agua. a) Cu(NH4)2Cl4/ TiO2, b) CuCl2/ TiO2, c) Cu(Oac)2/TiO2 y d) Cu(acac)2/ TiO2 al 2.5, 5 y 10 % comparadas con TiO2 MP y materia prima de cada compuesto de Cobre*

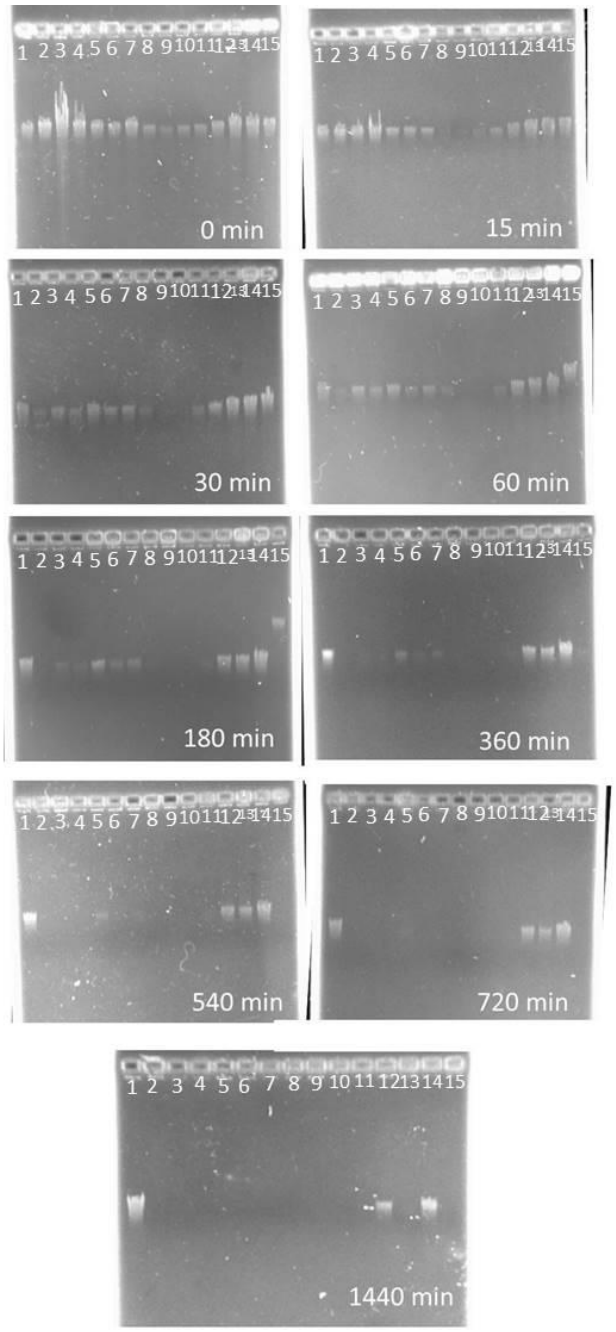


***Figura 3**. Geles de agarosa al 1% Degradación de DNA con nanopartículas de titania-Cobre. Carril 1: DNA control; carriles 2, 3 y 4: $Cu(NH_4)_2Cl_4$/TiO2 al 2.5, 5 y 10% respectivamente; carriles 5, 6 y 7: $Cu(Oac)_2$/TiO2 al 2.5, 5 y 10% respectivamente; carriles 8, 9 y 10: $CuCl_2$/TiO2 al 2.5, 5 y 10% respectivamente; carriles 11, 12 y 13: $Cu(acac)_2$/TiO2 al 2.5, 5 y 10% respectivamente; carril 14: TiO2; carril 15: cis-Pt*

CONCLUSIONES

Las nanoestructuras de TiO2 dopadas con los precursores de Cobre liberan al compuesto de Cobre tanto en medio acuoso como en medio con etanol según lo mostrado en los espectros de UV-Vis, por

otro lado, las nanopartículas analizadas entran en la clasificación IV de isotermas de adsorción/desorción en las cuales el tamaño del poro está entre 1 y 20 nm de diámetro.

Las nanopartículas de $CuCl_2$/TiO2 son las que degradan más rápido el DNA. Seguido de las nanomateriales de $Cu(NH_4)_2Cl_4$/TiO2. El cis-Pt degrada el DNA hasta 24 horas después de iniciado el tratamiento, mientras que el TiO2 y la nanopartícula de $Cu(acac)_2$/TiO2 al 5% no degradaron DNA en el tiempo estudiado.

Por lo que las nanoestructuras de Cu/TiO2 representan una opción en el tratamiento de células con cáncer.

REFERENCIAS

Engelberth S., Hempel N y Bergkvist M. (2014). Development of Nanoscale Approaches for Ovarian Cancer Therapeutics and Diagnostics. *Critical Reviews in Oncogenesis*. 19 (3-4): 281-315.

Jang J., Orbán M., Wang S y Huh do S. (2014). Adsorption-desorption oscillations of nanoparticles on a honeycomb-patterned pH-responsive hidrogel Surface in a closed reaction system. *PhysChem.* 14, 16(46):25296-305.

López T., Recillas S., Guevara P., Sotelo J., Alvarez M y Odriozola J A. (2008). Pt/TiO2 brain biocompatible nanoparticles: GBM treatment using the C6 model in Wistar rats. *Acta Biomat*. (4): 2037-2044.

López T., Figueras F., Manjarrez J., Bustos J., Álvarez M., Silvestre-Albero J., y Martinez, E. (2010). Catalytic nanomedicine: a new field in antitumor treatment using supported platinum nanoparticles. In vitro DNA degradation and in vivo tests with C6 animal model on Wistar rats. *Europ J of Med Chem*, 45(5), 1982-1990.

López T., Ortiz-Islas E., Guevara P y Gómez E. (2013). Catalytic nanomedicine technology: copper complexes loaded on titania nanomaterials as cytotoxic agents of cancer cell. *Int J Nanomed. (*8): 581-592.

López T. (2013). Nanomedicina catalítica: ciencia y cáncer. Arkhé Ediciones.México D. F. pp. 99-200.

Maqsood A., Quaiser S., Maqusood A., Nida N., Javed A., Rizwan W., Shams T., Hisham A., Javed M., Abdulaziz A., Miller RP., Tadagavadi RK., Ramesh G y Reeves WB. (2010). Mechanism of cisplatin nephrotoxicity.*Toxins*. 2(11): 2490-4518.

Ping M y Russell J. (2013). Paclitaxel Nano-Delivery Systems: a Comprehensive Review. *J Nanomed Nanotechnol*. 4(2): 1000164.

Secretaria de Salud, Subsecretaria de prevención y promoción de la salud, 2013. Los cinco tipos de cáncer que más afectan a los mexicanos. www.spps.salud.gob.mx/noticias/1495-5-tipos/cancer/mas/afectan/mexicanos.html. Revisado el 02-12-14 a las 16:15.

Stratton MR., Campbell PJ y Futreal A. (2009) .The cancer genome. *Nature*; 458: 719-724.

Evidencia de puntos calientes a nivel microscópico durante la calcinación de la meso fase Si-MCM-41 mediante SAXS

López Pérez Lidia[1,2*], Ortiz Iniesta María Jesús[1],
Heeres Hero Jan[1], Melián-Cabrera Ignacio[1]

[1]University of Groningen, Institute of Technology & Management, Chemical Reaction Engineering, Nijenborgh 4, 9747 AG, Groningen, The Netherlands

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

*llp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En este estudio se investigó el fenómeno de puntos-calientes a nivel microscópico durante la calcinación del MCM-41, cuantificando la magnitud de la temperatura alcanzada durante la calcinación de la meso fase del MCM-41; por medio de un estudio comparativo de SAXS. Esto fue deducido por tratamiento térmico del material, al cual se le removió el surfactante por medio de Química Fenton seguido por el equilibrio y secado en presencia de un solvente de baja tensión superficial (N,N-Dimetilformamida y n-Butanol); estas muestras presentan baja contracción estructural. Las muestras obtenidas fueron tratadas térmicamente a varios incrementos de temperatura con el propósito de simular la contracción que sufrirían las muestras por calcinación directa. Para comparar la contracción estructural, se encontró que la temperatura microscópica alcanzada está entre 190 y 250 °C, deducida a partir de N,N-Dimetilformamida o n-Butanol. El orden de magnitud del incremento de temperatura alcanzada parece ser consistente con el bien conocido efecto de incandescencia, éste es sin embargo, relativamente alto comparado con el aumento de temperatura macroscópica experimentalmente determinada.

Palabras clave: materiales mesoporosos, surfactante, meso fase suave MCM-41, calcinación, contracción estructural, puntos calientes, efecto de incandescencia.

ABSTRACT

In this study, we investigated the phenomenon of microscopic *hot-spots* during the calcination of MCM-41, by quantifying the magnitude of the temperature rise during the calcination of a soft MCM-41 mesophase using a SAXS comparative study. This was deduced by thermally treating a soft material that was detemplated by Fenton chemistry followed by equilibration and drying in a low surface tension solvent (N,N-Dimethylformamide and *n*-BuOH); these samples have limited structural shrinkage. The so-derived samples were thermally treated at increasing temperatures in order to mimic the shrinkage of the direct calcination. By comparing the structural shrinkage, it was found that the microscopic temperature rise would lies between 190 and 250 °C, as deduced from *n*-BuOH or N,N-Dimethylformamide. The order of magnitude of the temperature rise appears to be consistent with the well-known glow effect; it is however relatively higher to the macroscopic temperature rise determined experimentally.

Key words: mesoporous materials, surfactant, soft mesophase MCM-41, calcination, structural shrinkage, hot-spots, glow effect.

INTRODUCCIÓN

La limitada conductividad térmica de los materiales catalíticos junto con la distribución irregular de los pellets de catalizador en el reactor pueden conducir a la distribución desigual de la temperatura, éste fenómeno también conocido como puntos calientes a nivel macroscópico, con una fuga eventual. En reacciones de oxidación, la temperatura alcanzada puede ser varios cientos de grados más alta que la temperatura de reacción nominal (Cornils *et al.,* 2007). Varios enfoques han sido propuestos para resolver el problema de los puntos calientes a nivel macroscópico tales como utilizar reactores multitubulares, enfriadores, refrigeración intermedia, etc. Desde el punto de vista del material, soportes con conductividad térmica mejorada han sido propuestos para abatir los puntos calientes (Ledoux *et al*., 2001; Kockrick *et al*., 2009; Wen *et al*., 2010; Lacroix *et al*., 2011; Xu *et al*., 2011).

A nivel microscópico el fenómeno de puntos calientes ha sido poco documentado, y casi exclusivamente restringido al fenómeno de incandescencia de óxidos coloidales hidratados (Sorrentino *et al*., 1969; Hahn *et al.,* 2001; Hahn *et al.,* 2005). Se encontró que durante la activación térmica de la zirconia sulfatada promovida (Hahn *et al.,* 2001; Hahn *et al.,* 2005) ocurren puntos calientes debido a la transformación exotérmica. Esta produce un rápido sobrecalentamiento de la muestra alrededor de 300 °C por arriba de la temperatura nominal del horno, resultando en un incremento de la conversión de la isomerización del n-butano.

Un fenómeno similar se puede esperar durante la activación del surfactante de los materiales mesoporosos. El paso final de la activación de estos materiales consiste en la combustión del surfactante orgánico por medio de calcinación (Cejka *et al*., 2007), dónde la porosidad es desarrollada. La cantidad de surfactante orgánico varia pero es considerablemente alta, típicamente las meso fases de MCM-41, MCM-48 y SBA-15 contienen en el orden de 45-60 % peso de orgánicos (Kleitz *et al*., 2003) hasta 80 % peso para las alúminas mesoporosas (Zhu et al., 2002; López Pérez et al., 2013). Durante la calcinación, usualmente se ha observado que la estructura de los materiales sufre contracción, la cual es asociada a la formación de los enlaces Si-O-Si. Esta formación de enlaces provee estabilidad a la estructura, pero algunas propiedades texturales, tal como el volumen de poro y la hidroxilación de la superficie, se ven reducidas. Estos efectos son más problemáticos cuando la calcinación de la meso-fase se lleva a cabo a grandes volúmenes en un lecho profundo sin una apropiada disipación del calor. Adicionalmente, una elevada cantidad de compuestos orgánicos y el lecho profundo, la baja conductividad térmica de la sílica (0.015 – 1 W m^{-1} K^{-1}) y la alúmina (1 – 8 W m^{-1} K^{-1}) (Ledoux *et al.)* no contribuyen considerablemente a la disipación del calor proveniente de la reacción de combustión.

Por lo anteriormente expuesto, el desarrollo del incremento de la temperatura local (puntos calientes a nivel microscópico) durante la calcinación de ésta mesofase puede ocurrir. Por lo tanto, en este trabajo hemos investigado indirectamente éste fenómeno por medio de la cuantificación de la magnitud del incremento de la temperatura durante el proceso de calcinación de la meso-fase MCM-41 dándole seguimiento por medio de un estudio comparativo utilizando la técnica de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS por sus siglas en inglés, Small Angle X-ray Scattering).

METODOLOGÍA

Síntesis del material. El procedimiento de síntesis de la mesofase se basó en la referencia de Grün *et al.,* 1999; usando Bromuro de Cetil-trimetil amonio (CTMABr, por sus siglas en inglés) como surfactante, tetra-etil-ortosilicato (TEOS, por sus siglas en inglés) como fuente de silicio, solución de amonia al 25% en peso y agua desionizada milli-Q. Se preparó una solución con 2.66 g de CTMABr que se disuelven en 122 g de agua des-ionizada milli-Q y 9.14 g de la solución de amonia acuosa (25% peso). Dicha solución se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 400 rpm a 30 °C. Después

de 15 minutos fueron adicionados gota a gota 10 g de TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$, Aldrich) usando una bomba peristáltica (0.3 g min^{-1}). La hidrólisis se dejó durante una hora más hasta la obtención del gel con la siguiente composición molar: 1 TEOS: 0.152 CTMABr: 2.8 NH_3: 141.2 H_2O. El material sintetizado fue recuperado por medio de filtración, posteriormente lavado con 500 ml de agua desionizada milli-Q y puesto a secar durante toda la noche a 90 °C. La muestra así obtenida es referida como meso-fase suave, la cual denotaremos como material **P** refiriéndonos al precursor, fue calcinada en una mufla marca Nabertherm LT9/11, usando cápsulas de porcelana de 2.5 cm de diámetro y altura de 1.5 cm bajo aire estático. La velocidad de calentamiento fue de 1°C/min desde temperatura ambiente hasta 550 °C manteniendo la muestra a esta temperatura durante 6 horas. El material así obtenido fue llamado **DC**, refiriéndose al material directamente calcinado. El incremento de temperatura a nivel macroscópico fue monitoreado por la inserción de un termopar tipo K en el lecho de la muestra. Los datos de temperaturas fueron colectados por medio del software Labview®.

Remoción del surfactante mediante reacción Fenton. En un experimento normal, la muestra de material meso-fase suave fue estabilizada con H_2O_2 al 30% peso (Merck) a una relación de 100 mL / g con agitación hasta tener una mezcla homogénea. La concentración de hierro fue fijada a 10 ppm y el pH fue ajustado a 4 con una solución diluida de HNO_3. La reacción se llevó a cabo a 70 °C por 24 horas. El material húmedo fue secado directamente o llevado al equilibrio (a temperatura ambiente durante 24 horas) con n-butanol (Acros Organics, 99% extra puro) o N,N-dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich, ACS reactivo ≥ 99.8%) para intercambiar el agua de los poros por dichos solventes. Para detalles adicionales se puede consultar uno de nuestros trabajos previos [18]. Los materiales así obtenidos fueron también térmicamente tratados a alta temperatura en diferentes lotes para cada temperatura.

Caracterización de los materiales. El contenido del surfactante fue cuantificado por Termo gravimetría (TGA por sus siglas en inglés) en un equipo Mettler Toledo (TGA/SDTA851e) usando flujo de aire de 80 ml/min a condiciones normales de presión. La temperatura fue incrementada desde 30 hasta 900 °C a una velocidad de 10 °C/min. Las mediciones de SAXS fueron llevadas a cabo en un equipo Bruker NanoStar. Los análisis se realizaron en un rango de 2θ 1.5 – 3.0 a una distancia entre el detector y la muestra de 1.08 m para obtener gran precisión en la posición de la reflexión 100. La meso-fase suave conteniendo el surfactante (**P**) fue analizada a 64 cm para obtener las reflexiones secundarias, las cuales aparecen entre 2θ = 3.5° y 5°, para asegurar que se trata de la estructura del MCM-41. Las imágenes obtenidas por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) fueron realizadas en un Microscopio TEM/STEM JEOL 2100 F operado a 200 kV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para obtener una meso-fase suave del MCM-41, es decir, sin alto grado de condensación, se seleccionó un procedimiento de síntesis a baja temperatura sin estabilización hidrotérmica (Grün *et al.,* 1999). Los análisis SAXS muestran que la meso-fase así sintetizada presenta un orden 2D hexagonal bien definido (Figura 1a), el cual fue verificado por TEM (Figura 1b). La concentración de CTMABr resultó 45% peso determinada por TGA (Figura 2, patrón de referencia **P**). La contracción que sufrió la estructura por calcinación directa fue alrededor del 11%, éste se determinó a partir de la reflexión 100, como se puede observar en la figura 4 (patrones de los materiales **P** y **DC**).

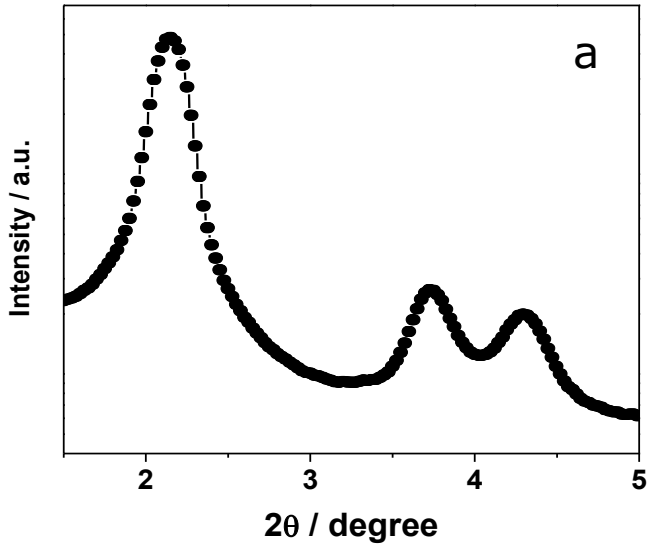


***Figura 1**. a) Análisis SAXS y b) Microscopía TEM de la meso-fase estudiada de MCM-41. Figuras tomadas de la referencia (López Pérez et al., 2014).*

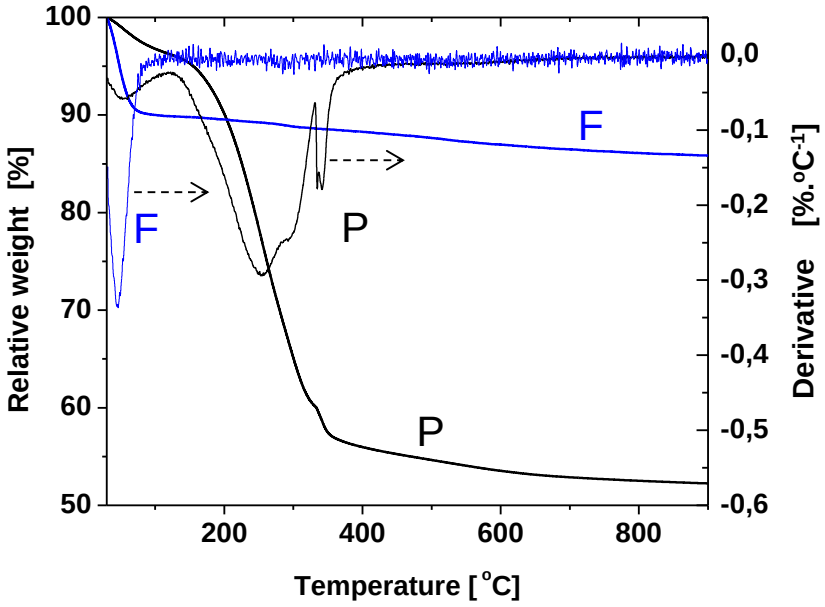


***Figura 2.** Análisis TGA en aire del precursor (P) y después de la remoción del surfactante (F) MCM-41 de MCM-41. Figura tomada de la referencia (López Pérez et al., 2014).*

El efecto de la calcinación directa en la estructura del material es ilustrada esquemáticamente en la figura 3 parte superior, donde la celda unitaria contraída a partir de a_0^P a a_0^{DC} debido a la formación térmica de los enlaces Si-O-Si vía condensación ≡Si-OH + OH-Si≡ (Schüth *et al*., 2002) (a_0^P es la celda unitaria hexagonal de la meso-fase con el surfactante, y a_0^{DC} es la del material directamente calcinado).

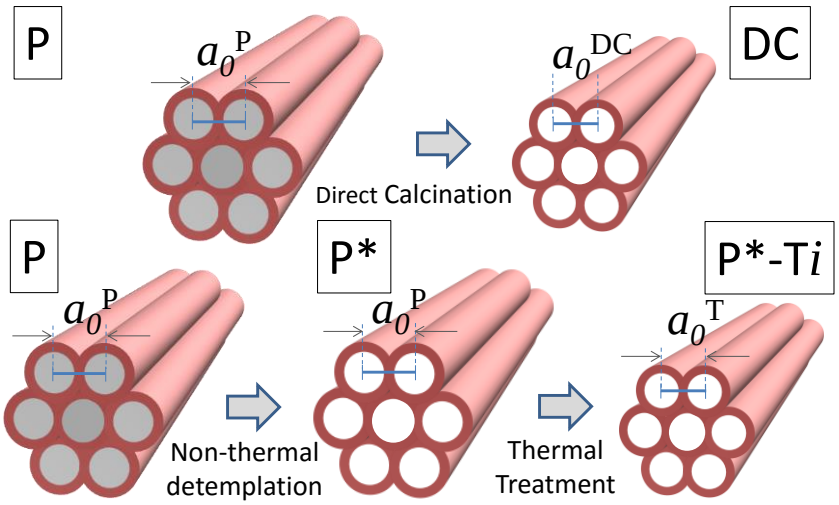


Figura 3. *Arriba) Calcinación directa del MCM-41 con estructura 2D-hexagonal conteniendo el surfactante orgánico; Abajo) Enfoque propuesto para determinar los puntos calientes a nivel microscópico vía una estructura intermediaria con el surfactante completamente removido (P*) que idealmente no debería tener contracción estructural. Ti corresponde a la temperatura aplicada a P* que se requiere para obtener similar contracción que el material directamente calcinado P*(T_i). Figura Tomada de la referencia (López Pérez et al., 2014).*

Hemos formulado la hipótesis de que la temperatura incrementa temporalmente por encima de 550 °C debido a que el calor proveniente de la combustión de los compuestos orgánicos se relaja. La figura 3 en la parte de abajo ilustra una ruta propuesta para determinar el máximo incremento de la temperatura local durante la calcinación directa. El material ideal, denotado como P*, podría tener las tres siguientes características: debe ser completamente removido el surfactante; debe poseer una celda unitaria similar a la meso-fase sintetizada (P) y; debe poseer estabilidad térmica igual a la de P. Cuando este material original es calcinado a varios incrementos de temperatura, la estructura se contraerá, este material es denotado como P*(T_i). La temperatura de los puntos calientes a nivel microscópico será la temperatura a la cual la contracción de P*(T_i) coincide con la contracción del material directamente calcinado (DC). Por lo tanto, T_i corresponde a la temperatura requerida para obtener similar contracción que con el material DC. En ausencia de puntos calientes, esta temperatura debería ser la temperatura del set point del horno: 550 °C.

En este estudio empleamos la reacción Fenton siguiendo el protocolo reportado recientemente por López Pérez *et al*., 2013; para remover el surfactante orgánico en dónde para el paso de la oxidación se utiliza una mezcla acuosa de H_2O_2 en presencia de 10 ppm de Fe a 70 °C; esta mezcla genera radicales $OH^{\bullet}$ altamente oxidantes y que están disponibles para oxidar completamente al surfactante CTMABr en CO_2 y H_2O. La aplicación de la reacción Fenton promueve completamente la remoción del surfactante de los poros de la meso-fase del MCM-41 como se puede observar en el análisis de TGA (ver figura 2) con una amplia pérdida de peso (desde 180 a 900 °C) de 3.8% peso debido a la

deshidroxilación de la superficie, este resultado es consistente con los resultados previamente reportados (López Pérez *et al*., 2013). La caracterización del material secado en presencia de agua (W-110) muestra que existe una substancial supresión de la intensidad de la principal difracción (100) como se puede observar en la Figura 4 (patrón W-110). Este efecto está en contraste con lo esperado: una reflexión más intensa debido a un mejor contraste entre las cavidades y paredes después de la eliminación del surfactante orgánico [21]. Se demostró que tales daños estructurales se asocian con la falta de estabilización hidrotérmica en el protocolo de síntesis empleado y con la falta de calcinación, lo cual genera una estructura inestable. La supresión del orden estructural surge de la tensión capilar que se produce durante el secado, la cual es capaz de deformar la estructura. La estructura puede ser preservada cuando el material sólido es intercambiado y secado en un solvente de baja tensión superficial, tal como hemos sugerido n-Butanol (López Pérez *et al*., 2013).

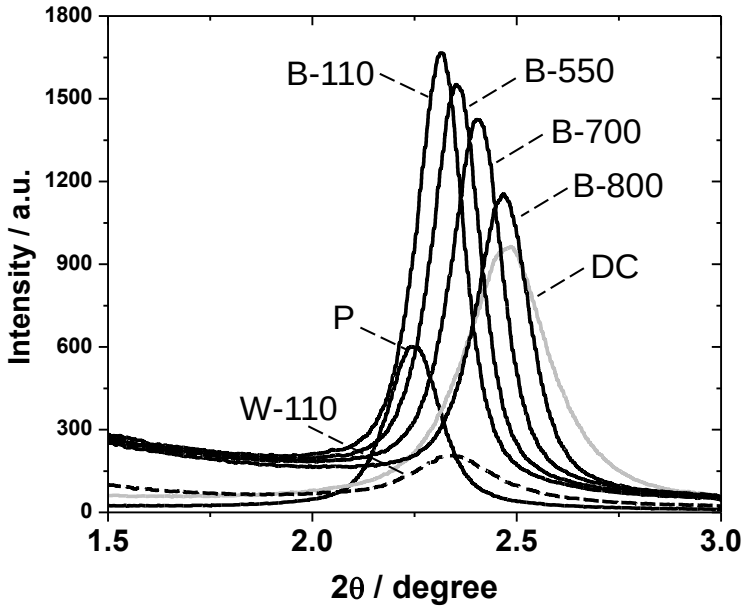


Figura 4. *Patrones SAXS en el rango de 1.5-3° de las meso-fase después de la remoción del surfactante combinado con el intercambio en n-Butanol y secado: a 110 °C (B-110) y subsecuentemente tratamiento térmico a 550 °C (B-550); 700 °C (B-700) y 800 °C (B-800). El precursor (P), la meso-fase calcinada directamente (DC) y la muestra secada en presencia de agua después de la reacción Fenton, fueron incluidas para efectos de comparación. Figura tomada de la referencia (López Pérez et al., 2014).*

El resultado SAXS del patrón del material que fue equilibrado en n-Butanol después de aplicar Fenton (Figura 4, patrón B-110) muestra una mejoría en la intensidad, comparada con la contraparte W-110 y el precursor del material P. B-110 también muestra un pequeño porcentaje de contracción (3%) relativo a la tensión superficial del n-Butanol (Tabla 1), que produce mínimo estrés capilar. Esta observación es consistente con resultados previos (López Pérez *et al*., 2013). A pesar de tener cierto grado de contracción, asumiremos que el material B-110 puede representar la hipotética estructura original P* para proveer una aproximación del incremento local de temperatura. B-110 fue calcinada en presencia de aire extra seco a varias temperaturas para evaluar el nivel de contracción en la reflexión 100 (Figura

4). Se encontró que la contracción del material tratado a 550 °C (B-550) fue notablemente baja que la del material DC. Este resultado parece ser una indicación de que la calcinación directa debe tener una fuga térmica. Los patrones SAXS de los materiales B-110 tratados térmicamente exhiben un cambio regular de la reflexión 100 y una progresiva reducción en sus intensidades (Figura 4). El material tratado a 800 °C virtualmente coincide con la contracción del material calcinado directamente (DC). Por lo tanto, el incremento de temperatura es de 250 °C comparado con la temperatura nominal de calcinación (550°C).

Adicionalmente, N,N-Dimetilformamida (DMF) fue también utilizada como solvente en el intercambio con agua. La tabla 1 compara las propiedades fisicoquímicas del n-Butanol y de la DMF con el agua. Ambos solventes presentan baja tensión superficial y altos puntos de ebullición que el agua; este último dato es importante para facilitar la evaporación del agua preferencialmente en el caso de tener trazas de agua remanente en la muestra.

Tabla 1. *Propiedades físicas de los solventes utilizados adaptados de la referencia (CRC, 2011).*

Solvente	Punto de Ebullición (°C)	Tensión Superficial, γ (mN/m @ 25 °C)
Agua	100.0	71.95
DMF	153.0	35.74
n-Butanol	118.1	24.93

El material que fue equilibrado en DMF después de la reacción Fenton (Figura 5, patrón DMF-110) muestra una contracción estructural del 4% y una moderada intensidad dispersa comparada con el material B-110 (figura 4). Este resultado es relativo a la tensión superficial de la DMF que es 1.4 veces más grande que el valor del n-Butanol (tabla 1). La aplicación del incremento de temperatura del material DMF-110 indicó que la contracción del material DC queda entre DMF-700 y DMF-800 (Figura 5). La interpolación indica que el patrón a 740 °C coincidiría con la contracción del material DC. Basado en estos resultados, el incremento de temperatura detectado usando DMF en el equilibrio es aproximadamente 190 °C asumiendo que la DMF no afecta al material durante el equilibrado.

El incremento de temperatura cuando se utiliza n-Butanol es más alto comparado con DMF, 250 y 190 °C, respectivamente. Tenemos la hipótesis de que el n-Butanol provee un valor más aproximado porque las propiedades básicas de la DMF (Kolthoff *et al*., 1970) no le permiten ser completamente químicamente inerte con la estructura durante el equilibrio. Esto es fundamentado por el hecho de que el material DMF-110 exhibe muy bajo orden comparado con el material B-110, indicando que la estructura experimenta algunos cambios durante el equilibrado. La magnitud del incremento de temperatura, 190-250 °C, está en el orden de magnitud reportada para el efecto de incandescencia (Hahn *et al.,* 2001; Hahn *et al.,* 2005), que es, un aumento de temperatura repentino durante la activación exotérmica de ciertos hidróxidos. La magnitud observada es substancialmente más alta que el incremento de la temperatura macroscópica experimentalmente observada, que fue 25 °C (máxima temperatura de 575 °C). Estos resultados son interpretados como sigue: el incremento de temperatura microscópico puede ocurrir, pero localmente en las paredes por un periodo corto - y este incremento es en realidad más alto que el valor macroscópicamente observado (medido por un termopar) – pero la estructura altamente porosa disipa rápidamente el calor. Un segundo efecto es que el vapor generado durante la calcinación directa puede tener un efecto remarcablemente negativo en el orden ya que es ausente cuando el material derivado de Fenton es tratado térmicamente o cuando la estabilidad térmica del material al cual se le removió el surfactante por medio de la reacción Fenton es mayor que la de la meso-fase sintetizada y que no puede ser considerada como el material P* (Figura 3). Este último efecto significa que las estructuras sin absolutamente nada de surfactante (B-110 y DMF-110) requiere

más alta temperatura que la meso-fase suave así sintetizada (P) para obtener similar contracción. Notablemente, una combinación de estas tres (o más) efectos pueden existir, y todos estos efectos ponen de relieve la complejidad de un proceso aparentemente simple.

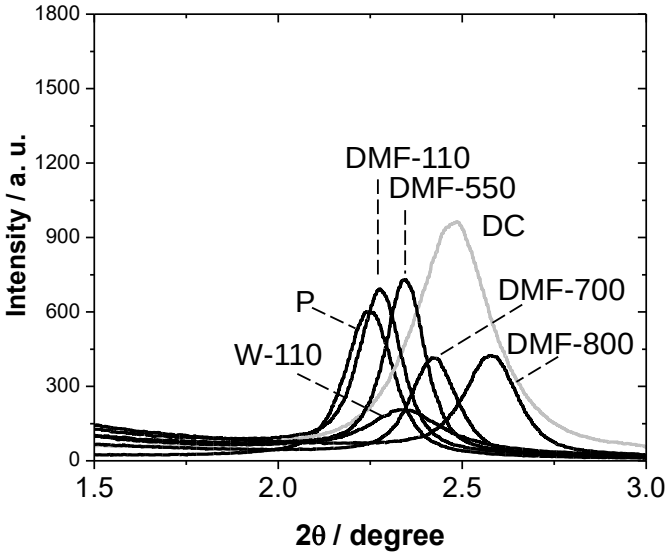


Figura 5. *Resultados SAXS de los patrones de la meso-fase del MCM-41 después de la remoción del surfactante combinado con N,N-dimetilformamida (DMF) equilibrado y secado: secado a 110 °C (DMF-110) y los subsecuentes tratamientos térmicos a 550 °C (DMF-550); 700 °C (DMF-700) y 800 °C (DMF-800). El precursor y el material calcinado directamente así como el material secado en presencia de agua son incluidos por comparación. Figura tomada de la referencia (López Pérez et al., 2014).*

CONCLUSIONES

A una muestra de MCM-41 sintetizado sin estabilización hidrotérmica (material suave) se le removió completamente el surfactante orgánico a baja temperatura vía reacción Fenton, posteriormente fue equilibrado y secado en presencia de solventes con baja tensión superficial (n-Butanol o DMF). Dicho material fue usado para estimar el incremento de temperatura (puntos calientes) durante la calcinación de la meso-fase suave. Esta estimación fue realizada a través de un estudio sistemático y comparativo por medio de SAXS sometiendo dichas muestras a tratamientos térmicos incrementando las temperaturas. El incremento microscópico de temperatura obtenido usando dos solventes son del mismo orden, 190 y 250 °C, respectivamente, el cual es consistente con el efecto de incandescencia. Sin embargo, estos valores son substancialmente más altos que el valor experimental macroscópico (25 °C). Varios factores son propuestos para su estudio, tales como escala de tiempo de los puntos calientes a nivel microscópico, el efecto del vapor durante la calcinación y la estabilidad térmica de las estructuras derivadas del n-Butanol o DMF.

REFERENCIAS

Cejka J., van Bekkum H., Corma A., Schüth F.(Eds.) (2007). Introduction to Zeolite Science and Practice, 3rd revised edition, *Stud. Surf. Sci. Catal*. 168, Elsevier, Amsterdam. 254.

Cornils B., Herrmann W. A., Mukler M., Wong C. H. (2007). Catalysis from a to Z. 3rd ed. Weinheim: Wiley. 672. CRCPress. (2011). 92nd ed.

Grün M., Unger K. K., Matsumoto A., Tsutsumi K. (1999). Novel Pathways for the Preparation of Mesoporous MCM-41 materials: Control of Porosity and Morphology. *Microporous and Mesoporous Materials*, 27. 207.

Hahn A., Ressler T., Jentoft R. E., Jentoft F. C. (2001). *Chemical Communication*. 537.

Hahn A. H. P., Jentoft R. E., Ressler T.,.Weinberg G., Schlögl R., Jentoft F. C. (2005). Rapid Genesis of Active Phase during Calcination of Promoted Sulfated Zirconia Catalysts. *Journal of Catalysis,* 236. 324.

Kleitz F., Schmidt W., Schüth F. (2003). Calcination Behavior of Different Surfactant-templated Mesostructured Silica Materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, 65. 1.

Kockrick E., Frind R., Rose M., Petasch U., Böhlmann W., Geiger D.,et al. (2009). Platinum Induced Crosslinking of Polycarbosilanes for the Formation of Highly Porous CeO_2/Silicon Oxycarbide Catalysts. *Journal of Materials Chemistry*, 19. 1543.

Kolthoff I. M., Chantooni M. K., Smagowskil H. (1970). *Analytical Chemistry,* 13. 1622.

Lacroix M., Dreibine L., deTymowski B., Vigneron F., Edouard D., Bégina D., et al. (2011). Silicon Carbide Foam Composite Containing Cobalt as a Highly Selective and Re-usable Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst. *Applied Catalysis A: Gen,* 397. 62.

Ledoux M. J., Crouzet C., Pham-Huu C., Turines V., Kourtakis K., Mills P. L., et al. (2001). High-Yield Butane to Maleic Anhydride Direct Oxidation on Vanadyl Pyrophosphate Supported on Heat-Conductive Materials: β-SiC, Si_3N_4 and BN. *Journal of Catalysis,* 203. 495.

López Pérez L., Ortiz Iniesta M. J., Heeres H. J., Melián-Cabrera I. (2014). Hot-spots during the calcination of MCM-41: a SAXS comparative analysis of a soft mesophase. *Materials Letters*, 118. 51–54.

López Pérez L., Ortiz Iniesta M. J., Zhang Z., Agirrezabal-Telleria I., Santes M., Heeres H.J., Melián-Cabrera I. (2013). Detemplation of Soft Mesoporous Silica Nanoparticles with Structural Preservation. *Journal of Materials Chemistry* A, 1. 4747.

López Pérez L., Perdriau S., ten Brink G., Kooi B. J., Heeres H. J., Melián-Cabrera I. (2013). Stabilization of Self-Assembled Alumina Mesophases. *Chemistry of Materials*, 25. 848.

Schüth F., Sing K., Weitkamp J. editors. (2002). Weinheim: Wiley-VCH. 1551.

Schüth F., Sing K., Weitkamp J. editors. (2002). Weinheim: Wiley-VCH. 1354.

Sorrentino M., Steinbrecher L., Hazel F. (1969). The Glow Phenomenon in Colloidal Hydrous Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31. 307.

Wen C., Liu Y., Guo Y., Wang Y., Lu G. (2010). *Chemical Communications*, 46. 880.

Xu J., Liu Y. M., Xue B., Li Y. X., Cao Y., Fan K. N. (2011). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13. 10111.

Zhu H. Y., Riches J. D., Barry J. C. (2002). *Chemistry of Materials,* 14. 2086.

Intercalación de cloxacilina sódica en hidrotalcita y su evaluación como bactericida de *Escherichia coli*

Santana Cruz Alejandra[1], Flores Moreno Jorge Luis[1], Soto Portas María Lídice[1]
Lima Muñoz Enrique[2], Guerra González Roberto[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales
Circuito exterior s/n, Cd. Universitaria, Del. Coyoacán, México, D.F., CP 04510.

[3]Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Química
Avenida Francisco J. Múgica s/n Ciudad Universitaria, Morelia, Michoacán, México, CP 58030.

sca@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 8 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se prepararon distintos materiales híbridos orgánico/inorgánicos y se evaluó su desempeño como bactericida de *Escherichia coli. El* material híbrido consistió en la asociación de un hidróxido doble laminar inorgánico, o compuesto tipo hidrotalcita ZnAl-NO_3, con aniones de una molécula orgánica con actividad antibacterial (cloxacilina sódica). El material híbrido fue sintetizado por intercambio iónico estudiando el efecto de las variables: tiempo, temperatura y medio de intercambio. La caracterización de los materiales se llevó a cabo por difracción de rayos-X y espectroscopia de FTIR. Se observó que la matriz inorgánica de partida ZnAl no mostró actividad antibacterial alguna; sin embargo, el material hibrido se comportó como bactericida de *E. coli*.

Palabras clave: hidrotalcita, ZnAl, cloxacilina sódica, *Escherichia coli*

ABSTRACT

In this work hybrid organic/inorganic materials were prepared and evaluated as bactericid for *Escherichia coli*. The hybrid materials consisted in the association of an inorganic layered double hydroxide or hydrotalcite-like compound (ZnAl-NO_3), with organic molecules with antibacterial activity (cloxacillin sodium). The hybrid material was synthesizer by ion exchange. The variables were: time, temperature and exchange medium. The materials was characterized by X-ray diffraction and FTIR spectroscopy. The inorganic matrix ZnAl not showed antibacterial activity; however, the hybrid material was bactericidal *E. coli*.

Key words: hydrotalcite, ZnAl, cloxacillin sodium, *Escherichia coli*

INTRODUCCIÓN

En los últimos años la síntesis de nuevos materiales ha recibido una atención considerable; en particular los nanocompuestos (P.M. Ajayan, L.S. Schadler, 2004), los portadores de ADN, de péptidos y proteínas. En general se trata normalmente de productos bioactivos. Dentro de los nanocompuestos de interés pueden considerarse a los coloides, geles, copolímeros, medios porosos inorgánicos entre los que destacan los materiales laminares de la familia de las arcillas. De estos últimos existe en gran variedad y pueden ofrecer características fisicoquímicas bien definidas como el área superficial específica, la porosidad y, tanto el ordenamiento laminar, como el espacio interlaminar. Gracias a éste último, estos materiales tienen la capacidad de actuar como matrices inorgánicas receptoras de moléculas orgánicas de interés biológico y dar lugar a la formación de materiales híbridos interesantes, en ocasiones de orden nanométrico (Oh, Biswick, and Choy, 2009).

Dentro de la variedad de matrices inorgánicas biocompatibles podemos encontrar a los hidróxidos dobles laminares (HDL) comúnmente llamados materiales tipo hidrotalcita, que son materiales baratos, fáciles de sintetizar y poseen una textura nano-organizada. Éstos han sido estudiados principalmente en cuestiones biomédicas porque ofrecen una lenta y adecuada liberación de diversas moléculas o iones (U. Costantino et al. 2008; Xu et al. 2006).

Los HDL se representan por la fórmula general $[M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2\ (A^{n-})_{n/x}]\bullet mH_2O$, donde M^{II} y M^{III} son cationes divalentes y trivalentes respectivamente, A^{n-} es el anión que reside en la región interlaminar (F. Trifirb 1991). Su estructura cristalina deriva de la estructura laminar de la brucita, $Mg(OH)_2$, en la cual el catión Mg^{2+} se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo. Estos octaedros están dispuestos de tal manera que comparten sus aristas formando láminas bidimensionales. Cuando en la brucita los iones Mg^{2+} se sustituyen por iones trivalentes con radios iónicos similares, como el Al^{3+}, se origina una carga positiva en la lámina. Esta carga total positiva se compensa por aniones como CO_3^{2-}, NO^{3-}, Cl^-, etc., los cuales se posicionan en la región interlaminar, en donde también se encuentran moléculas de agua de cristalización. Los aniones situados en la región interlaminar son móviles y pueden intercambiarse por otros de naturaleza distinta. Esta propiedad de los HDL se denomina intercambio iónico (Khan 2002; Leroux and Taviot-Guého 2005; Newman, S.P., Jones 1998), y puede ser aprovechada para introducir y hospedar aniones inorgánicos, orgánicos o biomoléculas. Los sólidos así intercambiados (intercalados) pueden aplicarse en campos muy diversos como la catálisis (Turco et al. 2004), el almacenamiento y liberación de fármacos (Ambrogi et al. 2003; Tammaro et al. 2007) y en la protección del medio ambiente (Inacio et al. 2001). Cabe señalar que estos materiales se volvieron interesantes para la administración y liberación controlada de fármacos a partir de que Choi y colaboradores lograran la intercalación de DNA en la región interlaminar de una hidrotalcita MgAl (Choy et al. 1999).

En la literatura existen distintos métodos mediante los cuales se puede llevar a cabo la intercalación de distintos aniones en la región interlaminar de un HDL. Estos métodos están basados en propiedades particulares inherentes a los HDL como es el efecto memoria, y el intercambio iónico. Sin embargo, en este trabajo solo se enfatizara en el intercambio iónico.

Esta propiedad de los HDL denomina intercambio iónico (Khan 2002; Leroux and Taviot-Guého 2005; Newman, S.P., Jones 1998), puede ser aprovechada para introducir y hospedar aniones inorgánicos, orgánicos o biomoléculas por ejemplo monofosfatos de nucleósidos y el ácido desoxirribonucleico (Choy et al. 1999), ADN (Desigaux et al. 2006). Los sólidos así intercambiados (intercalados) pueden aplicarse en campos muy diversos como la catálisis, el reformar del metanol (Turco et al. 2004), el almacenamiento y liberación de fármacos, como antiinflamatorio no esteroideo (Ambrogi et al. 2003), antibiótico como cloranfenicol (Tammaro et al. 2007) y en la protección del medio ambiente como eliminación del ácido 4-cloro-2-metilfenoxi acético (Inacio et al. 2001). Cabe señalar que estos materiales se volvieron interesantes para la administración y liberación controlada de fármacos a partir

de que Choi y colaboradores lograran la intercalación de DNA en la región interlaminar de una hidrotalcita MgAl(Choy et al. 1999). No existe aplicación alguna en cuanto a la preparación de materiales híbridos a base de HDL y moléculas antibacteriales con su respectiva evaluación, en particular con la inhibición de *Escherichia Coli* (*E. coli*). Sin embargo para estas bacterias, se ha estudiado la inhibición con nanopartículas de plata soportadas en zeolitas (Guerra et al, 2012). *E. coli* es una bacteria que se encuentra presentes en algunos medios nutritivos, principalmente provenientes de las aguas de riego. *E. coli* puede causar algunas enfermedades en los humanos entre las que destacan la diarrea y la disentería. Esta bacteria puede eliminarse por distintos antibacteriales cuyas eficiencias dependen de sus propiedades fisicoquímicas (Chopra 2007). En este trabajo se puso énfasis en la preparación del material híbrido y se eligieron algunos materiales para la evaluación antibacterial.

METODOLOGÍA

Síntesis de los hidróxidos dobles laminares**:** los sólidos ZnAl-NO_3 fueron sintetizados por el método de urea (Inayat, Klumpp, and Schwieger 2011). Los cationes Zn^{2+} y Al^{3+} precipitan en forma de HDL gracias a la hidrólisis de urea a 90 °C a partir de una solución de nitratos de Zn y Al durante 10 h. Para evitar la intercalación del CO_3^{2-} que proviene de la hidrólisis de la urea se introduce un exceso de NH_4NO_3 que proporciona iones NO^{3-} en la solución.

Para la intercalación por intercambio iónico, y de manera general, en un matraz de bola de 3 bocas se colocaron 2.8 mmol de la molécula biológicamente activa en 25 mL de H_2O desionizada y libre de CO_2. Finalmente el pH de las solución se ajustó a 9 con NaOH 0.1M. Posteriormente la solución se burbujeó durante 30 minutos con argón a fin de purgar el sistema de aire y mantener una atmosfera inerte. Finalmente, se adicionaron 0.55 g del hidróxido doble laminar en su forma ZnAl-NO_3. El burbujeo con argón se mantuvo durante 1 h para finalmente sellar el sistema y asegurar la presencia de una atmósfera inerte. El sistema se dejó en agitación durante 7 días a temperatura ambiente. Luego de este tiempo, el sólido se separa de la solución por centrifugación y se lava con H_2O desionizada libre de CO_2 y finalmente se seca a 50 °C durante 48 h en estufa.

A fin de optimizar el grado de intercalación de los aniones correspondientes en los HDL, surgió la necesidad de hacer variar algunos parámetros; por ejemplo, el tiempo de intercalación, la temperatura de intercambio, el medio de intercambio (solo agua, o etanol y etilenglicol (Gonzalo Abellán, Filippo Busolo 2012) y temperatura de secado. Los cambios realizados para los diferentes materiales híbridos se muestran en la siguiente tabla:

Caracterización fisicoquímica de los hidróxidos dobles laminares y materiales híbridos: Se realizó por difracción de rayos-X (XRD) en un difractómetro Philips XPERT PRO. Las muestras se analizaron en forma de polvo en un intervalo de 4-80 de 2θ. Los espectros de infrarrojo (FTIR) se obtuvieron en un espectrofotómetro NICOLET MAGNA IR 750, desde 4000-400 cm^{-1}; la metodología utilizada para registrar los espectro fue formar una pastilla mezclando la muestra con KBr en una relación de 1:100 p/p en una prensa.

***Tabla 1**. Materiales híbridos con distintas variaciones*

Material híbrido ZnAl-NO_3 Cloxacilina	Tiempo de intercalación(días)	Temperatura de intercambio (° C)	Medio de intercambio	Temperatura de secado (°C)
M1	7	25	H_2O	50
M2	7	25	Etanol-H_2O	50
M3	5	25	Etanol-H_2O Etilenglicol	50
M4	5	25	Etanol-H_2O Etilenglicol	25
M5	7	25	Etanol-H_2O Etilenglicol	50
M6	7	70	Etanol-H_2O Etilenglicol	25

Evaluación de la actividad antibacterial. El cultivo inicial de la cepa *E. coli* se realizó por incubación en caldo de tripticaseina durante 24 h. La velocidad de crecimiento bacteriano se determinó por conteo del número de colonias sobrevivientes en un agar conveniente. Se inocularon 18 mL de medio de tripticaseina fresco con el cultivo inicial y se estudiará el crecimiento 35 °C en agitación continua a 30 rpm y se agregaron diferentes cantidades de material híbrido conteniendo diferentes antibacteriales. Se contará el número de colonias en función del tiempo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis de hidróxidos dobles laminares ZnAl-NO_3, fue obtenida por el método de urea, aunque no se muestre el espectro de RX, los resultados muestran los siguiente: en 2θ=9.86 correspondiendo a las distancias interplanares d_{003}, igual a 8.96° y un parámetro de red *c* = 26.88 Á. La distancia corresponde efectivamente a nitratos en la región interlaminar (V. Costantino and Pinnavaia 1995; Miyata 1983).

El análisis de IR se pudo observar la banda de absorción que normalmente se asocia al modo de vibración de flexión de los grupos O-H en las moléculas de H_2O aparece a 1616 cm^{-1} para los sólidos de ZnAl-NO_3. La región del IR que se encuentra por debajo de 1000 cm^{-1} contiene bandas que se asignan a modos de vibración de los enlaces M-O y O-M-O que conforman la red. Finalmente, desde el punto de vista del IR, lo más importante en la caracterización de los modos de vibración de los aniones que residen en el espacio interlaminar la banda de correspondiente a la vibración de NO_3 correspondiente a la banda a 1384 cm^{-1} para ZnAl-NO_3. ν_3 del grupo NO_3^- (F. Trifirb 1991).

Después de obtener el hidróxido doble laminar correspondiente a ZnAl- NO_3^-, se prosiguió a realizar las pruebas de intercalación por el método de intercambio iónico, basados en la metodología descrita anteriormente.

Las primeras dos intercalaciones muestran el estudio sobre el medio en el cual puede llevarse a cabo la intercalación, en la base propuesta el medio es solo agua (M1), y en la segunda el cambio se dio en un medio a base de etanol agua (M2), en proporciones iguales. En la figura 6, se puede observar el difractograma de ambas muestras; en la primera (A) es posible visualizar un espectro sin cambios respecto al ZnAl sintetizado, sin embargo en el segundo (B) existe un desplazamiento del plano d_{003} hacia la derecha, el cual manifiesta un incremento en la región interlaminar, que podría atribuirse a la

intercalación de cloxacilina sódica, sin embargo, la estructura muestra aun picos característicos de ZnAl- NO_3^-. Para reafirmar la intercalación en la figura 6, se muestra el espectro de infrarrojo de ambos materiales. En el primero (A) es posible ver solo la banda característica a los nitratos (1368) y en el segundo (B) existen más bandas, por mencionar solo algunas, se tiene en 1714 el estiramiento asimétrico grupo carbonilo ($\nu_{C=O}$) en la función carboxílica (-COOH), en 1640 el estiramiento asimétrico ($\nu_{C=O}$) del enlace C=O del anillo, y también es posible observar aun la banda de los nitratos, lo cual confirma la existencia de cloxacilina sódica, aunque no intercalada completamente.

Es importante centrarse en el estudio profundo del espectro de rayos X, en el cual se observó el primer indicio de intercalación, dado que el primer pico asignado al plano d_{003} es el que muestra el espacio interlaminar, de allí se puede determinar la altura que tiene y predecir qué posición tiene la molécula. Cabe mencionar que si el pico se encuentra a menores ángulos el espacio que hay entre cada lamina es mayor. Las reflexiones d_{006} y d_{009} son los armónicos.

El plano d_{003} para M1 y M2 se encuentran 11.56° y 6.8° (2θ) respectivamente, lo cual daría un espacio interlaminar de 7.64 y 12.99 Å, en la primera muestra se puede observar que el espacio interplanar es muy pequeño y correspondiente a nitratos, en la segunda el espacio es aún más grande el cual si corresponde al espacio que puede ocupar la cloxacilina.

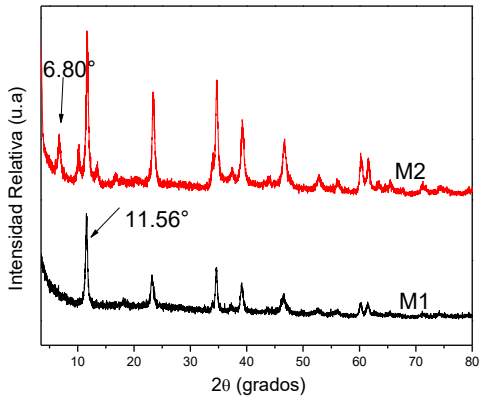


Figura 6. *Patrón de DRX ZnAl-Clox, con medio de disolución M1)H_2O M2) Etanol- H_2O*

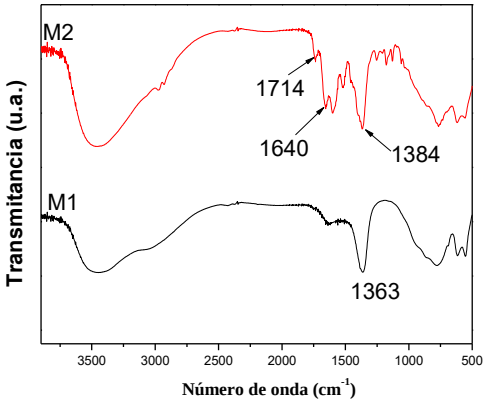


Figura 7*. Espectros de infrarrojo ZnAl-Clox, con medio de disolución M1) H_2O M2) Etanol- H_2O*

Partiendo del resultado anterior en el cual se observa que el medio de dilución es importantes, se prosigue a realizar materiales con otro medio de dilución, ya reportado anteriormente (Gonzalo Abellán,

Filippo Busolo 2012), el etilenglicol puede ayudar significativamente puesto que la función de este compuesto es abrir la laminas para dejar entrar moléculas de gran tamaño en la región interlaminar, sin tener algún efecto secundario en su aplicación.

El material M3 y M4, contemplan el medio de dilución, ambas con mezcla etanol-agua y etilenglicol, por otro lado muestran variación en la temperatura de secado, la primera mantiene las condiciones generales antes mencionadas, y la segunda disminuyen la temperatura de secado a 25 °C (temperatura ambiente). Ambas con un tiempo de intercalación menor al establecido, 5 días.

Observando la figura 8, se puede asumir la diferencia de temperatura entre el secado a temperatura ambiente y el establecido inicialmente de 50°C, no genera gran importante, aunque el plano d_{003} aparece a diferente 2θ, la variación es menos de un grado, sin embargo, si se tuviera que explicar tal comportamiento asumiríamos que a mayor temperatura de secado la distancia interplanar es mayor que a menor temperatura, y esto podría explicarse con el hecho de que el tiempo que llevara obtener el material ya seco, será mayor a menor temperatura, esto podría generar una afectación con el tiempo de exposición al medio, cuando aún está húmedo. Por otro lado se tendría que valorar el tiempo de secado de un material y otro, y ver sí el esperar más tiempo para secar es proporcional a mejores resultados en la aplicación. Dado lo anterior, se decidió seguir con la metodología planteada en cuanto a temperatura de secado.

Teniendo en cuenta los resultados anteriores, se prosiguió, a variar la temperatura a la cual se lleva el intercambio iónico. El material M6 fue preparado con las condiciones iniciales de concentración, las variables fueron: el medio de dilución en etanol-agua etilenglicol, 7 días de intercalación y temperatura de 70 °C.

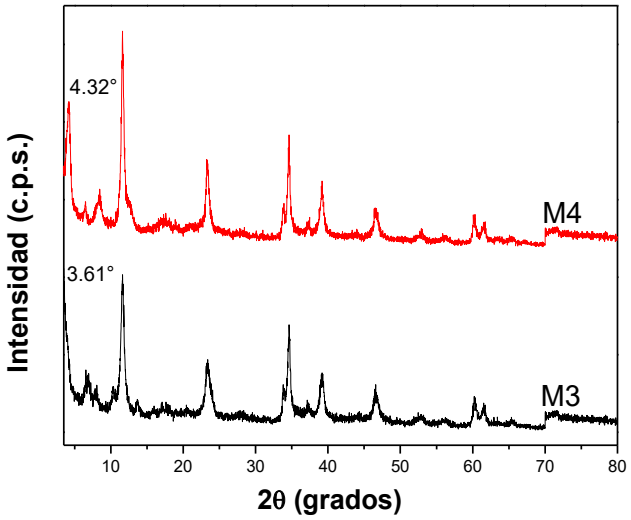


Figura 8. *Patrón de DRX ZnAl-Clox, variando la temperatura de secado. M3) 50 °C y M4) 25 °C*

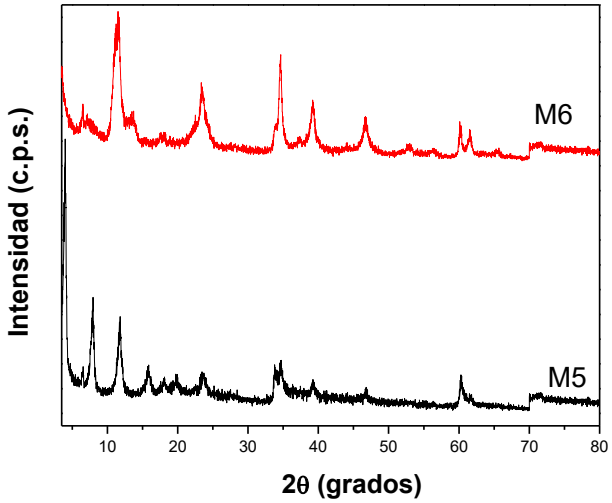


Figura 9. *Patrón de DRX ZnAl-Clox, variando la temperatura de intercambio. M5) 25 °C y M6) 70 °C. En la Figura 9, es importante observar que la temperatura a la cual se lleva la intercalación si es importante, obsérvese que a 70 °C la intercalación que se obtiene no es muy buena aunque hay intercalación, la estructura muestra solo un poco de intercalación, aun aparece el pico correspondiente a los nitratos; sin embargo la intercalación a temperatura ambiente muestra una intercalación completa, se encuentran los 3 primero picos correspondientes a los armónicos, el espacio interlaminar es de 22.13 y 13.78 Å.*

Para la evaluación antibacterial, se analizaron sólo dos materiales, uno que mostrara poco o nula intercalación M1, y el material que muestra una total intercalación M5; esto con el fin de observar y confirmar la actividad bactericida frente a *E. coli.*

En la tabla 2, se muestran los valores de la concentración mínima inhibitoria (CMI) y de la concentración mínima bactericida (CMB) de los dos materiales híbridos y de referencia, contra cepas de *E. coli*, utilizando el método de diluciones y siembra en agar, respectivamente. Con fines de reproducibilidad las determinaciones se hicieron por triplicado para cada material. Los valores reportados son el promedio de las CMI y CMB, en caldo y agar Mueller Hinton (MH) respectivamente. La turbidez en los tubos inoculados, permitió determinar la CMI después de las 24 horas de exposición de las bacterias frente al material híbrido. La cuantificación de colonias bacterianas que crecieron en placas con agar MH, se realizó después de 2, 4, 8, 18 y 24 horas de incubación a 37 °C.

Tabla 2. *CMI y CMB determinadas para los materiales híbridos y de referencia sobre cepas de E. coli*

	E. coli	
Material	**CMI (mg/mL)**	**CMB (mg/mL)**
ZnAl-NO_3	----	----
M5	5.5	6.5
M1	----	----

Según los resultados el material de referencia ZnAl-NO_3 no presentan ninguna actividad biológica contra *E. coli* pues tanto la CMI como la CMB son nulas. Así también para el material que tiene poca o nula intercalación (M1) no hay ninguna actividad. Por lo tanto, si los materiales híbridos presentan actividad antibacteriana contra esta cepa, se puede afirmar que ésta se debe atribuir al material híbrido

como tal, y si tampoco presenta el material considerado con poca intercalación, se puede afirmar que la intercalación de la cloxacilina si es importante en el segundo material.

La valoración del efecto bactericida de los materiales se realizó al medir la viabilidad celular a los 0, 5, 30, 60, 90 y 120 minutos después de la exposición e incubación de las bacterias con los distintos materiales (Tabla 3). La pauta de administración de los materiales bactericidas está en función de la CMB promedio determinada para cada bacteria las pruebas se realizaron por triplicado en placas con agar McConkey. Los resultados corresponden a la media de los tres experimentos, en promedio.

Los resultados obtenidos muestran que el material inicial ZnAl-NO_3, y el M1 no muestran inhibición sobre la cepa de *E. coli*, el porcentaje aumenta conformé pasa el tiempo, sin embargo en el material M5 el porcentaje de inhibición desciende hasta un 85 %. Es importante mencionar que a 2 horas se presentó una inhibición total de 15%, siendo un buen parámetro debido a la dificultad de lograr inhibir a la bacteria de *E. coli*.

***Tabla 3**. Porcentaje de colonias de E. coli que se inhibieron frente a los materiales a base de HDL ZnAl*

Tiempo (min)	ZnAl-NO_3	M1	M5
0	100	100	100
5	106	104	104
15	111	109	101
30	116	113	95
60	120	118	93
90	124	121	92
120	129	126	85

CONCLUSIONES

Se sintetizaron hidróxidos dobles laminares ZnAl, con NO_3^- y a partir de ellos se logró preparar una serie de materiales híbridos asociando introduciendo aniones de la cloxacilina sódica en la región interlaminar por el método de intercambio.

Los parámetros y condiciones de síntesis de los materiales híbridos juegan un papel importante en la obtención de éstos; así, para lograr materiales híbridos con alto grado de intercalación se tiene que utilizar un exceso del anión a intercalar, con respecto a la cantidad estequiométrica, y se prefiere llevar a cabo el proceso a temperatura ambiente.

Se obtuvieron sólidos poco cristalinos, solo un material muestra gran cristalinidad y es por efecto del medio de intercambio etanol-agua y etilenglicol.

Los HDL de partida, tomados como materiales de referencia, no presentaron actividad antibacteriana alguna frente a *E. coli*, pero sí desaceleran la proliferación bacteriana es decir que presentó un efecto bacteriostático del 15%.

El material híbrido que tenía alto grado de intercambio se evaluó, y se comportó como agente antibacteriano contra cepas de *E. coli*: específicamente como agente bactericida.

REFERENCIAS

Ambrogi, Valeria, Giuseppe Fardella, Giuliano Grandolini, Morena Nocchetti, and Luana Perioli. (2003). "Effect of Hydrotalcite-like Compounds on the Aqueous Solubility of Some Poorly Water-Soluble Drugs." Journal of pharmaceutical sciences 92(7): 1407–18.

Chopra, Ian. (2007). "The Increasing Use of Silver-Based Products as Antimicrobial Agents: a Useful Development or a Cause for Concern?" The Journal of antimicrobial chemotherapy 59(4): 587–90.

Choy, Jin-Ho, Seo-Young Kwak, Jong-Sang Park, Yong-Joo Jeong, and Josik Portier. (1999). "Intercalative Nanohybrids of Nucleoside Monophosphates and DNA in Layered Metal Hydroxide." Journal of the American Chemical Society 121(6): 1399–1400.

Costantino, Umberto, Valeria Ambrogi, Morena Nocchetti, and Luana Perioli. (2008). "Hydrotalcite-like Compounds: Versatile Layered Hosts of Molecular Anions with Biological Activity." Microporous and Mesoporous Materials 107(1-2): 149–60.

Costantino, VRL, and TJ Pinnavaia. (1995). "Basic Properties of Mg2+ 1-xAl3+ X Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions." Inorganic Chemistry 34: 883–92.

Desigaux, Léa, Malha Ben Belkacem, Peggy Richard, Joël Cellier, Philippe Léone, Laurent Cario, Fabrice Leroux, Christine Taviot-Guého, and Bruno Pitard. (2006). "Self-Assembly and Characterization of Layered Double hydroxide/DNA Hybrids." Nano letters 6(2): 199–204.

F. Trifirb, A.Vaccari PF. Cavani. (1991). "Hydrotalcite-Type Anlonlc Clays: Preparation, Properties and Applications." Catalysis Today 11: 173–301.

Gonzalo Abellán, Filippo Busolo, Eugenio Coronado. (2012). "Hybrid Magnetic Multilayers by Intercalation of Cu(II) Phthalocyanine in LDH Hosts." The Journal of Physical Chemistry 116(Ii): 15756–64.

Guerra, Roberto, Enrique Lima, Margarita Viniegra, Ariel Guzmán, and Víctor Lara. (2012). "Growth of Escherichia Coli and Salmonella Typhi Inhibited by Fractal Silver Nanoparticles Supported on Zeolites." Microporous and Mesoporous Materials 147(1): 267–73.

Inacio, J, C Taviot-Guého, C Forano, and J.P Besse. (2001). "Adsorption of MCPA Pesticide by MgAl-Layered Double Hydroxides." Applied Clay Science 18(5-6): 255–64.

Inayat, Alexandra, Michael Klumpp, and Wilhelm Schwieger. (2011). "The Urea Method for the Direct Synthesis of ZnAl Layered Double Hydroxides with Nitrate as the Interlayer Anion." Applied Clay Science 51(4): 452–59.

Khan, Aamir I. Dermot O'Hare. (2002). "Intercalation Chemistry of Layered Double Hydroxides: Recent Developments and Applications." Journal of Materials Chemistry 12(11): 3191–98.

Leroux, Fabrice, and Christine Taviot-Guého. (2005). "Fine Tuning between Organic and Inorganic Host Structure: New Trends in Layered Double Hydroxide Hybrid Assemblies." Journal of Materials Chemistry 15(35-36)

Miyata, Shigeo. (1983). "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds." Clays and Clay Minerals 31(4): 305–11.

Newman, S.P., Jones, W. (1998). "Synthesis, Characterization and Applications of Layered Double Hydroxides Containing Organic Guests." New Journal of Chemistry 22(2): 105–15.

Oh, Jae-Min, Timothy T. Biswick, and Jin-Ho Choy. (2009). "Layered Nanomaterials for Green Materials." Journal of Materials Chemistry 19(17): 2553.

P.M. Ajayan, L.S. Schadler, P.V. Braun. (2004). P. V. Braun. SciTech Book News. Nanocomposite Science and Technology. ed. C2003 Weinheim : Wiley-VCH.

Tammaro, L, U Costantino, a Bolognese, G Sammartino, G Marenzi, a Calignano, S Tetè, F Mastrangelo, L Califano, and V Vittoria. (2007). “Nanohybrids for Controlled Antibiotic Release in Topical Applications.” International journal of antimicrobial agents 29(4): 417–23.

Turco, M, G Bagnasco, U Costantino, F Marmottini, and T Montanari. (2004). “Production of Hydrogen from Oxidative Steam Reforming of Methanol I. Preparation and Characterization of Cu / ZnO / Al 2 O 3 Catalysts from a Hydrotalcite-like LDH Precursor.” 228: 43–55.

Xu, Zhi Ping, Qing Hua Zeng, Gao Qing Lu, and Ai Bing Yu. (2006). “Inorganic Nanoparticles as Carriers for Efficient Cellular Delivery.” Chemical Engineering Science 61(3): 1027–40.

Influencia del método de síntesis sobre las propiedades estructurales y ópticas del TiO_2

Espinoza Tapia Julio César[1], Sánchez Rosas Teresa de Jesús[2], Hernández Pérez Isaías[1], Olvera Neria Óscar[1], López Medina Ricardo[1], González Reyes Leonardo[1]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2] Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco, Departamento de Materiales
Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

julio_espinoza294@hotmail.com

Fecha de aceptación: 5 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la influencia de las distintas técnicas de síntesis del dióxido de titanio (TiO2) principalmente en su fase anatasa, la cual es de interés experimental por sus propiedades fotocatalíticas. Se emplearon para la síntesis de TiO2 los métodos Sol–Gel (procedimiento tradicional o común), la síntesis Sonoquímica (efectuada con dos equipos distintos) para obtener el material en forma de polvos, así como el método de Rocío Pirolítico Ultrasónico para la formación de películas delgadas de TiO2. La comparación entre las distintas técnicas se basó en el tiempo de síntesis, el porcentaje de formación de la fase deseada y la facilidad del procedimiento de fabricación del material. A las muestras sintetizadas se les efectuaron pruebas de caracterización estructural mediante espectroscopia UV–Vis, FTIR, Fluorescencia y por DRX. El método de síntesis determina las fases presentes del TiO2, así como la forma física (película delgada o polvos).

Palabras clave: TiO2, anatasa, sonoquímica, sol-gel, síntesis, fotocatalizador.

ABSTRACT

In this work, the influence of different synthesis techniques of titanium dioxide (TiO2) mainly in the anatase phase is studied, which is of experimental interest in their photocatalytic properties. For the TiO2 synthesis, the following methods were used: Sol-Gel (traditional or common procedure), the Sonochemistry synthesis (made with two different equipments) for obtaining the material in powder form, and the Ultrasonic Pyrolytic Spray method for the formation of TiO2 thin film. The comparisons between the different techniques are based on the synthesis time, the percentage of formation of the desired phase and the ease of the manufacturing process of the material. Synthesized samples were structurally characterization using UV-Vis, FTIR, and fluorescence spectroscopy, as well as XRD. Finally, the presence of anatase and rutile phase was observed in the synthesized samples. The synthesis method determines the present phases of TiO2, as well as its physical form (thin film or powder).

Key words: TiO2, anatase, sonochemistry, sol-gel, synthesis, photocatalyst.

INTRODUCCIÓN

El dióxido de titanio (TiO2) es un material que presenta diferentes fases cristalográficas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura tetragonal) y su forma brookita (estructura ortorrómbica) (Ying et al., 2009; INSHT, 2010), Figura 1. El TiO2 se emplea en procesos de oxidación avanzada (fotocatálisis heterogénea) principalmente en fase anatasa.

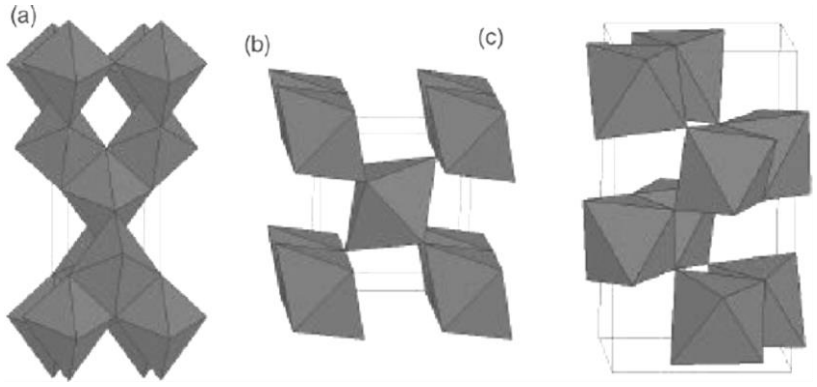


Figura 1. *Formaciones Polimórficas del TiO2 A) Anatasa B) Rutilo C) Brookita.*

El TiO2 anatasa es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética en la región UV. Es un compuesto tetragonal centrado en el cuerpo que presenta dimensiones de aristas de a = b = 3.776 Å y c = 9.486 Å. El TiO2 anatasa se favorece a temperaturas mayores a 600 °C, además, presenta una área superficial alta y una gran densidad de sitios activos en la adsorción. La anatasa tiene una brecha de energía prohibida de 3.2 eV. (Cargnello et al., 2014; Muruganandham et al., 2006). Mientras que el TiO2 rutilo presenta una brecha de energía prohibida menor que la anatasa (3.0 eV), pero el inconveniente del rutilo es que no favorece las reacciones de óxido-reducción.

Dentro de los procesos de síntesis de semiconductores se pueden encontrar las siguientes técnicas: método Sol-Gel, método Sonoquímico para materiales en forma de polvos y el método de Rocío Pirolítico para la síntesis de películas delgadas. La técnica Sol–Gel es un procedimiento a bajas temperaturas para la preparación de óxidos metálicos. Se utiliza principalmente para la formación de materiales densos o de películas delgadas; permite controlar la porosidad del material, obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial. La técnica consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de algunas sales metálicas en medios acuosos o usando metanol como solvente. Posteriormente, existe una hidrólisis controlada para generar el gel sin llegar a la precipitación. El gel se seca por evaporación del solvente a presión atmosférica para formar un xerogel, o bien, a las condiciones críticas del solvente (generalmente bajo vacío) para formar un aerogel. El paso más importante en el método Sol–Gel es la hidrólisis, la cual se representa por una serie de reacciones de sustitución nucleofílica catalizadas por ácidos y bases. El sol es obtenido por vía polimérica gracias a la hidrólisis y la polimerización de los precursores (Cheng et al., 2015; Mann et al., 1997), Figura 2.

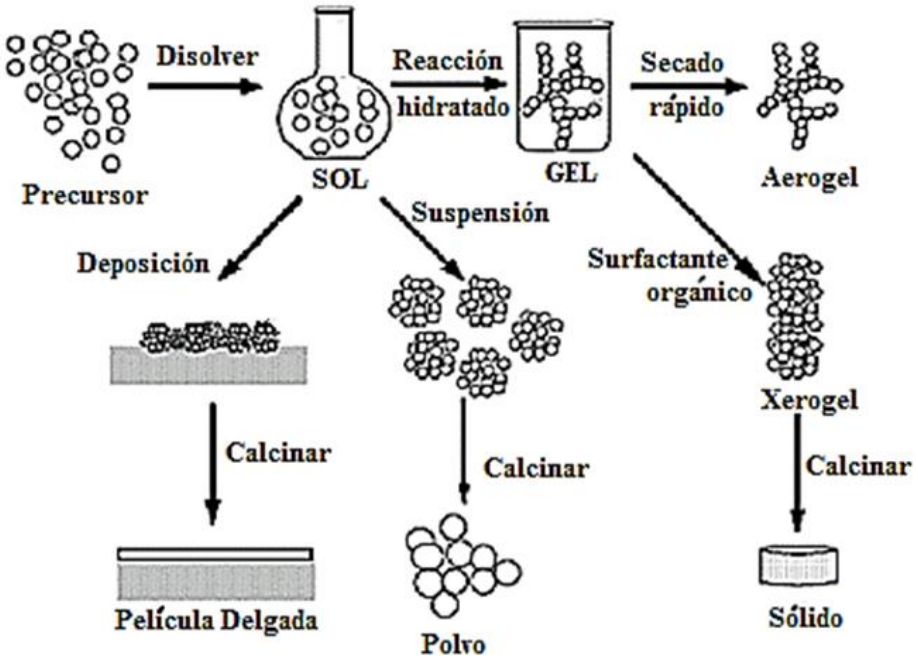


Figura 2. *Esquema para la síntesis de materiales por la Técnica Sol–Gel.*

Actualmente se utiliza la síntesis por el método Sonoquímico para obtener nano partículas cristalinas. En este método se efectúan reacciones químicas y cambios físicos importantes que son impulsados por el proceso de cavitación. La cavitación está basada en la creación, crecimiento y el colapso de burbujas que se forman en el líquido. El colapso o implosión de la burbuja ocurre cuando el tamaño de burbuja alcanza un valor máximo, lo que causa la intensificación de los procesos químicos. La implosión aumenta la temperatura local hasta 5000 K y una presión de hasta 1000 atmósferas, además de registrar velocidades de enfriamiento de hasta 1010 K/s. Estas condiciones extremas causan la ruptura de los enlaces químicos con una radiación sónica de 20-40 kHz, generando radicales libres debido a la disociación de vapores atrapados en las burbujas que implotan, Figura 3, además de que se mejora la velocidad de los procesos de transporte. Los parámetros que afectan la técnica sonoquímica son: la potencia, la frecuencia, el medio en el que se lleva a cabo la sonicación, presión, y la temperatura. A bajas temperaturas se alcanzan las mayores velocidades de reacción utilizando precursores volátiles (González et al., 2011; Gredanken et al., 2004).

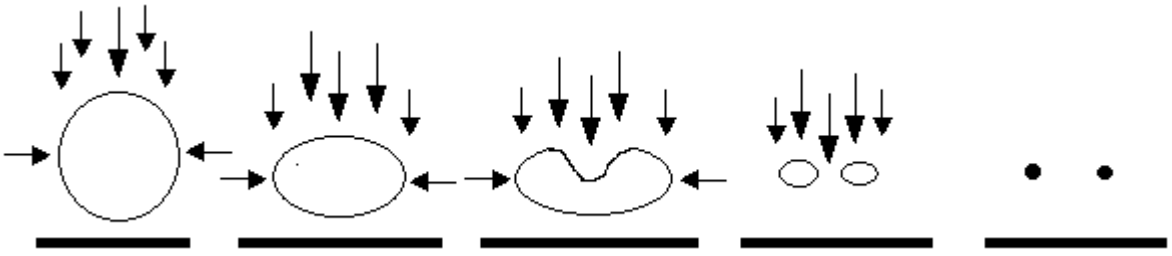


Figura 3. *Mecanismo de implosión de las burbujas de cavitación.*

La síntesis de películas mediante el método de Rocío Pirolítico Ultrasónico es un proceso sencillo y de bajo costo. Su fundamento está relacionado con la reacción química que ocurre en la superficie de un sustrato caliente (normalmente vidrio) por pirólisis de los materiales en forma de gotas finas que forman un rocío y que contienen el material precursor. El rocío se obtiene por la vibración de la capa superficial de la solución precursora con frecuencias ultrasónicas. Esta vibración arranca gotas pequeñas formando una nube que se arrastra hacia el sustrato y que es depositada en su superficie mediante un gas de arrastre (aire o algún gas inerte). En la superficie del material se lleva a cabo la pirólisis. Las variables que influyen en la formación de las películas superficiales son: la temperatura del sustrato, el flujo del gas acarreador, la concentración de la solución precursora, el tiempo de exposición y la distancia entre la boquilla y el sustrato (González et al., 2011).

En el presente trabajo se estudió la influencia de las distintas técnicas de síntesis del TiO2 en sus propiedades cristalinas. Se obtuvo TiO2 en forma de polvos (técnicas Sol–Gel y Sonoquímica) y en películas delgadas (método de Rocío Pirolítico Ultrasónico). Así mismo, se presenta la caracterización del TiO2 sintetizado usando las técnicas UV-Vis, FTIR, Fluorescencia y por DRX.

METODOLOGÍA

Síntesis

Se utilizó el método de síntesis por sonoquímica empleando un equipo homogeneizador ultrasónico con piezoeléctrico marca Ultrasonic Processor modelo FS-450N, con una frecuencia de 20 KHz, una potencia de salida de 450 W y un voltaje de 120 volts/60 Hz. Se realizó una mezcla de 7 ml de acetona J. T. Baker (99.63 %), 7 ml de metanol J. T. Baker (99.8 %) y 30 ml de isopropóxido de Ti (IV) al 97 % de Sigma Aldrich $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$. Esta mezcla se sometió a sonicación durante 40 minutos a 225 W de potencia. Posteriormente, sin detener la sonicación, se adicionó gota a gota 3 ml de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para hidrolizar la solución. Se mantuvo la sonicación durante 10 minutos. A continuación, se llevó a cabo el secado de la solución en una parrilla de agitación constante, la cual inició con una temperatura de 25 ºC y se incrementó 5 ºC cada 10 minutos hasta llegar a una temperatura final de 60 ºC. La evaporación de la fase líquida se obtuvo a una temperatura constante de 60 °C para eliminar la humedad. A este procedimiento se le nombra Sono-A.

Para determinar la influencia del equipo de sonoquímica sobre las propiedades estructurales del TiO2 se usó un equipo de baño ultrasónico marca Ultrasonic Cleaner Bransonic modelo 2510R-DTH, con una frecuencia de 40 KHz, con potencia de salida de 100 W y un voltaje de 117 volts/60 Hz (Sono-B). Se realizó una mezcla de 7 ml de acetona, 7 ml de metanol y 30 ml de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$. Esta mezcla se sometió a sonicación durante 40 minutos, después sin detener la sonicación se adicionaron 3 ml de H_2O_2 para hidrolizar la solución y se mantuvo la sonicación durante 10 minutos más. Después de terminar la sonicación se llevó a cabo el secado de la solución en una parrilla con agitación constante, la cual inició con una temperatura de 25 ºC y se incrementó 5 ºC/10 minutos, hasta alcanzar una temperatura de 60 ºC (manteniéndose constante hasta obtener la evaporación de la fase líquida) para eliminar la humedad en su totalidad.

Para el método de Sol-Gel se utilizaron 20 ml de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ en una mezcla de 10 ml de acetona, 10 ml de metanol en agitación constante durante 120 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron 200 ml de H_2O_2 para hidrolizar la solución. Se mantuvo una agitación por 48 horas. A continuación, se realizó el secado de la solución en una parrilla con agitación constante. La muestra se calentó hasta 60 °C, con una rampa de calentamiento de 5 °C/10 minutos iniciando en 25 °C (manteniéndose constante hasta obtener la evaporación de la fase líquida) para eliminar la humedad. Posteriormente, el material se calcinó de 120 ºC a 350 ºC en una rampa de calentamiento durante 3 horas, en un horno con recirculación de aire para eliminar los residuos orgánicos de los precursores.

Para la síntesis de las películas delgadas de TiO2 se empleó el método de Rocío Pirolítico. Como sustratos se emplearon vidrios tipo porta-objeto (Corning), los cuales se limpiaron mediante un lavado ultrasónico (agua, alcohol, acetona) y después se almacenaron en una envoltura de papel aluminio para evitar la contaminación de la superficie. En el equipo de Rocío Pirolítico Ultrasónico se requirió una solución de N, N-dimetilformamida y de acetilacetonato de Ti (Alfa-Aesar). El dispositivo cuenta con un sistema de gases de arrastre, el encargado de transportar al material disuelto formando un aerosol, que se disparan a través de una boquilla hacia una parrilla de calentamiento. La parrilla está constituida por una capa de estaño, que fija las temperaturas de depósito entre 450 °C y 550 °C. Se realizó un rocío sobre la superficie del material durante 6 minutos.

Caracterización

A las películas y polvos de TiO2 sintetizados se les realizaron pruebas de caracterización para corroborar las características particulares esperadas de este material. Los equipos usados para la caracterización del TiO2 fueron: DRX Philips Xpert con un tubo de rayos X de radiación Cu-K_α (λ = 0.15409 nm), velocidad de barrido de 0.02 º/s y operado a 45 kV y 40 mA; un espectrofotómetro UV-Vis Varian-Cary I y calibrado con MgO, los polvos se montaron en celdas de cuarzo para evitar las bandas de impurezas y para cumplir con las condiciones de Kubelka-Munk F(R). Se empleó espectroscopia de FTIR usando un equipo Perkin Elmer con un accesorio de punta de diamante (ATR) para polvos y líquidos con el objetivo de obtener el espectro IR del TiO2. Finalmente, se usó un espectrofotómetro de Fluorescencia marca Varian Cary Eclipse para la evaluación de las propiedades luminiscentes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De los polvos sintetizados (sonoquímicamente y sol-gel) se observan los siguientes difractogramas de difracción de rayos X, Figura 4.

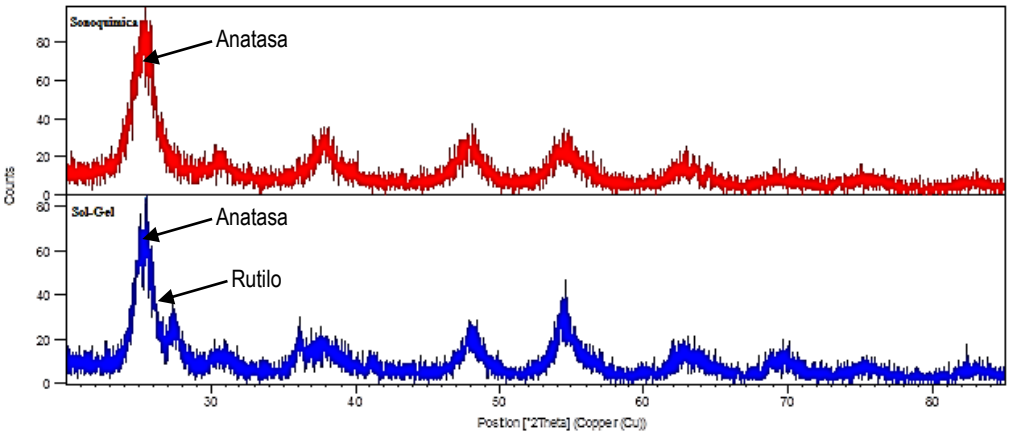


Figura 4. *Difractogramas de rayos X del TiO2 (polvos) sintetizado mediante Sonoquímica y Sol-Gel.*

En los difractogramas anteriores, el TiO2 sintetizado sonoquímicamente muestra que la fase cristalina obtenida fue la anatasa, mientras que el TiO2 obtenido por sol-gel presenta las fases anatasa (principalmente) y rutilo (en menor proporción). A las películas delgadas de TiO2 se les realizó la prueba de DRX empleando un difractómetro de haz rasante. El difractograma (Figura 5) muestra un patrón característico para la fase anatasa en una película delgada.

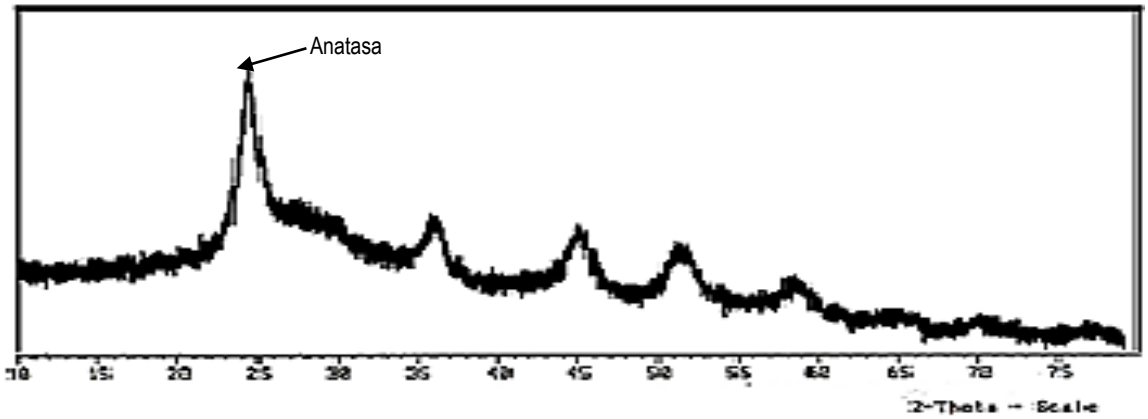


Figura 5. *Difractograma de rayos X del TiO2 (película) con un depósito de 6 minutos.*

Al TiO2 sintetizado también se le realizó la prueba de emisión y excitación de fluorescencia para semiconductores. Se observó que el TiO2 obtenido mediante la síntesis sonoquímica (Sono A) presenta la mayor emisión a los 425 nm y la mayor excitación a los 255 nm, lo cual es característico para este tipo de semiconductores. Más aún, la muestra que presentó la menor intensidad de excitación y de emisión fue la obtenida por la técnica Sol-Gel. El comportamiento que mostraron los diferentes materiales se presenta en la Figura 6.

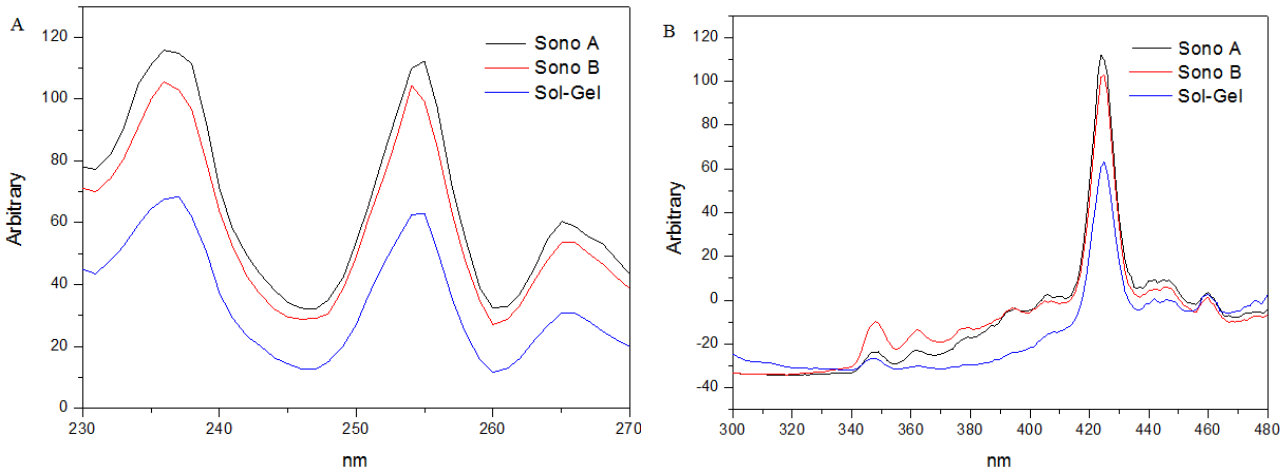


Figura 6. *Patrones de fluorescencia para el TiO2 en A) Excitación y B) Emisión.*

El TiO2 sintetizado fue analizado mediante espectroscopia UV-Vis (reflactancia). Mediante la transformada de Kubelka-Munk se obtienen los valores de la banda prohibida (E_g) característica de estos semiconductores. La Figura 7 muestra los espectros UV-Vis de los materiales sintetizados (polvos y película delgada).

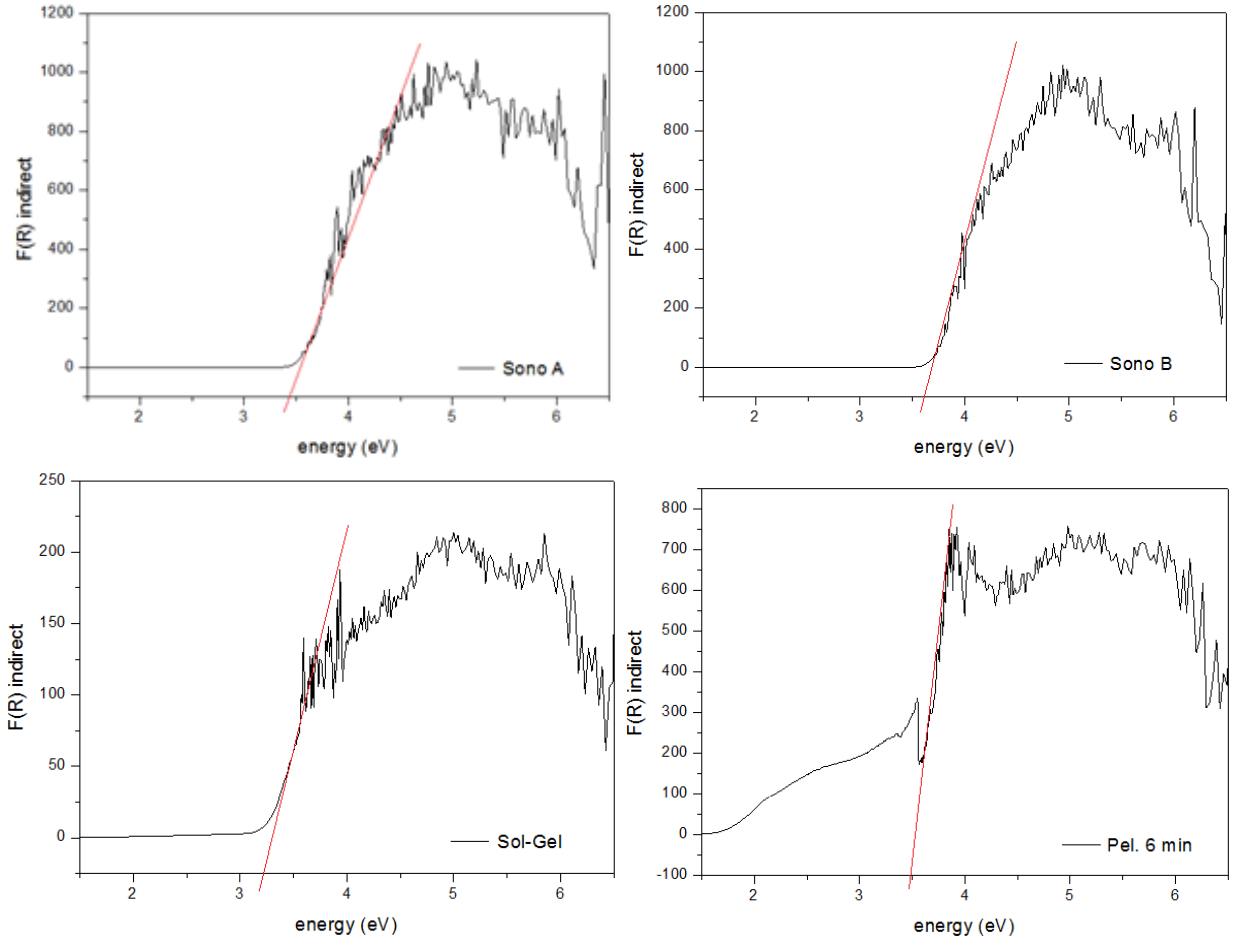


Figura 7. *Análisis de Kubelka-Munk de la película y polvos de TiO2 para la transición indirecta. La intersección de la línea roja con el eje de energía es el valor de la brecha de energía prohibida.*

Los resultados obtenidos para la brecha de energía prohibida a través de la transformada de Kubelka-Munk se muestran en la Tabla 1. Los materiales sintetizados están considerados como semiconductores debido a que sus valores de energía de banda prohibida son menores a 4 eV. La energía de banda prohibida del TiO2 anatasa es de 3.2 eV (reportado en la literatura), por lo cual, mediante los métodos de síntesis empleados se obtienen materiales con E_g cercanos al valor que se ha reportado en trabajos anteriores (González et al., 2011).

Tabla 1. Valor de la Energía de la Banda Prohibida del TiO2 para la transición directa e indirecta.

Método	T. Directa (eV)	T. Indirecta (eV)
Sono A	**3.44**	**3.41**
Sono B	**3.51**	**3.53**
Sol-Gel	**3.55**	**3.20**
Pel. 6 min	**3.73**	**3.56**

Para la prueba de FTIR se demostró que los materiales presentan un patrón correspondiente a las estructuras de compuestos con titanio. La mayoría de las bandas en los espectros FTIR son semejantes, independientemente del método de síntesis utilizado; es decir, se localizan en la misma posición pero la intensidad es ligeramente distinta. Los polvos obtenidos por sonoquímica se acercan más al pico característico de la estructura anatasa, en cambio, el espectro del TiO2 sintetizado por el método sol-gel presenta un ligero desplazamiento hacia la derecha del espectro debido a la presencia de TiO2 en fase rutilo.

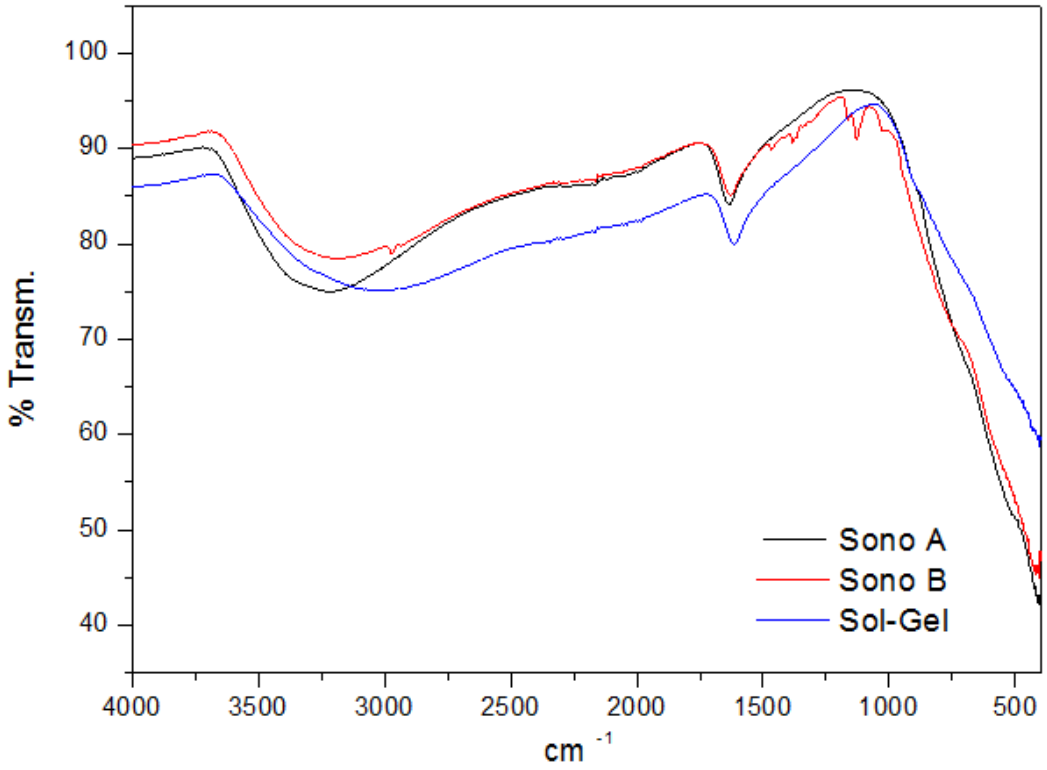


Figura 8. *Espectros de FTIR de los polvos sintetizados de TiO2.*

Los materiales sintetizados por el método sonoquímico presentan propiedades del TiO2 anatasa, mejores que los que arroja el método Sol-Gel. Adicionalmente, las muestras Sono a y Sono B se obtuvieron en un tiempo menor que la muestra Sol-Gel, además de que el método sonoquímico no es costoso para la síntesis de polvos de TiO2.

CONCLUSIONES

La síntesis por sonoquímica no requiere de tiempos largos ni de condiciones drásticas de síntesis, por lo que constituye un método idóneo para la producción de materiales con propiedades físicas y químicas inusuales. Estas características las proporciona la implosión de las burbujas en el líquido. A este proceso se denomina como cavitación acústica. En el caso del método de síntesis sol-gel se tiene una técnica sencilla, pues no se requiere un equipo sofisticado ni condiciones especiales, comparado con el método de sonoquímica. Sin embargo, el método sol-gel tiene tiempos de secado superiores, ya que se requirió un tiempo de 48 horas para obtener el material.

En el caso del método de roció pirolítico se requiere de un equipo especializado para llevar a cabo la deposición del material en el sustrato bajo ciertas condiciones y parámetros, pero el método es relativamente sencillo para obtener películas delgadas. El método de síntesis de TiO2 mediante rocío pirolítico asegura que se obtendrán depósitos de TiO2 en la fase deseada.

Las pruebas realizadas a los polvos y a la película delgada muestran que se obtuvo la fase anatasa mediante las técnicas Sonoquímica y Rocío Pirolítico, mientras que el método Sol-Gel produce polvos que son una mezcla de las fases anatasa (predominantemente) y rutilo, por lo cual presenta una brecha de energía prohibida para transición indirecta de 3.2 eV, menor que la E_g para el TiO2 anatasa obtenido mediante Sonoquímica y Rocío Pirolítico. El método de síntesis determina las fases presentes del TiO2, así como la forma física (película delgada o polvos).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán y al Dr. Marcos May Lozano de la UAM – Azcapotzalco por el apoyo brindado para desarrollo de este trabajo.

REFERENCIAS

Cargnello Matteo, Gordon Thomas R., Murray Christopher B., (2014), Solution-Phase Synthesis of Titanium Dioxide Nanoparticles and Nanocrystals, Chemical Reviews, 114, 9319−9345.

Cheng-Ling L., Hsing-LuHuangb, Jung-HsiungShena, Kuang-KuoWanga, DershinGana, (2015), The formation of anatase TiO2 from TiO nanocrystals in sol–gel process, Ceramics International 41 5041–5048.

Gredanken Aharon, (2004), Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, Ultrasonics Sonochemistry, Vol. 11, 47-55.

González R. L., Hernández P. I., Robles H. F.C., (2011), Effect of coarsening of sonochemical synthesized anatase on BET surface characteristics, Chemical Engineering Science 66, 721–728.

INSHT (Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo de España), (2010), Fichas Internacionales de Seguridad Química – Óxido de Titanio.

Mann S., Burkett S. L., Davis S. A., Fowler C. E., Mendelson N. H., Sims S. D., Walsh D., Whilton N. T., (1997), Sol-Gel Synthesis of Organized Matter, Chem. Mater., 9, 2300-2310.

Muruganandham M., Swaminathan M. (2006), TiO2–UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters, Journal of Hazardous Materials B135, 78–86.

Ying-Chien C., Chih-Yu C., (2009), Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO2 photocatalysis, Enviromental Chemical Letter, Vol. 7, 347-352.

Evaluación de la capacidad de captura de CO_2 mediante materiales mesoporosos de sílice modificados

Castillo Mínguez Brianda Marcela[1], Ibarra Alvarado I. Argel[2],
Rojas García Elizabeth[1], Maubert Franco Ana Marisela[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Área de Química de Materiales
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales
Circuito Interior s/n, Cd. Universitaria México, D.F. CP 04510.

iqbmcm@outlook.com

Fecha de aceptación: 5 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La capacidad de captura de CO_2 a baja presión (<100 kPa) y baja temperatura (298 K) se investigó en cuatro materiales mesoporosos MCM-41, uno sin modificación y tres modificados por síntesis directa con un metal (M); la síntesis se llevó a cabo de acuerdo con la literatura a baja concentración de surfactante y temperatura ambiente en medio alcalino, obteniéndose los siguientes materiales: MCM-41, Al-MCM-41, Fe-MCM-41 y Ni-MCM-41 con las siguientes relaciones molares: (Si/Al=25), (Si/Fe=50) y Ni (Si/Ni=50) respectivamente. Los materiales fueron caracterizados por DRX, FTIR y fisisorción de N_2 a su temperatura de ebullición (77 K). Además, se evaluó la capacidad de adsorción de CO_2 en las muestras sintetizadas y previamente calcinadas por medio de isotermas de adsorción de CO_2 (77 K). Los resultados de la captura de CO_2 se dieron en el siguiente orden: Al-MCM-41 > MCM-41 ≥ Fe-MCM-41 > Ni-MCM-41; lo anterior muestra la importancia de las relaciones molares de los metales introducidos en la estructura de la MCM-41; el sólido Al-MCM-41 (Si/Al=25) presentó la mayor distribución de tamaño de poro (78.01 nm) y el mayor volumen de poro de 0.41 cm^3g^{-1} con respecto al resto de los materiales.

Palabras clave: CO_2**,** adsorción, materiales mesoporosos, MCM-41.

ABSTRACT

The ability to capture CO_2 at low pressure (<100 kPa) and low temperature (298 K) was investigated in four mesoporous materials, one without modification and three modified by direct synthesis with a metal (M); the synthesis was carried out according to the literature at low concentration of surfactant and ambient temperature in alkaline medium, obtaining the following materials MCM-41, Al-MCM-41, Fe-MCM-41 y Ni-MCM-41 with respectively relationships molars (Si/Al=25), (Si/Fe=50) y Ni (Si/Ni=50). The materials were characterized by DRX, FTIR and N_2 physisorption (77 K). In addition, the adsorption capacity of CO_2 in synthesized and previously calcined samples was evaluated. Results from CO_2 capture occurred in the following order: Al-MCM-41 > MCM-41 ≥ Fe-MCM-41 > Ni-MCM-41; this shows the importance of the molar radios of metals introduced into the structure of the MCM-41. The Al-MCM solid presented higher (78.01 nm) pore size distribution and the highest volume of pore (0.41 cm^3g^{-1}) respect the other materials.

Key words: CO_2, adsorption, mesoporous materials, MCM-41.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas se ha producido el consumo acelerado de energía, ocasionado por el incremento de la población y el desarrollo industrial. Lo anterior ha provocado la liberación sin control de agentes tóxicos, entre ellos los gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, el cual contribuye al calentamiento global y a la contaminación ambiental a nivel mundial. El incremento significativo del CO_2 ha llevado al ingenio del ser humano a implementar medidas para abatir su concentración indeseable; se han propuesto un sin número de proyectos para la reducción de emisiones y diferentes métodos de captura para después convertirlo en minerales o productos inertes ambientalmente hablando, ya que capturarlo para almacenarlo no soluciona el problema, solo lo pospone para más adelante. En los últimos años se han realizado procesos de adsorción para la separación del gas mediante medios sólidos (Choi et al., 2009).

Estos adsorbentes pueden operar mediante procesos de fisisorción débil o interacciones fuertes de quimisorción. Las zeolitas, materiales mesoestructurados de sílice (M41S), carbones activados, óxidos de calcio, hidrotalcitas, aminas soportadas y materiales híbridos metal-orgánicos (MOF's, por sus siglas en inglés), conforman las principales clases de adsorbentes consideradas (Choi et al., 2009).

Las propiedades de un grupo de aluminosilicatos denominados zeolitas, estimularon el interés de algunos investigadores por lograr la síntesis de estos materiales con sus características y optimizar las propiedades de las zeolitas naturales, en particular entre 1950 y 1967 (Masters y Maschmeyer, 2011). A partir de ese momento y hasta ahora la producción de zeolitas ha crecido considerablemente, reflejándose esto en patentes reconocidas. Las zeolitas tienen una estructura microporosa que le ha dado grandes beneficios como soportes catalíticos y como adsorbentes de gases contaminantes. Las limitaciones de éstas por su tamaño de poro, llevaron al descubrimiento de materiales mesoporosos mesoestructurados de sílice.

Los materiales mesoestructurados (M41S) representan una nueva generación de sólidos porosos cuya síntesis y caracterización inicial se llevaron a cabo a principios de los 90's por investigadores de Mobil Oil (Kresge et al., 1992). Esta familia genéricamente denominada M41S se caracteriza por poseer tamaños de poro uniformes en el intervalo de los mesoporosos con una distribución espacial regular, con la posibilidad de variar y controlar entre 2 y 10 nm su tamaño de poro a través de las diferentes variables de síntesis. También, presentan una elevada superficie específica y mayor volumen de poro, lo que les confiere propiedades de gran interés con vistas a su utilización como catalizadores, adsorbentes y soportes catalíticos.

El sólido MCM-41, es un miembro de la familia M41S, su estructura mesoporosa compuesta principalmente de sílice (cadenas $[SiO_4]^{4-}$) (Morey, 2005), puede ser controlada por la selección adecuada de un agente orientador, es decir un surfactante. La incorporación de cationes a la estructura le da la cualidad de aumentar o disminuir su acidez o basicidad y propiedades adsorbentes considerables. La síntesis de estos materiales ha avanzado significativamente durante los últimos años, el gran tamaño del diámetro de sus poros (2 a 50 nm) y su arreglo hexagonal le proporcionan una capacidad de adsorción y de catalizador distinguida; la incorporación de diferentes fases metálicas a la estructura le confiere propiedades para adsorber las moléculas de CO_2 entre los sitios superficiales básicos. Ésta podría ser una alternativa competitiva de acuerdo a los materiales y tecnologías anteriores para la captura del CO_2, sin generar un mayor gasto energético, sin causar corrosión y para un tratamiento de desechos menos impactante en el ambiente.

Este trabajo tiene como finalidad sintetizar y caracterizar materiales mesoporosos silíceos (MCM-41) modificados con metales (Al, Fe y Ni) para su evaluación en la captura del dióxido de carbono en condiciones ambientales, a una temperatura de 22 °C y baja presión (100 KPa).

METODOLOGÍA

Síntesis de materiales

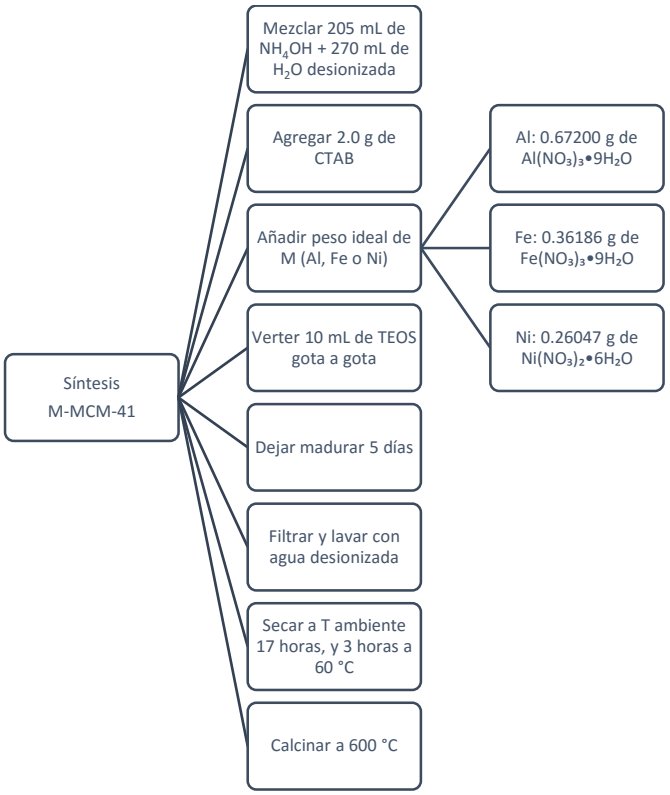


***Figura** 1. Diagrama de la síntesis para M-MCM-41, donde M, es un metal de inclusión a la estructura MCM-41; Al, Fe o Ni*

Para la síntesis del sólido MCM-41, se siguió el método a temperatura ambiente y muy baja concentración de surfactante (Cai et al., 1999).

Se mezclaron en un matraz 205 mL de NH_4OH (solución de hidróxido de amonio, Sigma-Aldrich, 28-30%) con 270 mL de agua desionizada por 15 min y agitación constante, Posteriormente, se agregaron a la solución 2.0 g de CTAB (Bromuro de cetiltrimetilamonio [$C_{19}H_{42}N \bullet Br$], Sigma-Aldrich), surfactante que actúa como formador de estructura, hasta volverla homogénea. Por último, se agregaron 10 mL gota a gota de TEOS (Tetraetilortosilicato [$Si(C_2H_5O)_4$], Sigma-Aldrich, 98%), que corresponde a la fuente de silicio.

La solución se mantuvo en agitación permanente por 5 días, tiempo óptimo para madurar. Posteriormente, la suspensión se filtró y lavó con agua desionizada. El sólido recuperado fue secado durante 17 horas a temperatura ambiente, y después en la estufa durante 3 horas a 60 °C.

Por último se calcinó el producto en un horno Thermolyne, en una corriente de aire con una rampa de 2 °C/min hasta alcanzar los 600 °C por un tiempo de 6 horas.

Síntesis de materiales MCM-41 modificados

La adición de la fase metálica (cationes de Al, Fe y Ni) se llevó a cabo por síntesis directa, es decir, sin acudir al método de impregnación de la MCM-41. En la Figura 1 se resume la metodología de la síntesis de los materiales M-MCM-41.

Caracterización de materiales

Para confirmar la estructura de la MCM-41 después del procedimiento de síntesis tanto de ésta, como de aquellas en las que se incorporaron los diferentes metales, las muestras se caracterizaron mediante *Difracción de Rayos X,* empleando un equipo Siemens modelo Diffractometer D5000 que emplea un tubo de Cobalto, de radiación Co Kα= 1.79 Å. El análisis de la estructura molecular en particular en la denominada “huella dactilar” (1300-400 cm-1), para corroborar la formación de los mesoporosos y la ausencia del surfactante una vez calcinados éstos, se empleó la técnica de *Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)*, la cual se realizó con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum Versión 10.4.3, modelo Frontier FT-IR con punta de Diamante KRS5 y una escala de barrido de 4000 a 400 cm^{-1}. Por último, para determinar las áreas específicas, distribución de tamaño de poro y volumen de poro se acudió a

la *Fisisorción de N_2*, empleando un equipo BELSORP-Max, Bel Japan a 77 K, previamente las muestras se sometieron a un tratamiento, 150 °C por 20 horas mediante una atmósfera de nitrógeno. Las isotermas de adsorción fueron determinadas por el método BET.

Adsorción de Dióxido de Carbono

La capacidad de adsorción de CO_2 se llevó a cabo en el equipo BELSORP-Max, Bel Japan a 298 K con una presión de 100 kPa, antes de realizar la adsorción las muestras recibieron un pretratamiento por 20 horas a 150 °C en una atmósfera de N_2. El análisis se realizó bajo el método Isoterma de Adsorción/Desorción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de rayos-X

Los difractogramas de rayos X de los sólidos sintetizados y calcinados muestran tres de las reflexiones características (algunos artículos reportan hasta 5) entre 2θ = 2°−5° (Figura 2), estas reflexiones se deben al arreglo hexagonal ordenado de los tubos paralelos de sílice y pueden ser indexados, asumiendo una celda unitaria hexagonal, como (100), (110) y (200); si hubiera otras reflexiones se indexarían como (210) y (300). Dado que los materiales no son cristalinos a nivel atómico, no se observan reflexiones a ángulos elevados (Cai et al., 1992; Ciesla y Schüth, 1999). El material MCM-41 posee la mayor intensidad en el pico (100), ésta reflexión se ve afectada por cada uno de los metales que fueron introducidos por síntesis directa en la estructura. La sustitución de elementos dentro de la MCM-41 podría cambiar el ángulo M-O-M y la longitud del enlace M-O (M=Al, Fe, Ni) (Adjdir et al., 2008). También de estos patrones de DRX se calculó, por medio de la ecuación de Debye-Scherrer (Martínez, 2007), el tamaño de cristal que justifica la naturaleza mesoporosa de los materiales, la tabla 1 muestra estos resultados en donde el material Fe-MCM-41 presenta el mayor tamaño de cristal y el máximo desfase sobre 2θ, mientras que Al-MCM-41 el cristal es el más pequeño.

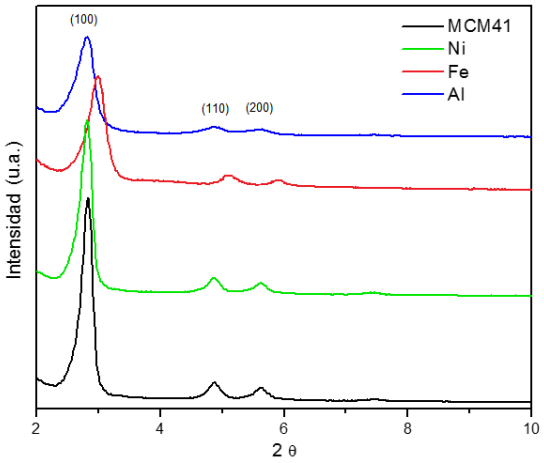


Figura 10. *Patrones de Difracción de Rayos X MCM-41 y M-MCM-41*

Tabla 1.*Tamaño de cristal de los materiales mesoporosos*

Material	FWHM	Tamaño del cristal [nm]
MCM-41	0.2202 °	49.3361
Al-MCM-41	0.2500 °	40.88750
Fe-MCM-41	0.2462 °	91.84177
Ni-MCM-41	0.2014 °	49.15892

Espectroscopia Infrarroja (IR)

En los espectros de IR de las figuras 3 y 4, se puede apreciar una banda ancha, que se localiza en la frecuencia entre 1000-1100 cm^{-1}, la cual corresponde a la deformación Si-O-Si asimétrico típica de los materiales mesoporosos, y una pequeña banda a 950 cm^{-1} que corresponde al streching Si-O simétrico, en que un átomo de oxígeno de un vértice de un tetraedro no esté compartido con otro vecino, se forma un grupo silanol, Si-OH luego que la muestra ha sido calcinada.

El proceso de descomposición y eliminación de tensoactivo ocluido en los canales de los materiales MCM-41 y M-MCM-41 se estudió por FTIR, enfatizando en la desaparición de las bandas de vibración correspondientes a los enlaces C-H pertenecientes al surfactante para asegurar una estructura hueca.

Resumiendo este proceso, en la figura 3 se distinguen dos espectros, el primero es el material MCM-41 sin calcinar con la región comprendida entre 2800 y 3000 cm^{-1} perteneciente a las bandas de vibración de alargamiento de C-H, mientras que las bandas de deformación se encuentran en la zona 1460 a 1490 cm^{-1} (Medina et al., 2008). El segundo espectro corresponde al material calcinado. Los resultados indican que la eliminación del surfactante a 600 °C en atmósfera de aire seco, afecta la banda a 3215 cm^{-1} que es característica de una vibración de alargamiento del enlace OH de los grupos silanol (Si-OH) y de H_2O adsorbida. La vibración de flexión del enlace OH en la estructura hace su aparición a 1652 cm^{-1} y las vibraciones de flexión del enlace O-Si-O son observadas a 435 cm^{-1}. Así mismo, se observa en la figura 4 la desaparición de las bandas 1478 y 802 correspondientes a las vibraciones del surfactante (Holmes et al., 1998)

La incorporación a la red de la MCM-41 de los metales propuestos se puede comprobar con el pequeño hombro que aparece en los espectros de las M-MCM-41 (Figura 4) entre 964 cm^{-1} y 957 cm^{-1}, esta banda está asociada a enlaces inorgánicos del tipo M-O-Si (Rodríguez *et al.,* 2009). En la figura 3 esta frecuencia no existe por lo que es acertado asociarla a grupos funcionales Al-O-Si, Fe-O-Si y Ni-O-Si (Chen *et al.,* 2003).

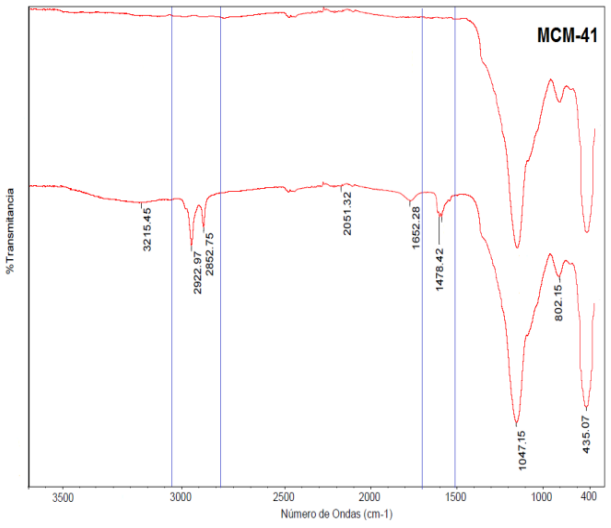


Figura 3. *Espectro FTIR de la MCM-41*

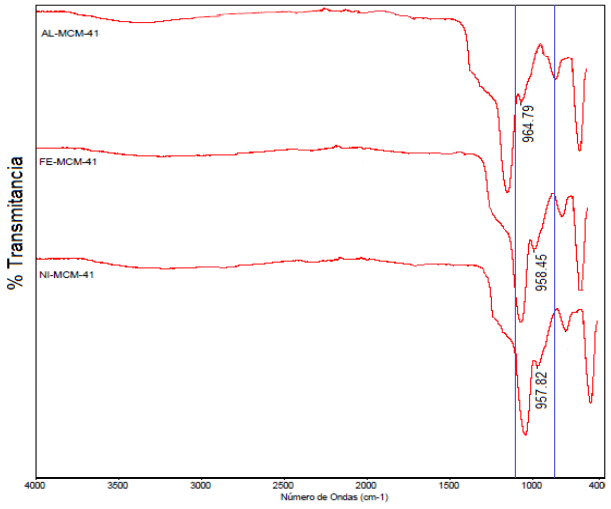


Figura 4. *Espectro FTIR de los sólidos M-MCM-41*

Fisisorción de N_2

Los resultados de la fisisorción de N_2 permiten conocer la textura de los sólidos sintetizados y modificados, es decir, la superficie específica (área BET) y también la distribución del diámetro y el

volumen de poro. Las isotermas de adsorción de N_2 obtenidas corresponden al tipo IV en la clasificación de la IUPAC, éstas muestran dos comportamientos diferentes: una etapa de condensación capilar intensa a una presión relativa de 0.4 y sin lazo de histéresis en las ramas de adsorción y desorción. La adsorción a presión parcial muy baja (p/p_0) corresponde a la adsorción de la monocapa en las paredes de los mesoporos, no representa la presencia de microporos en el caso de la adsorción de N_2. Sólo en el caso de poros mayores a 0.4 nm o en el caso de utilizar O_2 o Ar como adsorbato, las isotermas serán del mismo tipo (IV) pero presentarían un lazo de histéresis bien definido del tipo H1.

Por lo tanto, todos estos materiales nos aseguran su mesoestructura por la tendencia de las isotermas de adsorción, características de materiales mesoporosos (Figura 5), presenta un incremento en la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas (García y Pérez, 2003). Los valores de las áreas específicas están dentro de la escala de 690-1012 m^2/g (tabla 3), la muestra Ni-MCM-41 presenta la menor área específica con el menor volumen y diámetro de poro, mientras que, la Fe-MCM-41 resulta tener la mayor área específica.

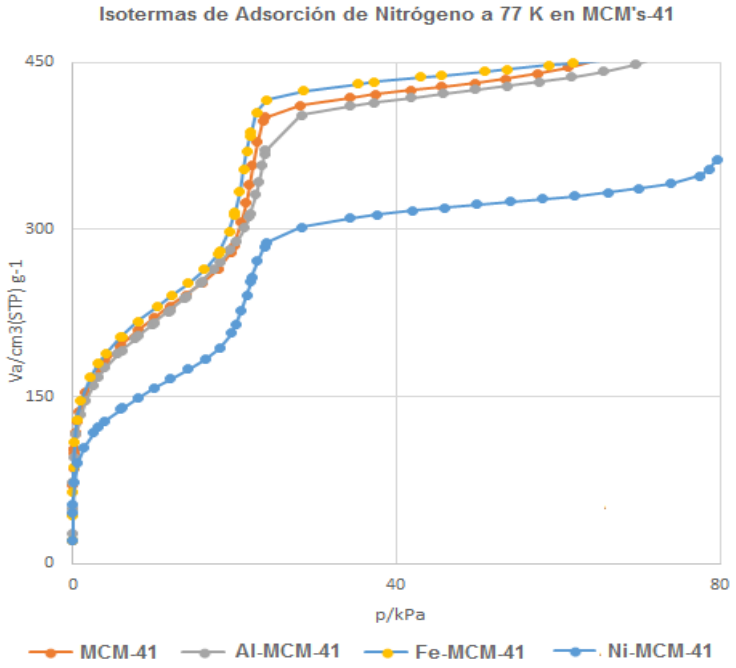


Figura 5. *Isotermas de adsorción de nitrógeno en MCM-41 y M-MCM-41*

Como lo indica la tabla 3, la muestra Al-MCM-41 tiene la mayor distribución de tamaño de poro dada por el método BJH (78.01 nm) se podría pensar que pertenece a los materiales macroporosos, hecho que se descarta al caracterizar por DRX donde se demuestra su naturaleza mesoporosa.

Tabla 3. *Características de la textura superficial de MMCM- 41*

Material	**$a_{s,BET}$[m^2 g^{-1}]** área específica	**V_p [cm^3 g^{-1}]** volumen de poro	**d_p [nm]** distribución tamaño de poro
MCM-41	926.15	0.1514	3.28
Al-MCM-41	972.02	0.4122	78.01
Fe-MCM-41	1011.90	0.2022	32.57
Ni-MCM-41	693.46	0.1143	3.28

Adsorción de CO_2

Las isotermas de adsorción de CO_2 a baja presión y temperatura de 298 K, para los cuatro materiales mesoestructurados siguen la misma tendencia en las isotermas de adsorción. Con el poro suficientemente ancho las moléculas de gas se van adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción). Posteriormente, y a medida que aumenta la cantidad adsorbida, el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas). Este proceso se conoce como condensación capilar, que es característica de la adsorción en mesoporosos.

Se logró una máxima adsorción a medida que incrementa la presión (de 5 a 100 kPa) en el material Al-MCM-41 con un volumen de CO_2 adsorbido de 18.929 cm^3/g. El gran volumen de sus poros (0.4122 cm^3/g), favoreció en un 22% la adsorción con respecto de la MCM-41. La captura de CO_2 en los diferentes materiales sintetizados se dio de la siguiente manera:

$$\text{Al-MCM-41} > \text{MCM-41} \geq \text{Fe-MCM-41} > \text{Ni-MCM-41}$$

La figura 6 muestra claramente que la gran superficie específica de la Fe-MCM-41 (1011.9 m^2/g) y el largo ordenamiento de los cristales de la Ni-MCM-41, ni el tamaño de cristal no benefician en ningún caso la adsorción de dióxido de carbono en materiales del tipo MCM-41 modificados. Con las relaciones molares propuestas Si/Fe=50 y Si/Ni=50 se afecta la capacidad de adsorción de este gas contaminante.

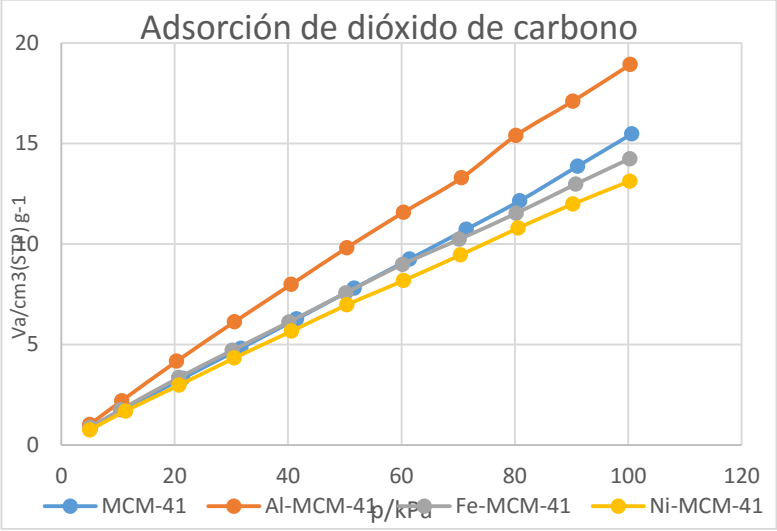


Figura 6. *Isotermas de adsorción de CO_2 en MCM-41 y M-MCM-41*

CONCLUSIONES

Se sintetizaron sólidos mesoporosos del tipo MCM-41 simples y MCM-41 modificados mediante síntesis directa (Al-MCM-41; Si/Al=25, Fe-MCM-41; Si/Fe=50, Ni-MCM-41; Si/Ni=50) comprobándose su estructura y la incorporación de las fases metálicas en la estructura MCM-41. Se probaron estos materiales como potenciales adsorbentes de CO_2, obteniendo resultados favorables con la mayor capacidad de adsorción de dióxido de carbono para la Al-MCM-41 presentando la mayor distribución de tamaño de poro (78.01 nm) y el mayor volumen de poro de 0.41 cm^3g^{-1} con respecto al resto de los materiales. En este trabajo se comprobó que al incrementar la relación molar del metal de inclusión en

la estructura, la adsorción del gas contaminante es contraproducente pues adsorbe menos que el mesoestructurado puro (MCM-41).

De los resultados obtenidos, se observa que en el caso de la muestra Al-MCM-41 la proporción del metal introducido en la estructura puede ser importante (Si/Al=25), para el caso del Fe y el Ni la proporción es menor. Por lo que se observa la necesidad de realizar otros estudios para comprender la influencia de los metales en su entorno, es decir, con relaciones molares semejantes (Si/M) analizar si generan mayor acidez que en el caso de la Al-MCM-41, lo cual es contraproducente, ya que la molécula de CO_2 es de carácter acido.

En procesos de post-combustión el uso de la Al-MCM-41 resulta una vía conveniente para la captura de CO_2 puesto que los resultados alcanzados se hicieron a condiciones reales como 30 °C y 100 kPa.

REFERENCIAS

Adjdir M., Ali-Dahmane T., Weidler P. G. (2008).The structural comparison between Al-MCM-41 and B-MCM-41*. Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier*, 12: 795.

Cai Q., Lin W. Y., Xiao F. S., Pang W. Q., Chen X. H., Zou B. S. (1999).The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier*, 32: 1-7.

Chen W. H., Zhao Q., Lin H. P., Yang Y-S., Mou C. Y. Liu S. B. (2003). Hydrocracking in Al-MCM-41: diffusion effect, *Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier,* 66: 214-215.

Choi S., Drese J. H, Jones C. W. (2009). Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources. *ChemSusChem*, 2: 796 – 854.

Ciesla U., Schüth F. (1999). Review Ordered mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials. 27,* 131-149.

García M. J., Pérez P. J. (2003). Materiales Zeolíticos: Síntesis, propiedades y aplicaciones. 1ª Edición, Universidad de Alicante Publicaciones. p. 30-35

Holmes S.M., Zholobenko V. L., Thursfield A., Plaisted R. J., Cundy C. S., Dwyer J. (1998). J. *Chem. Soc., Faraday Trans*., 94 (14), 2025-2032

Kresge C. T., Leonowics M. E, Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. (1992). Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by liquid-crystal template mechanism. *Nature 359*: 710.

Martinez L. G., (2007). Análisis de parámetros microestructurales: tamaño de cristalito y microdeformación de compuesto tipo hidrotalcita de cobalto, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

Masters A. F., Maschmeyer T. (2011). Review Zeolites – From curiosity to cornerstone. *Microporous and Mesoporous Materials 142*, 423-438.

Morey Cova R. J. (2005). Estudio de catalizadores con base de tungsteno promovidos con níquel modificados con fósforo y soportados en tamices moleculares mesoporosos del tipo MCM-41. Tesis de Licenciatura, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.

Rodríguez E., Mejía G. R., Bernal S., Gordillo M. (2009). Efecto de los módulos SiO_2/Al_2O_3 y Na_2O/SiO_2 en las propiedades de sistemas geopoliméricos basados en un metacaolín. *Grupo de Materiales Compuestos*: 37-38

Decoupling hydrolysis and mechanical stress effects on Si-MCM-41 relative to hydrothermal stability

López Pérez Lidia[1-2], Melián-Cabrera Ignacio[2], van Eck Ernst[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200

[2]University of Groningen, Institute of Technology & Management, Chemical Reaction Engineering, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, The Netherlands

[3]University Nijmegen, Physical Chemistry, Solid State NMR, Institute for Molecules and Materials, Radboud, Heyendaalseweg 135, 6525 AJ, Nijmegen, The Netherlands

llp@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 26 de Agosto de 2015 Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La estabilidad hidrotérmica del Si-MCM-41 ha sido frecuentemente limitada a la hidrólisis de los enlaces Si-O-Si debido al bajo grado de condensación o al espesor de las paredes de dicho material, o a la combinación de ambos. En este estudio se proporcionan evidencias de un factor adicional, efectos físicos que ocurren durante el secado de un material calcinado que se sometió a un tratamiento hidrotérmico, debido a la tensión capilar ejercida sobre el material cuando el secado se lleva a cabo en medio acuoso. Los resultados fueron interesantes ya que la muestra de material después de ser sometida al tratamiento hidrotérmico a diferente temperatura en agua, presentó desorden completo y contracción de la estructura los resultados revelan que la tensión capilar es responsable del orden perdido y la contracción de la estructura del material a temperatura moderada del hidrotratamiento. Los materiales secados en presencia de solvente de baja tensión superficial preservan su estructura hexagonal y son libres de contracción. Los resultados fueron analizados por diferentes técnicas como: SAXS, TGA, Fisisorción de nitrógeno, ^{29}Si-NMR y TEM.

Palabras clave: Si-MCM-41, estabilidad hidrotérmica, hidrólisis, tensión superficial baja, fuerzas capilares, secado.

ABSTRACT

MCM-41's limited hydrothermal stability has been often related to the hydrolysis of Si-O-Si bonds due to the low degree of condensation or its thin walls, or a combination of them. In this study evidence for an additional factor is provided; a physical effect that occurs during the drying of the hydrothermally treated calcined material, due to the intense capillary stress exerted in water. The results were interesting because the samples gets fully disordered and shrunk at all applied hydrothermal temperatures in water. Comparison between water and low-surface-tension-solvent drying reveals that capillarity is responsible for the loss of ordering (and shrinkage) at moderate hydrothermal temperatures. The material's structure is maintained hexagonal and shrinkage-free under the low-surface-tension-solvent route. The results were analyzed by different techniques as: SAXS, TGA, Nitrogen physisorption, ^{29}Si-NMR and TEM.

Key words: Si-MCM-41, hydrothermal stability, hydrolysis, low surface tension, capillary stress, drying.

INTRODUCTION

The limited hydrothermal stability is considered one of MCM-41's weaknesses, meaning thermal treatments in water or steam, or both. This was yet reported by (Kim and Ryoo, 1996). They reported that MCM-41, and by extension MCM-48, disintegrates in water at temperatures above 343 K; the disappearance of the ordered features was ascribed to hydrolysis and collapse of the structure due to the ill-crystallized thin walls. Such an effect was found to be irreversible and was even observed at room temperature in wet saturated atmospheres (Zhao *et al.,* 1998; Igarashi *et al;* 2003). Cassiers and co-workers reported a systematic study on various types of relevant ordered mesoporous materials under steam; it was found that MCM-41 is the less stable structure under the applied conditions; 30 *vol.*% H_2O at 400 ^oC for 48 and 120 h (Cassiers *et al.,* 2002).

Research on this area has been greatly dedicated on ways to improve the hydrothermal stability of MCM-41 in two directions; synthetic or post-synthetic routes. On the synthetic approaches, the application of hydrothermal restructuring conditions, meaning water rather than the synthesis mother liquid, was found to enhance the stability significantly. Ribeiro Carrott and coworkers found out that a hydrothermally synthesized material was somewhat more stable than the room-temperature synthesized materials (Ribeiro Carrott *et al*, 1999). Mokaya claimed favourable conditions (423 K for 96 h (Mokaya, 1999) up to 196 h (Mokaya, 2001) in the mother liquid) to have a positive impact on the material's hydrothermal stability, either under steam or boiling water.

The structural disintegration of MCM-41, in water or steam, has been ascribed to the rapid hydrolysis of relatively thin amorphous silica walls. Various factors has been identified to play a role, such as the wall thickness (Cassiers *et al.,* 2002), polymerization degree (Cassiers *et al.,* 2002), cross-linking density associated to the surfactant (Pérez-Arévalo *et al*., 2002), role of entrapped framework sodium (Pauly *et al.,* 2002) that catalyze the collapse of the structure. Lately the structural stability was correlated to the ratio of the amount of Si-OH to the pore wall thickness (Igarashi *et al*.; 2003).

In this study, the role of the capillary tension during drying, on the calcined materials, that are hydrothermally treated has been investigated. This hypothesis is based on various ideas. First, in a recent study it was demonstrated that the capillary forces play a negative role after chemical detemplating a soft-MCM-41 via Fenton chemistry (López Pérez *et al.,* 2013); if the material after Fenton detemplation is exchanged and dried in a low-surface tension solvent, the structure is well preserved. Other procedures on solvent exchange before drying have been reported for gels processing (Hayashi et al., 1990; Deshpande et al., 1992; Brinker and Scherer,) metal organic frameworks (Eddaoudi *et al.,* 2002; Farha and Hupp, 2010) and mesoporous germanates (Zou *et al.,* 2005), which often collapse and shrink upon solvent removal. Here it is shown that the capillary tension associated to drying, plays a role in the structural loss after the hydrothermal tests of calcined MCM-41, in particular un-aged MCM-41. Thus hydrolysis and capillary tension contribute to some extent to the hydrothermal damage, depending on the type of MCM-41 and the applied hydrothermal conditions (López Pérez *et al.,* 2015).

METHODOLOGY

Synthesis

TEOS based MCM-41 material. The synthesis of this mesophase is based on the method reported by Grün and coworkers (Grün *et al.,* 1999) using tetraethylorthosilicate (TEOS) and ammonia as catalyst without any hydrothermal stabilization. The organic template (cetyltrimethyl-ammonium bromide, CTAB) was dissolved in deionized milli-Q water and aqueous ammonia was added in the following amounts: 2.62 g CTAB, 122 g H_2O and 9.14 g aqueous ammonia (25 *wt.* %, Merck). This was stirred (400 rpm) at 303 K. Around 10 g of TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$, Aldrich) were added dropwise in *ca.* 0.5 h using a peristaltic pump (0.3 g/min). A gel with the following molar composition is formed: 1 TEOS: 0.152 CTMABr: 2.8

NH_3: 141.2 H_2O. The material was recovered by filtration and washed with 250-500 mL of milli-Q water and dried overnight at 383 K. The calcination was carried out at 823 K for 5 h in a static-air box furnace at 1 $K.min^{-1}$ heating rate. The template-containing precursor is labelled as T*p* while the calcined mesophase is named as T*c*, where T denotes TEOS-based.

Hydrothermal treatments

Around 250 mg of the calcined materials was dispersed in 10 mL of water (Milli-Q) and heated to the corresponding test temperature (343, 358 or 373 K), and left for 5 h under gentle stirring. The experiments were carried out using test tubes (Ø=16 mm, L=100 mm). After the hydrothermal test, the excess water was removed by centrifugation at 4000 rpm and the wet material was dried in the test tube at 343 K. Sample dissolution was quantified by weight difference. The resulting material was labelled with the suffix '(temperature.W)'; the temperature is given in Kelvin and W means water-based drying.

Solvent exchange

The wet material after the hydrothermal treatment was washed and exchanged with *n*-butanol (Acros Organics, 99% extra pure) before drying; the sample after the hydrothermal test was centrifuged to remove excess water and washed by centrifugation four times with 5 mL of *n*-BuOH. Each washing step took ~15 min. The drying was carried out in two steps; overnight at 343 K and then the temperature was increased to 373 K and left for 5 h in order to remove the loosely adsorbed solvent residue. The resulting material was labelled with the suffix '(temperature.B)'; the temperature is given in Kelvin and B means *n*-butanol-based drying.

Characterization

Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Mettler-Toledo analyzer (TGA/SDTA851e) using a flow of synthetic air of 100 $cm^3.min^{-1}$ NTP. The samples were heated from 303 to 1173 K at 10 $K.min^{-1}$ to verify at which temperature the organic template is removed by calcination.

Small angle X-ray scattering (SAXS) measurements were carried out in a Bruker NanoStar instrument. A ceramic fine-focus X-ray tube, powered with a Kristallflex K760 generator at 35 kV and 40 mA, has been used in point focus mode. The primary X-ray flux is collimated using cross coupled Göbel mirrors and a pinhole of 0.1 mm in diameter providing a CuK□ radiation beam with a full width at half-maximum of about 0.2 mm at the sample position. The sample-detector distance was 1.04 m. The scattering intensity was registered by a Hi-Star position-sensitive area detector (Siemens AXS) in the q-vector range of 0.1–2.0 nm.

Nitrogen physisorption analyses (77 K) were carried out in a Micromeritics ASAP 2420. The samples were degassed in vacuum at 573 K for 10 h. The surface area was calculated using the standard BET method (S_{BET}). The single point pore volume (V_T) was estimated from the amount of gas adsorbed at a relative pressure of 0.98 in the desorption branch. The pore size distributions (PSD) were obtained from the BJH method using the adsorption branch of the isotherms; □$_{BJH}$ represents the position of the maximum. The *t*-plot method was employed to quantify the micropore volume ($V_{□}$).

^{29}Si solid state NMR spectra were recorded on a 300 MHz Agilent spectrometer operating at a field of 7.05T using a 9.5 mm pencil type MAS probe resonant at 59.596 MHz for silicon and 300.15 MHz for protons. A magic angle spinning at 4 kHz was employed. All spectra were recorded using spinal decoupling at 25 kHz rf-field strength (pulse duration 20 □s and 6° phase). Ramped cross polarisation at a proton rf-field strength of 25 kHz and a 29 kHz rf-field on silicon was employed with 8 ms contact time. Chemical shifts were referenced with respect to tetramethylsilane. To ensure quantitative results, a Si T_1 measurement via cross polarization was recorded. The intensities of the Q_2, Q_3 and Q_4 lines were obtained as a function of the recovery time by deconvoluting the series of spectra with the line parameters obtained by a good S/N CP-MAS spectrum. Typical T_1 values varied between 30 up to 712

s. These T_1 values were used to correct the intensities of the Q-species that were obtained in a direct polarization experiment with a waiting time of 900 s. The results have an estimated accuracy of 0.5 %. The concentration of silanols relative to the total Si is calculated according to (Igarashi *et al*., 2003).

A combined method (NMR with probe molecules-based IR) was proposed by (Ide *et al*., 2013) which distinguishes accessible from total bulk silanols; the observed deviation between total and accessible silanols for MCM-41 was relatively small, so we think that method proposed by (Igarashi *et al*., 2003) is acceptable for our interpretation, and allows relative comparison between the samples.

RESULTS AND DISCUSSION

The calcined MCM-41 mesophases were evaluated regarding the hydrothermal stability by treatments in liquid water at various temperatures ranging 343-373 K. For the TEOS-based material (T*c*), the 100 main reflection drops considerably with the applied temperature and nearly disappears at 373 K (Figure 1). The secondary SAXS features disappear already at 343 K (Fig. 1, inset). These SAXS results are consistent with previous studies in liquid water for a material combining TEOS/silica gel (Kim and Ryoo, 1996), water vapour at room temperature (Igarashi *et al*., 2003) and 40% steam at 400 °C (Cassiers *et al.,* 2002) (the latter studies are based on purely TEOS-derived materials), which reported XRD or textural reduction. The T*c* material showed dissolution ranging from 0.1 to 2.9 *wt.*%. Quantification of the Si-OH groups (López Pérez et al., 2015) shows that T*c*(343.W) is hydrolyzed when compared to the bare T*c*; it increases from 31.8 (T*c*) up to 44.1 % for T*c*(343.W) while its drops to 27.6 % for T*c*(373.W). The obtained value at 373 K is then 4.2% absolute units lower than that for T*c*. This may be due to condensation reactions between adjacent surface Si-OH or to the lower surface area (735 $m^2.g^{-1}$ compared to 1160 $m^2.g^{-1}$ for the calcined material, Table 1) or both effects. A comparable effect has been reported during the formation of xerogels (Deshpande *et al.,* 1992).

The hypothesis of this study supposes that the material is hydrolyzed during the hydrothermal treatment; the hydrolyzed surface is exposed to intense capillary forces during drying in the cylindrical pores that are able to shrink the structure when this is not mechanically rigid. Hence the collapse is not only associated to hydrolysis, but also to the fact that water has a relatively high surface tension. Calculation of the capillary pressure by the Young-Laplace equation (De Gennes *et al.,* 2003) for the T*c* material, as example, having cylindrical pores of 2.7 nm, assuming a contact angle between water and silica of 45° and pure water (□□= 71.95 $mN.m^{-1}$) (CRC Handbook, 2011) reveals that the adhesion pressure within the walls is 745 atm. Such a pressure can mechanically deform the structure when the material is not stable enough.

Table 1. *Textural properties (N_2 at 77 K) of TC based MCM-41 materials after hydrothermal stability tests in water or after n-BuOH exchange*

Material	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_T ($cm^3.g^{-1}$)	□$_{BJH}$ (nm)
T*c*	1160	0.858	2.7
T*c*(343.W)	1026	0.549	2.1
T*c*(343.B)	1100	0.613	2.1
T*c*(358.W)	809	0.427	*broad*, max. < 2.0
T*c*(358.B)	1168	0.632	2.1
T*c*(373.W)	735	0.649	*broad*
T*c*(373.B)	797	0.545	*broad*

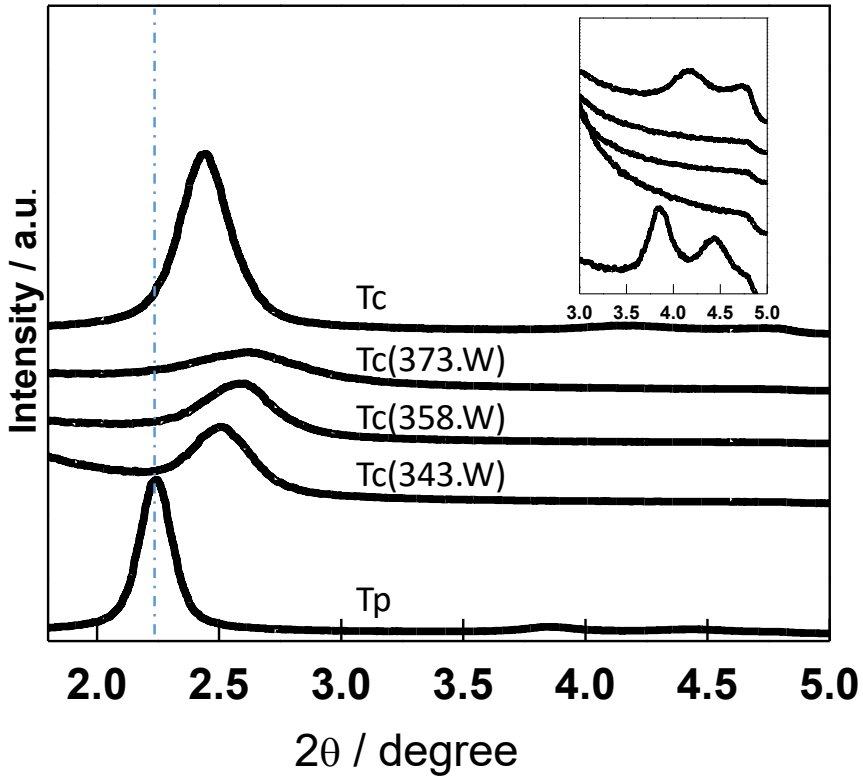


Figure 1. *SAXS patterns for the MCM-41 based materials after hydrothermal conditions at 343, 358 and 373 K. Mesophases (Tp) and calcined (Tc) materials are included for comparison. Insets: secondary 110 and 200 reflections, following the same sample order than in the main graphs. Dot lines correspond to the 100 reflection of the template-containing precursors (López Pérez et. al., 2015)*

A way to reduce the capillary stress could be by replacing water by a low-surface-tension solvent and drying the wet solid in that solvent. The solvent must fulfil other requirement such as having a higher boiling point than water, in order to evaporate water preferentially before the mesoscopic menisci are formed. If the boiling point would be lower than water, the pores can get enriched in water during the evaporation and the capillary forces will eventually appear. These conditions are fulfilled by *n*-BuOH (López Pérez *et al.,* 2013); the boiling point is 18 K higher than water while the calculated surface tension (*ca.* 260 atm) is ~0.4 times lower than water; beneficial for reducing the capillary stress.

The calcined un-aged TEOS based material shows the most remarkable improvement. Less shrinkage is found and the intensity of the 100 reflection is much more intense when compared to the water-dried counterparts (Figure 2). The secondary reflections are detected at 343 and 358 K, materials T*c*(343.B) and T*c*(358.B), while those reflections are absent in water (Figure 2-a and –b, insets). At 373 K the secondary reflections are not observed either in water or *n*-BuOH (Figure 2-c, inset), meaning that the structure is converted from hexagonal into wormhole.

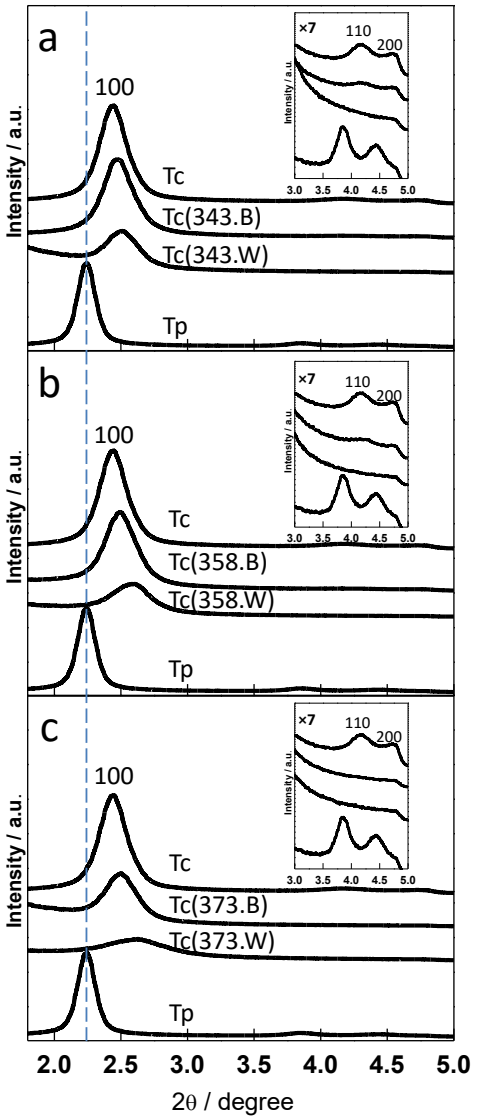


Figure 2. *Effect of the n-BuOH exchange on the structural ordering for the* ***TEOS****-based MCM-41 materials after aqueous hydrothermal conditions at* ***(a)*** *343,* ***(b)*** *358 and* ***(c)*** *373 K. Calcined and mesophase are included for comparison. Insets: secondary 110 and 200 reflections, following the same sample order than in the main graphs. Dot line corresponds to the 100 reflection of the template-containing precursor (Tp), (López Pérez et. al., 2015)*

The un-aged TEOS-based materials were further studied by gas adsorption since they showed the most remarkable SAXS-based results in terms of structural preservation. The N_2 gas adsorption isotherms are shown in Figure 3 and the derived textural parameters are given in Table 1. The calcined T*c* sample shows the typical reversible isotherm characteristic of MCM-41, with a sharp capillary condensation at around 0.2-0.3 in the relative pressure (p/po). This corresponds to a relatively sharp pore size distribution centred at 2.7 nm in the BJH plot (Figure 3-a, right). No microporosity was detected. The BET surface area and pore volume account 1160 $m^2.g^{-1}$ and 0.858 $cm^3.g^{-1}$.

Treatment in water at 343 K, Tc (343.W), has a marked reduction of the capillary condensation at 0.2 p/po (Fig. 3-a, left) that corresponds to a much flatter pore size distribution (Fig. 3-a, right). Consequently the pore volume drops to 0.549 $cm^3.g^{-1}$. The BET surface area remains relatively high with 1026 $m^2.g^{-1}$ because the pores are smaller (2.1 nm) due to the shrinkage. The *n*-BuOH-exchanged material, Tc

(343.B), has a steeper capillary condensation and a more defined (*i.e.* more intense) pore size distribution, centered at 2.1 nm. The surface area and pore volume of this material increases when compared to the water-dried counterpart, with 1100 $m^2.g^{-1}$ and 0.613 $cm^3.g^{-1}$. These results are in line with the better structural preservation revealed by SAXS when *n*-BuOH was applied, that showed the presence of the secondary reflections.

Concerning the 358 K treated samples (Figure 3-b), the typical MCM-41 isotherm shape is lost when the material is dried in water; the pore size distribution is much broader than the 343 K-water-treated material. The surface area and pore volume drops considerably to 809 $m^2.g^{-1}$ and 0.427 $cm^3.g^{-1}$ due to the severe structural collapse as discussed in Fig. 2-b. When *n*-BuOH exchange is applied the textural features are better preserved; the isotherm maintains the capillary condensation and consequently the pore size distribution is relatively narrow (Fig. 3-b, right). The derived textural parameters of this material, Tc (358.B), are relatively high with 1168 $m^2.g^{-1}$ and 0.632 $cm^3.g^{-1}$, compared to the calcined material. The high surface area is due to the smaller pores, centered at 2.1 nm that contribute less to the pore volume but more to the surface area.

At 373 K the isotherms show in both cases (water or *n*-BuOH) no capillary rise at 0.2 p/po and desorption hysteresis with a closure point at around 0.45 p/po (Fig. 3-c, left). This is an indication of pores with wide parts and restrictions. There is no evidence of well-defined mesoporosity in the adsorption pore size distributions (Fig. 3-c, right). The surface areas are the lowest (735 and 797 $m^2.g^{-1}$) and the pore volumes are relatively low, 0.649 and 0.545 $cm^3.g^{-1}$.

The textural characteristics corroborate the observations on the structural changes: intense pore size distributions and high textural parameters, together with well-defined SAXS secondary reflections are found when *n*-BuOH exchange is applied for hydrothermal temperatures below 373 K. At 373 K the hydrolysis leads to a pronounced and irreversible damage.

The SiOH concentration for the Tc(343.B) material was estimated at 41.8 % (López Pérez *et al.,* 2015) that is comparable to the water-dried counterpart, 44.1 % for T*c* (343.W), revealing that the surface is indeed hydrolyzed. When combining NMR, SAXS and textural analyses, it is concluded that the *n*-BuOH-exchanged T*c* (343.B) sample is nearly equally hydrolyzed but it is structurally better preserved because of the lower capillary tension that the material has been subjected.

The TEOS-based material (T*c*) revealed the lowest hydrothermal stability, in terms of hydrolysis and capillarity, when dried in water. Severe shrinkage and loss of hexagonal ordering was found at all temperatures. Shrinkage was progressive with the applied hydrothermal temperature. Remarkably, both ordering and unit cell dimension are preserved when applying the *n*-BuOH route for materials treated at temperatures of 343-358 K; comparison between water and *n*-BuOH reveals that the loss of ordering (*i.e.* conversion of hexagonal into wormhole) at 343 and 358 K (water-based) is not due to hydrolysis but to capillarity. This finding is remarkable since it is often thought that the loss of ordering is attributed to hydrolysis exclusively. This mesostructure suffers from extensive hydrolysis at 373 K, which explains the ordering loss even when dried in *n*-BuOH.

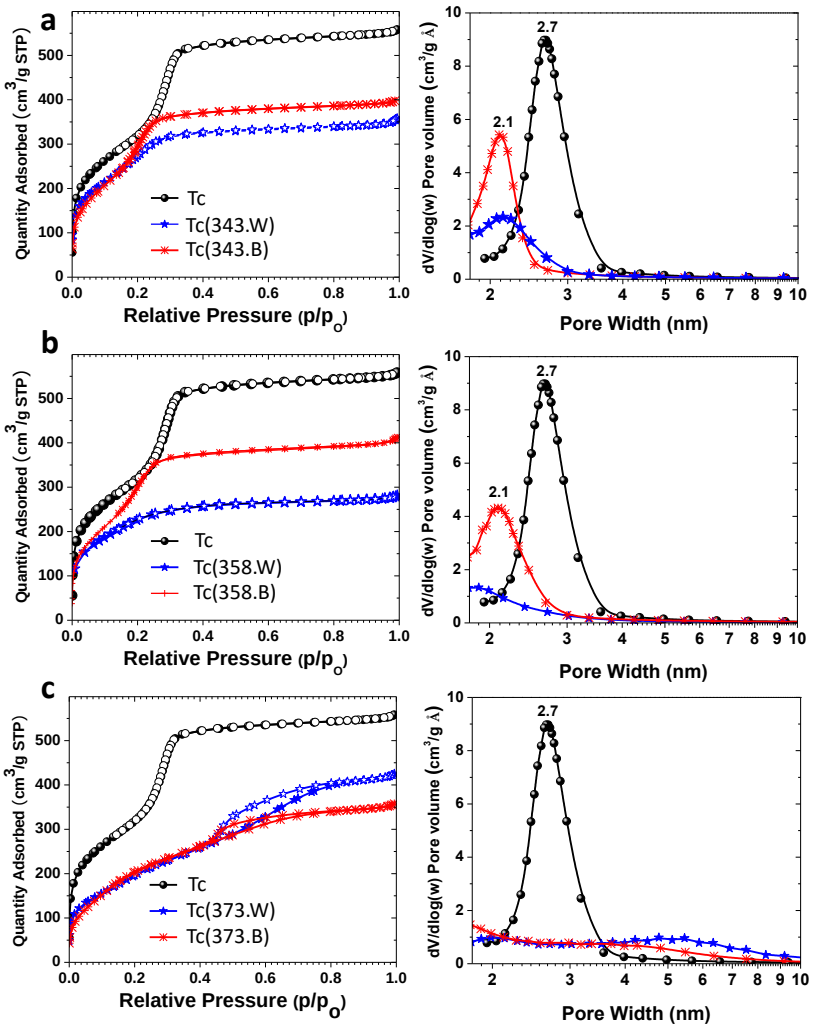


Figure 3. *Nitrogen adsorption isotherms (left) and BJH pore size distributions (right) for the* ***TEOS****-based MCM-41 materials after aqueous hydrothermal conditions, dried in water or after n-BuOH exchange:*
a) *343;* ***b)*** *358 and* ***c)*** *373 K (hydrothermal temperature). The calcined material is included for comparison. (López Pérez et. al., 2015)*

In terms of material dissolution, it was generally found that this is higher with the increasing treatment temperature, but there is apparently no correlation with the hydrothermal stability. In fact the less stable material (Tc) dissolves less.

CONCLUSIONS

Interpretation of hydrothermal stability results of Si-MCM-41 materials have been done considering hydrolysis and capillary stress-induced effects. The latter effect is significantly important when the structure is not mechanically robust, on the pristine material level or upon the hydrothermal conditions. Capillarity can give rise to two effects: shrinkage but also to loss of ordering, during drying in water.

The proposed exchange solvent, *n*-BuOH, shows evidences that capillary effects play a role; however, its surface tension is still moderate. Therefore the exchange/drying effectiveness can be enhanced by reducing the surface tension of the medium further. Another aspect that can play a role is the possible entrapped water, which has not been efficiently extracted with *n*-BuOH.

The un-aged TEOS based mesostructure has the lowest hydrothermal stability, in terms of hydrolysis and rigidity, associated to the lack of ageing step in the synthesis protocol. In *n*-BuOH, well preserved hexagonal structures are obtained at temperatures of 343-358 K, while in water capillarity produces disordered wormhole and shrunk structures. At 373 K hydrolysis is extensive leading to a wormhole structure.

REFERENCES

Brinker C. J. and Scherer G. W. (1990). Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing, Academic Press Inc., San Diego. Ch 8.

Cassiers K., Linssen T., Mathieu M., Benjelloun M., Schrijnemakers K., Van Der Voort P., Cool P., Vansant E.F. (2002). *Chem. Mater.* 14: 2317.

De Gennes P.G., Brochard-Wyart F., Quere D. (2003). Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves, Springer.

Deshpande R., Hua D.W., Smith D.M., Brinker C.J. (1992). J. Non-Cryst. Solids. 144: 32.

Eddaoudi M., Kim J., Rosi N., Vodak D., Wachter J., O'Keeffe M., Yaghi O.M. (2002). *Science* 295: 469–472.

Farha O.K., Hupp J.T. (2010). *Accounts Chem. Res*. 43: 1166-1175.

Grün M., Unger K.K., Matsumoto A., Tsutsumi K. (1999). Micropor. Mesopor. Mater. 27: 207.

Hayashi F., Takei K., Machii Y., Shimazaki T. (1990). *Nippon Seram. Kyo. Gak*. 98: 663.

Ide M., El-Roz M., de Canck E., Vicente A., Planckaert T., Bogaerts T., van Driessche I., F Lynen., van Speybroeck V., Thybault-Starzyk F., van Der Voort P. (2013). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15: 642.

Igarashi N., Koyano K.A., Tanaka Y., Nakata S., Hashimoto K., Tatsumi T. (2003). Micropor. *Mesopor. Mater*. 59: 43.

Kim J.M., Ryoo R., Bull R. (1996). *Korean Chem. Soc*. 17: 66.

López Pérez L., Ortiz-Iniesta M., Zhang Z., Agirrezabal-Telleria I., Santes M., Heeres H.J., Melián-Cabrera I. (2013). *J. Mater. Chem.* a 1: 4747.

López Pérez L., van Eck E., Melián-Cabrera I. (2015). Accepted to Microporous and Mesoporous Materials.

Mokaya R. (1999). *J. Phys. Chem.* B. 103: 10204.

Mokaya R., (2001). *Chem. Commun.* 933.

Pérez-Arévalo J.F., Domínguez J.M., Terres E., Rojas-Hernandez A., Miki M. (2002). *Langmuir* 18: 961.

Pauly T.R., Petkov V., Liu Y., Billinge S.J.L., Pinnavaia T.J. (2002). J. Am. Chem. Soc. 124: 97.
Ribeiro Carrott M.M.L., Estêvão Candeias A.J., Carrott P.J.M., Unger K.K. (1999). *Langmuir* 15: 8895.

The CRC Handbook of Chemistry and Physics (2011). 89th edition. CRC Press. 6-149.

Zhao X.S., Audsley F., Lu G.Q. (1998). *J. Phys. Chem.* B. 102: 4143.

Zou X., Conradsson T., Klingstedt M., Dadachov M.S., O'Keeffe M. (2005). *Nature* 437: 716.

POLÍMEROS

Síntesis y caracterización de resinas a base de aceite de linaza epoxidado y xilitol

Albarrán Preza Esthela[1,2], Hernández López Susana[1]
Corona Becerril David[2], Vigueras Santiago Enrique[1]

[1]Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados (LIDMA)
Facultad de Química, UAEM, Toluca, México, CP 50120.

[2]Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable, UAEM-UNAM,
Toluca, México, CP 50120.

shernandezlopez@yahoo.com

Fecha de aceptación: 19 de Agosto de 2015 Fecha de Publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En los últimos años el uso de polímeros ha generado una gran cantidad de residuos, esto ha propiciado la búsqueda de materiales alternativos, amigables con el medio ambiente, no tóxicos y biodegradables, que puedan remplazar a aquellos derivados del petróleo en la síntesis de materiales poliméricos (Abdullah y Salimon, 2010). El aceite de linaza es una excelente opción para la obtención de sustratos, debido a la cantidad de enlaces insaturados presentes en su estructura, los cuales pueden modificarse químicamente para la introducción de grupos funcionales fácilmente polimerizables. El objetivo del presente trabajo fue sintetizar y caracterizar monómeros a base de aceite de linaza epoxidado (ALE), funcionalizado con Xilitol (Xil) así como sus respectivos polímeros y la medición de sus constantes dieléctricas; las etapas del proyecto son: 1) Epoxidación del aceite de linaza, 2) Funcionalización del ALE con Xil al 50% y 100%, 3) Obtención de los polímeros reticulados (resinas) y 4) Obtención de las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados.

Palabras clave: aceite de linaza epoxidado, xilitol, método quimioenzimático, $ZnCl_2$.

ABSTRACT

In recent years the use of polymers has generated a lot of waste, this has prompted the search of alternative materials, friendly with the environment, non-toxic and biodegradable, which could replace those derived from petroleum in the synthesis of polymeric materials. Linseed oil is an excellent choice for obtaining substrates, due to the number of unsaturated bonds present in its structure, which can be chemically modified to introduce easily polymerizable functional groups. The aim of this study was to synthesize and characterize epoxidized linseed oil (ALE) monomers functionalized with Xylitol (Xil) and their respective polymers and measuring their dielectric constants; the parts of the project are: 1) epoxidation of linseed oil, 2) Functionalization of ALE with Xil at 50% and 100%, 3) Obtaining crosslinked polymers (resins) and 4) Getting the dielectric constants of the crosslinked polymers.

Key words: epoxidized linseed oil, xylitol, chemoenzymatic method, $ZnCl_2$.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la escasez del petróleo, su alto precio y los problemas medioambientales han impulsado la búsqueda de materiales alternativos que puedan remplazar a aquellos derivados del petróleo en la síntesis de materiales poliméricos. Dentro de los recursos naturales, los aceites naturales han demostrado ser útiles para la síntesis de polímeros, son una alternativa potencial pues se trata de compuestos naturales, renovables, biodegradables y de baja toxicidad al medio ambiente, siendo además materia prima abundante de bajo costo a la que puede accederse fácilmente.

Los aceites naturales se han empleado a lo largo del tiempo como materiales de inicio para la obtención de recubrimientos, pinturas, lubricantes, jabones, tintas, etc. (Islam M. R. et al, 2014), sin embargo la modificación química de los mismos es un tema relativamente reciente que ha demostrado ser útil en la síntesis de polímeros, copolímeros y sus compositos, en donde los productos obtenidos presentan propiedades físicas y químicas similares a aquellas de los polímeros sintéticos.

Específicamente el aceite de linaza es una excelente opción para la síntesis de materiales poliméricos, es el aceite natural epoxidado más famoso, empleado como aditivo y plastificante en el procesamiento del PVC (Stemmelen M., et al., 2011). Su estructura química, la cual presenta una gran cantidad de insaturaciones, puede modificarse químicamente para introducir nuevos grupos funcionales fácilmente polimerizables. Los sitios reactivos de su estructura incluyen el grupo éster, los carbonos alílicos, el carbono alfa al grupo éster y las dobles ligaduras (Erhan S. Z et al., 2006). El grupo éster y las dobles ligaduras son los sitios reactivos más empleados para la modificación química de la estructura de los aceites naturales, siendo la epoxidación de las insaturaciones la reacción más estudiada, pues el anillo epóxico como material de inicio es la base para la introducción de distintos grupos funcionales mediante reacciones de apertura de anillo epóxico por medio de ataques nucleofílicos.

La reacción para epoxidar aceites naturales más comúnmente empleada a nivel industrial es la reacción de Prileshajev (Schuchardt U. et al., 2006), en la cual se genera un perácido haciendo reaccionar ácido acético o fórmico con peróxido de hidrógeno en presencia de un ácido fuerte mineral como el H_2SO_4 o el H_3PO_4. El uso de un ácido mineral fuerte es considerado la principal razón de reacciones laterales que favorecen la apertura del anillo epóxico generando dioles, hidroxiésteres, estólidos y otros dímeros (Grulke E. A. et al, 1995), por lo tanto la selectividad de la reacción raramente es superior al 80%. Además causa corrosión al equipo, debe ser neutralizado y eliminado del producto. La epoxidación quimioenzimática es una alternativa a la reacción de Prilezhajev, fue llevada a cabo por primera vez por Björkling en 1990 (Björkling et al., 1990) y es una reacción relativamente reciente que tiene una gran cantidad de ventajas, emplea condiciones suaves, no requiere de la adición de un ácido mineral fuerte, exhibe una alta regio y estereoselectividad, presenta escazas reacciones laterales y una alta conversión.

Los aceites epoxidados pueden usarse como plastificantes de PVC y estabilizadores, diluyentes reactivos para pinturas, intermediarios en la producción de polioles y poliuretanos, así como componentes de lubricantes y adhesivos (Vlcek T. y Petrovic Z. S., 2006). Sin embargo también son considerados materiales de inicio para la introducción de otros grupos funcionales que pueden mejorar las propiedades anteriormente descritas. La principal reacción de funcionalización de los aceites naturales epoxidados consiste en la apertura de los anillos epóxicos mediante ataques nucleofílicos de grupos funcionales como alcoholes, aminas, aminas, tioles, ácidos, etc. En el presente proyecto se plantea llevar a cabo una reacción de funcionalización mediante la introducción del xilitol a la molécula del aceite de linaza epoxidado catalizada por $ZnCl_2$.

Los polímeros provenientes de fuentes renovables exhiben una gran cantidad de aplicaciones dentro de diversos campos industriales como espumas, elastómeros, termoplásticos, termofijos, adhesivos, recubrimientos, selladores, fibras, etc. (Liu y Erhan, 2010). Teniendo la ventaja de ser materiales

amigables con el ambiente que no ocasionaran daños tóxicos en caso de fugas accidentales o desperdicios cuyo costo de eliminación sea alto.

En el presente proyecto se llevó a cabo la búsqueda de las condiciones de reacción óptimas para la funcionalización del aceite de linaza con xilitol una vez que este fue epoxidado mediante el método quimioenzimático (reacción basada en la química verde), para en primer lugar la síntesis de los monómeros, mediante una reacción de funcionalización con xilitol, posteriormente la obtención de los polímeros reticulados (resinas) inducidos térmicamente sin la adición de algún tipo de agente reticulante o de curado y finalmente la caracterización de los mismos y la evaluación de sus constantes dieléctricas; esto último dio evidencia de la obtención de un material que pudiera ser buen candidato a poseer propiedades de conducción una vez que se hayan adicionado partículas de carbono.

METODOLOGÍA

Materiales

El aceite de linaza, el ácido oleico, la Novozima 435, el xilitol, el cloruro de zinc, el peróxido de hidrógeno, el tolueno y la N-metilpirrolidona fueron adquiridos de Sigma Aldrich. El acetato de etilo y el bicarbonato de sodio de J. K. Baker y el sulfato de magnesio anhidro de Fermont. Los reactivos se emplearon sin purificación previa a excepción del aceite de linaza el cual se hizo pasar por una columna de alúmina para eliminar el estabilizante con que es envasado.

Reacción de Epoxidación del aceite de linaza (AL)

En el presente proyecto se hizo uso del método quimioenzimático para la epoxidación de las dobles ligaduras de la estructura del aceite de linaza. Previo a la reacción de epoxidación el aceite de linaza se hizo pasar por una columna de alúmina para eliminar el estabilizante con que es envasado. Posteriormente se procedió a la reacción de epoxidación; en un vaso de precipitados de un litro se colocaron 100 mL el Aceite de Linaza (0.1 mol), tolueno como disolvente (1.1 mol) y el ácido de cadena larga; 5.71 mL (0.018 mol) de ácido oleico y se colocó en agitación mecánica a aproximadamente 450 rpm. Posteriormente se adicionaron 7 g de Novozima al vaso de precipitados y se fueron agregando gota a gota (una gota cada 2-3 segundos) 80 mL (2.6 mol) de peróxido de hidrógeno al 30% manteniendo la agitación mecánica a un intervalo de temperatura de 42-44 °C; la reacción se mantuvo bajo estas condiciones por 24 horas.

Una vez terminada la reacción se dejó enfriar el producto a temperatura ambiente y se filtró la enzima con un embudo de fibra de vidrio y papel filtro pues es reutilizable; las aguas madres se diluyeron con acetato de etilo y se extrajeron en un embudo de separación con una solución de bicarbonato de sodio al 5% para eliminar el catalizador y el ácido graso libre. La fase orgánica se recuperó y se colocó en agitación con sulfato de magnesio anhidro por una hora para eliminar cualquier traza de agua presente, el sulfato de magnesio anhidro se filtró con un embudo de fibra de vidrio y se recuperó y concentró la fase orgánica eliminando el disolvente a presión reducida, finalmente se guardó el producto de reacción en un desecador al vacío a completa sequedad para posterior caracterización.

El producto obtenido fue de consistencia aceitosa y de un color ligeramente amarillo, la reacción fue cuantitativa, el producto fue caracterizado por las técnicas de ^{1}H y ^{13}C RMN, FT-IR y DSC-TGA, se obtuvo un porcentaje de epoxidación de 98.6%.

Reacción de Funcionalización del ALE con xilitol

Para las reacciones de funcionalización del ALE con xilitol se ensayaron una serie de condiciones de reacción, variando cantidad de catalizador, tiempo y temperatura de reacción. La Tabla 1 presenta las condiciones óptimas para la funcionalización del ALE con xilitol al 50 y 100%.

Tabla 4. *Condiciones de reacción para la funcionalización del ALE con xilitol al 50 y 100%*

Porcentaje de Funcionalización	Condiciones óptimas de Xilolatación.
50%	Catalizador = $1.5x10^{-3}$ mol Relación Xil : ALE = 2:1 Temperatura = 75°C Tiempo = 4:30 horas
100%	Catalizador = $1.5x10^{-3}$ mol Relación Xil : ALE = 2:1 Temperatura = 75°C Tiempo = 24 horas

El procedimiento consistió de manera general en colocar en un matraz bola de 50 mL la cantidad respectiva de ALE, catalizador y disolvente, la mezcla de reacción se mantuvo en agitación por 15 minutos, posteriormente se agregó la cantidad de xilitol correspondiente y se mantuvo la reacción a esas condiciones por el tiempo establecido. La funcionalización de los productos se evidenció por las caracterizaciones espectroscópicas de FT-IR y ^{1}H RMN de los cuales fueron obtenidos los porcentajes de xilolatación. una vez terminada la reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se adicionó acetato de etilo al producto para disolverlo; se trasvasó a un embudo de separación y se extrajo tres veces con una solución saturada de bicarbonato de sodio y cloruro de sodio, la fase orgánica se recuperó en un vaso de precipitados de 250 mL y se mantuvo en agitación por una hora con sulfato de magnesio anhidro hasta completa sequedad, se filtró y se trasvasó a un matraz bola de 100 mL, el producto se concentró a presión reducida y se almacenó al vacío en un desecador. Los productos obtenidos fueron aceites viscosos de color amarillo, siendo el de mayor porcentaje de funcionalización de un color más oscuro y mayor viscosidad. Los rendimientos de reacción se encontraron alrededor del 90%.

Se analizó el efecto de las condiciones de reacción en las reacciones de funcionalización llevando a cabo series de 5 reacciones diferentes en donde se probaron diferentes cantidades de catalizador, tiempo y temperaturas de reacción. En la tabla 2 se pueden observar las condiciones empleadas para dicho fin.

Tabla 5. *Condiciones de reacción para evaluar el efecto de las variables en la funcionalización*

	Condiciones a evaluar	Parámetros fijos
Serie Catalizador	$3.7x10^{-4}$, $5.1x10^{-4}$, $7.3x10^{-4}$, $1.1x10^{-3}$ y $1.5x10^{-3}$ (mol).	Temperatura 75°C Tiempo 24 horas.
Serie Tiempo	4, 8, 16, 20 y 24 horas.	Temperatura 75°C Catalizador $1.5x10^{-3}$ (mol).
Serie Temperatura	55, 65, 75, 85 y 95 °C	Tiempo 24 horas. Catalizador $1.5x10^{-3}$ (mol).

Mediante las técnicas de ^{1}H RMN y FT-IR fue posible observar el seguimiento de las reacciones y obtener los porcentajes de funcionalización en cada uno de los productos de reacción.

Obtención de reticulados

Una vez obtenidos los monómeros funcionalizados con xilitol se procedió a la obtención de los polímeros correspondientes. El producto funcionalizado al 50% no requirió de una preparación previa de la muestra, se hicieron reaccionar las moléculas de xilitol presentes en la estructura con los anillos epóxicos remanentes de la misma, sin embargo para la muestra funcionalizada al 100% fue necesario conocer la cantidad de xilitol presente y calcular la cantidad de anillos epóxicos necesarios para su completa reticulación, de tal forma que se realizó una mezcla equimolar de ALE-100% y ALE. Se determinaron las condiciones de reticulación mediante análisis de DSC-TGA; las reticulaciones se siguieron por FT-IR.

A continuación se observan las condiciones de reticulación para ambos productos de funcionalización.

***Tabla 6**. Condiciones de reticulación de los monómeros funcionalizados*

Muestra	Condiciones de reticulación.
ALE funcionalizado al 50%	170°C / 2h 30 min
ALE + ALE funcionalizado al 93% (mezcla equimolar)	200°C / 1h 30 min.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de reticulación estas se extrapolaron a un horno eléctrico programable y se reticularon las muestras en un sistema que consistía en dos placas de vidrio de 1.5 x1.5 cm que cubrían al monómero. Finalmente se midieron las constantes dieléctricas de los reticulados mediante un capacitor de placas paralelas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Reacción de Epoxidación del aceite de linaza (AL)

Se llevó a cabo efectivamente la epoxidación mediante el método quimioenzimático con un porcentaje de conversión del 98.6%, la Figura 1 muestra el esquema de reacción para la epoxidación quimioenzimática.

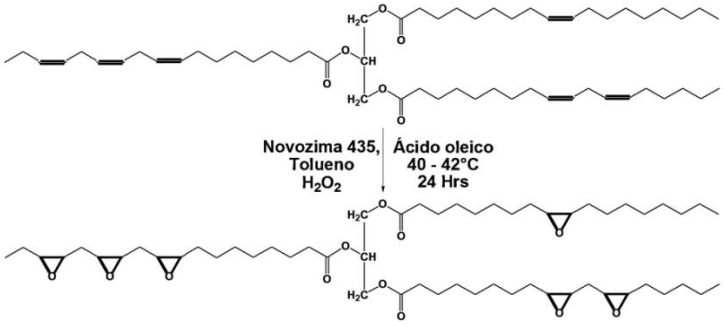


***Figura 11**. Reacción de epoxidación quimioenzimática para el aceite de linaza*

En la Figura 2 puede observarse la comparación de los espectros de ^{1}H RMN del aceite de linaza epoxidado y del sin epoxidar. como puede observarse en la Figura 2, los espectros de ^{1}H RMN del aceite de linaza sin epoxidar y el epoxidado presentan ciertas diferencias, en primer lugar la señal correspondiente a hidrógenos olefínicos que se encontraba en δ 5.34 ppm se ha recorrido a campos bajos y ha disminuido su integración de 6.68 a 0.20, así también la señal en δ 2.90 ppm correspondiente

a hidrógenos alílicos entre dobles ligaduras disminuye su integración en el espectro del ALE de 3.45 a 1.45; adicional a lo anterior se observa la aparición de las señales en 3.1(Z) ppm, 2.9(X) ppm y 1.5(Y) ppm correspondientes a hidrógenos de metilenos entre dos anillos epóxicos, hidrógenos en los carbonos que forman un anillo epóxico e hidrógenos de metilenos adyacentes a anillos epóxicos respectivamente. Lo anterior da evidencia de la obtención del producto epoxidado deseado en un alto porcentaje de conversión.

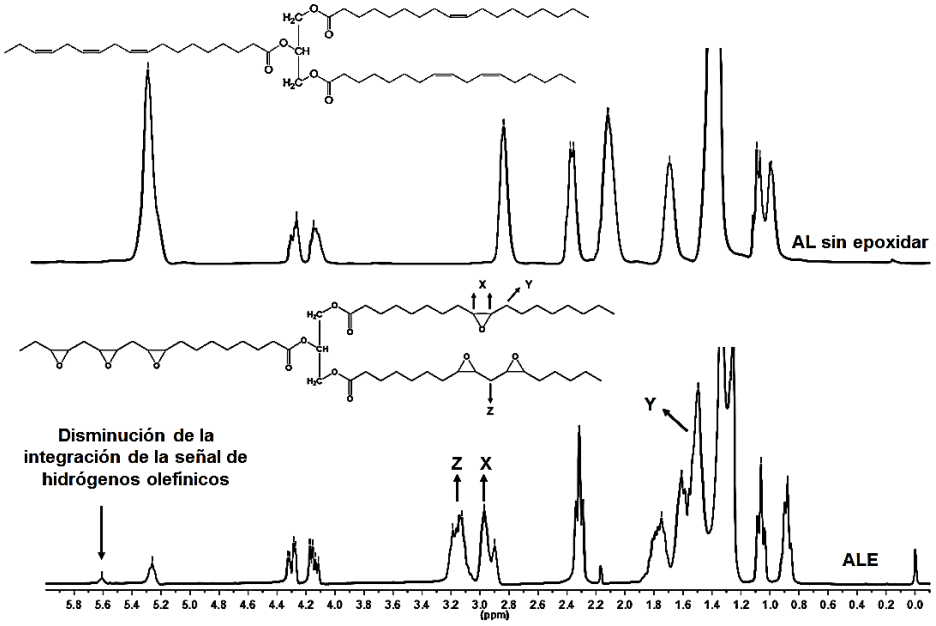


***Figura 12**. Comparación de los espectros de ^{1}H RMN del AL son epoxidar y el ALE*

La Figura 3 muestra los espectros de FT-IR del compuesto epoxidado y del aceite de linaza sin epoxidar puede observarse que desaparecen las señales correspondientes a las vibraciones de dobles ligaduras en 3008.98 cm^{-1} (=C-Hst), 1693.50 cm^{-1} (C=C st) y 717.52 cm^{-1} (C=C-Hδoop) del ALC en el producto ya epoxidado, en donde además se observa una señal correspondiente a las vibraciones del anillo epóxico en 821 cm^{-1}. Es importante observar que ambos espectros comparten las señales correspondientes a metilos y metilenos en 2922.16 cm^{-1} (CH_3st), 2852.72 cm^{-1} (CH_2st), 1456.26 cm^{-1} ($CH_2\delta$ y CH_3 δas) y 1386.82 cm^{-1} ($CH_3\delta$sy); además de la señal correspondiente a las vibraciones del carbonilo de un éster en 1743.65 cm^{-1} (C=Ost) y 1155.36 cm^{-1} (C-Ost).

La Figura 4 muestra los termogramas de DSC y TGA del aceite de linaza epoxidado y del aceite de linaza sin epoxidar. En el TGA podemos observar la T10 de los productos, además puede observarse la mayor estabilidad del ALC con respecto al ALE debido a la mayor reactividad de los anillos epóxicos. En el DSC puede observarse la presencia de la curva exotérmica de la apertura de anillo epóxico en el ALE a diferencia del ALC.

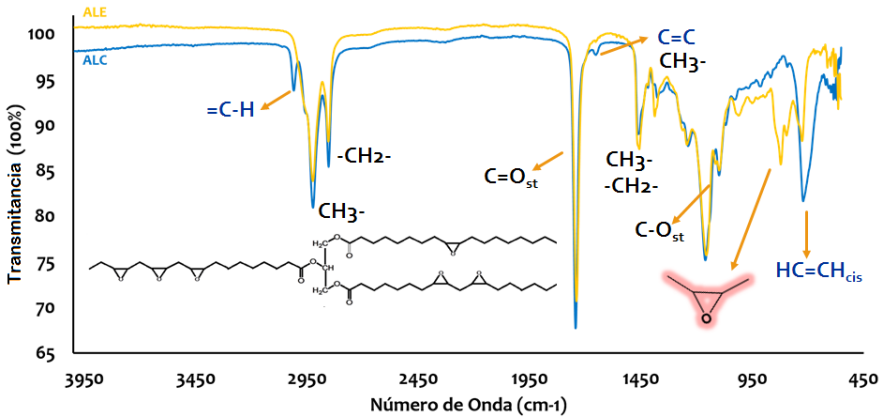


***Figura 13**. Espectros de FT-IR del aceite de linaza epoxidado y el aceite de linaza sin epoxidar*

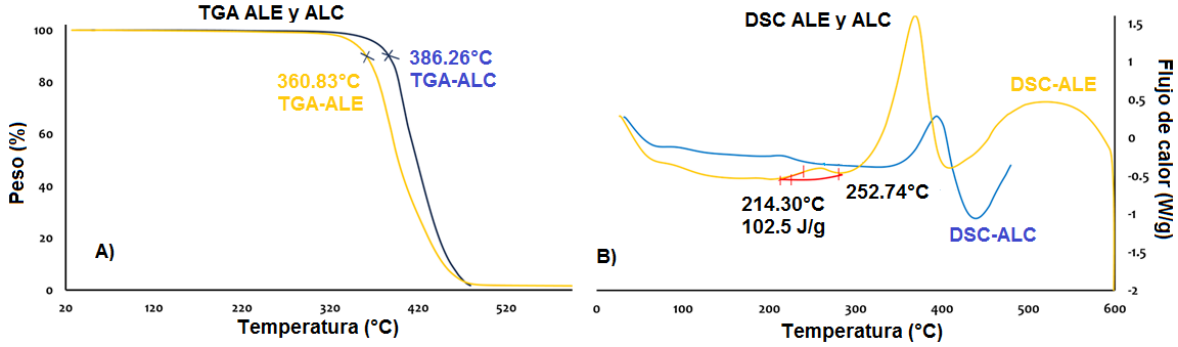


***Figura 14**. Termogramas TGA (A) y DSC (B) del ALE y ALC*

Reacción de Funcionalización del ALE con xilitol

La Figura 5 muestra el esquema de la reacción de funcionalización la cual se lleva a cabo mediante un ataque nucleofílico por parte de los hidroxilos primarios del xilitol al anillo epóxico del aceite de linaza epoxidado.

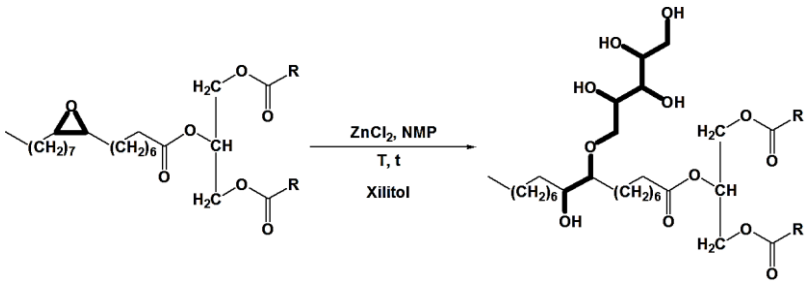


***Figura 15.** Ejemplo de reacción de funcionalización del ALE con Xilitol en una de las cadenas del aceite*

La Figura 6 muestra los espectros de ^{1}H RMN de los productos funcionalizados al 50 y 93%, como puede observarse en ambos espectros se conservan las señales correspondientes a la estructura del aceite de linaza ya anteriormente descritas (el metino y metileno del centro de glicerol, los metilos y metilenos de las cadenas de ácidos grasos, así como los hidrógenos α y β al carbonilo del éster). La principal diferencia se observa en las señales presentes a δ 2.9 – 3.2 ppm correspondientes a los hidrógenos de los carbonos que forman a los anillos epóxicos, en el caso del producto funcionalizado al 50% se observa que a diferencia del producto completamente epoxidado estas señales han disminuido pero para el producto funcionalizado al 93% estas señales ya no son perceptibles. Así mismo la señal simple en δ 2.84 ppm correspondiente a los hidrógenos de los carbonos que antes formaban el anillo epóxico y ahora están unidos al Xilitol y la señal triple presente en δ 3.38 ppm de los hidrógenos correspondientes a la cadena de Xilitol así como los hidroxilos del mismo en δ 3.5-4.00 ppm aumentan su integración del producto funcionalizado al 50% al funcionalizado al 93%.

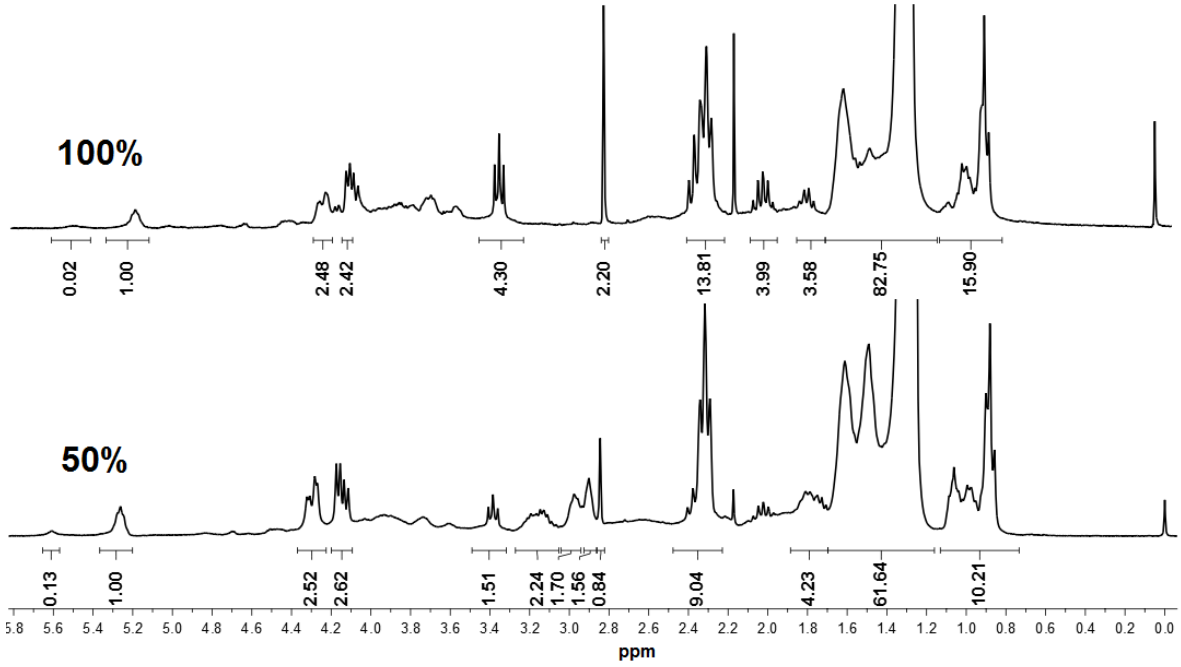


Figura 16. *Espectros de 1H RMN de los productos de funcionalización al 50 y 100%*

La Figura 7 muestra el efecto de las condiciones de reacción en la funcionalización, puede observarse que conforme se aumentan las cantidades de catalizador y los tiempos de reacción aumenta la funcionalización siendo el efecto del catalizador es más marcado. Para la temperatura se observa que aumenta la funcionalización conforme se aumenta la temperatura hasta los 75°C, a mayores temperaturas se disminuye poco a poco la funcionalización posiblemente debido a reacciones laterales de apertura de anillo epóxico.

Como anteriormente se mencionó los monómeros funcionalizados al 50 y 100% se reticularon en un horno eléctrico programable, una vez que se encontraron las condiciones óptimas de reticulación mediante barridos de DSC-TGA (T.A – 550°C/ 10°C x min), las reticulaciones se verificaron por FT-IR, el producto reticulado derivado del funcionalizado al 50% resulto ser un producto altamente viscoso color amarillo oscuro, mientras que el producto derivado del funcionalizado al 93% fue un sólido duro color café oscuro capaz de despegarse en forma de película e insoluble en disolventes orgánicos. Una

vez obtenidos los reticulados, se midieron las constantes dieléctricas de los productos mediante un capacitor de placas paralelas.

La Tabla 4 nos muestra los resultados de las constantes dieléctricas obtenidas para ambos productos, puede observarse que las constantes dieléctricas de ambos productos de funcionalización son superiores al del ALE puro, con lo que se verifica que la funcionalización aumenta esta propiedad en los productos. La constante dieléctrica del reticulado al 50% es superior debido a las características físicas del producto, siendo un producto viscoso hay mayor movilidad de los grupos polares que se orientan con mayor facilidad.

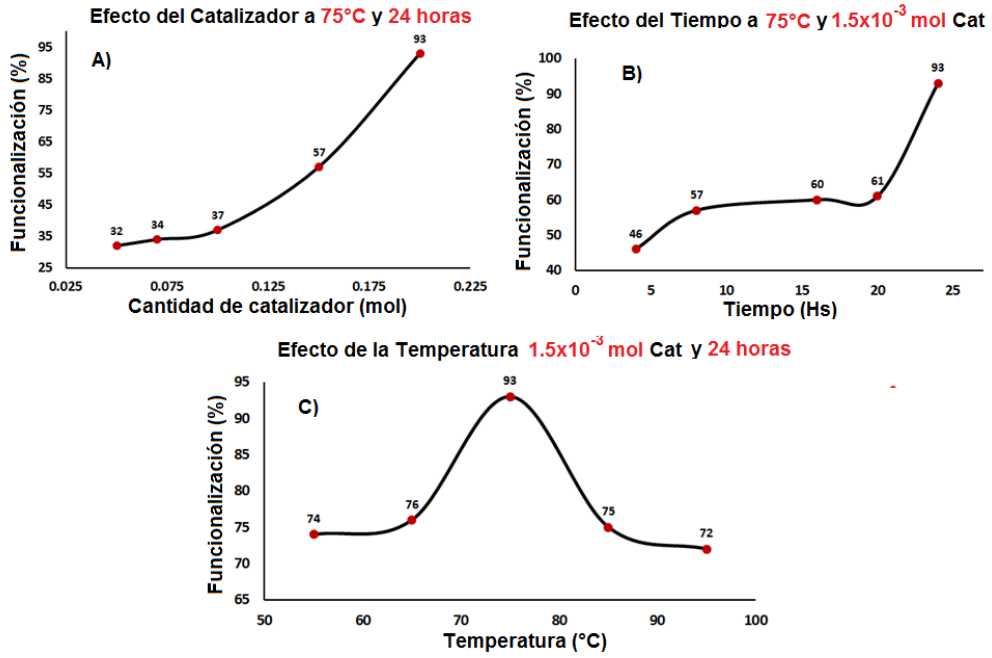


Figura 17. *Efecto del catalizador (A, tiempo (B) y temperatura (C) en las reacciones de funcionalización*

Tabla 4*. Constantes dieléctricas de los productos reticulados.*

Muestra	Constantes dieléctricas (ε)
ALE funcionalizado al 50%	6.6
ALE + ALE funcionalizado al 93% (mezcla equimolar)	3.5
ALE puro	2.4

CONCLUSIONES

Se logró efectivamente la epoxidación del aceite de linaza con un porcentaje de conversión del 98.6% mediante el método quimioenzimático. Las condiciones de reacción a las que se obtuvo el 50% de funcionalización fueron 75°C, una relación molar 1:2 de ALE: Xil, $1.5x10^{-3}$ mol de $ZnCl_2$ por 4-5 horas. Para el 93%, la reacción requirió 24 horas bajo las mismas condiciones descritas. Se observó que aumenta la funcionalización conforme aumenta la cantidad de catalizador y el tiempo de reacción; con

la temperatura hay aumento de funcionalización hasta los 75°C pero a mayores temperaturas la funcionalización comienza a disminuir probablemente debido a que a temperaturas más altas se inducen reacciones colaterales. Las condiciones óptimas de reticulación fueron 170°C/2h-30min para el monómero funcionalizado al 50% y 200°C/1h-30min para el funcionalizado al 93%. Las constantes dieléctricas de los polímeros reticulados fueron de 6.6 para el funcionalizado al 50% y de 3.5 para polímero con funcionalización al 93%. El valor superior de la constante dieléctrica del polímero del ALE al 50% con respecto al polímero del ALE al 93% se debe a una mayor libertad de movimiento de los grupos polares de la estructura que se orientan con mayor facilidad.

REFERENCIAS

Abdullah B. M. y Salimon J. (2010). Epoxidation of Vegetable Oils and Fatty Acids: Catalysts, Methods and Advantages. Journal of Applied Sciences. 10(15): 1545-1553.

Biswas A., Adhvaryu A., Gordon H. S., Erhan S. Z. y Willett J. L. (2005). Synthesis of Diethylamine-Functionalized Soybean Oil. J. Agric. Food Chem. 53: 9485-9490.

Blörkling F., Godtfredsen S. E. y Kirk O. (1990). Lipase-mediated Formation of Peroxycarboxylic Acids used in Catalytic Epoxidation of Alkenes. J. Chem. Soc. Commun., 0/02757J 1301-1303.

Erhan S. Z. y Adhvaryu A. (2002). Epoxidized soybean oil as a potential source of high-temperature lubricants. Industrial Crops and Products. 15: 247-254.

Erhan S. Z., Sharma B. K. y Adhvaryu A. (2006). Synthesis of Hydroxy Thio-ether Derivatives of Vegetable Oil. J. Agric. Food Chem., 54: 9866-9872.

Erhan S. Z., Sharma B. K., Liu Z. y Adhvaryu A. (2008). One-pot Synthesis of Chemically Modified Vegetable Oils. J. Agric. Food Chem. 56: 3049-3056.

Galbis J. A., Alla A., Hakkou K., Zamora F., Martínez de Ilarduya A. y Muñoz-Guerra S. (2005). Poly (butylene terephthalate) Copolyesters Derived from L-Arabinitol and Xylitol. Macromolecules, 39: 1410-1416.

Grulke E. A., Rangarajan B., Havey A. y Culnan P. D. (1995). Kinetic Parameters of a Two-Phase Model for *in situ* Epoxidation of Soybean Oil. JAOCS, 72: 1161-1168.

Guo A., Cho Y. y Petrovic Z. S. (2000). Structure and Properties of Halogenated and Nonhalogenated Soy-Based Polyols. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 38: 3900-3910.

Islam M. R., Beg M. D. H. y Jamari S. S. (2014). Development of Vegetable-Oil-Based Polymers. J. Appl. Polym. Sci., 131: 40787

Lin B., Yang L., Dai H. y Yi A. (2008). Kinetic Studies on Oxirane Cleavage of Epoxidized Soybean Oil by Methanol and Characterization of Polyols. J Am Oil Chem Soc., 85: 113-117.

Liu Z. S., Erhan J., Xu J. y Calvert P. D. (2002). Development of Soybean Oil-Based Composites by Solid Freeform Fabrication Method: Epoxidized Soybean Oil with Bis Or Polyalkyleneamine Curing Agents System. Journal of Applied Polymer Science. 85: 2100-2107.

Liu Z. y Erhan S. (2010). Ring-Opening Polymerization of Epoxidized Soybean Oil. J. Am. Oil Chem Soc. 87: 437-444.

Petrovic S. Z., Zlatanic A. y Dusek K. (2002). Structure and Properties of Triolein-Based Polyurethane Networks. Biomacromolecules, 3: 1048-1056.

Petrovic Z. S., Gou A. y Zhang W. (2000). Structure and Properties of Polyurethanes Base don Halogented and Nonhalogenated Soy-Polyols. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 38: 4062-4069.

Petrovic Z. S., Sinadinovic-Fiser S. y Jankovic M. (2001). Kinetics of *in situ* Epoxidation of Soybean Oil in Bulk Catalyzed by Ion Exchange Resin. JAOCS 78: 725-731.

Stemmelen M., Pessel F., Lapinte V., Caillol S., Habas J.-P. y Robin J.-J. (2011). a Fully Biobased Epoxy Resin from Vegetable Oils: From the Synthesis of the Precursors by Thiol-ene Reaction to the Study of the Final Material. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 49: 2434-2444.

Schuchardt U., Teixeira S. y Sepulveda J. (2007). Aluma-catalyzed epoxidation of unsaturated fatty esters with hydrogen peroxide. Applied Catalysis A: General 318: 213-217.

Vlcek T. y Petrovic Z. S. (2006). Optimization of Chemoenzymatic Epoxidation of Soybean Oil. JAOCS, 83: 247-252.

Desarrollo de mármol sintético

Panamá Armendáriz Iván, Padilla Ramírez Amando José
Noguez Mora Carlos, Flores Bustamante Jesús Antonio

Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana.
San Pablo No.180 Colonia Reinosa Tamaulipas, México, D.F. México, CP 02200.

mipa@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se analizan las propiedades de compresión y flexión de materiales compuestos desarrollados del tipo de mármol sintético, los cuales se comparan contra placas de mármol natural. En los materiales desarrollados, se obtuvo una disminución del peso específico del 33% en comparación con placa de mármol. La resistencia a la compresión lograda fue de 348 kg/cm^2 que es ligeramente superior a la del mármol que es de 317 kg/cm^{2}. El costo por metro cuadrado resulta sumamente atractivo ya que el análisis de costos directos por concepto de materiales es del orden de $240 por metro cuadrado, quedando un buen margen para su comercialización, dado que el costo de placas de mármol naturales del orden $1,300.

Palabras clave: placas, materiales compuestos mármol sintético.

ABSTRACT

This paper analyzes the properties of compression and flexion of development composites materials known as solid surface and synthetic marble, which are compared to natural marble plaques. The developed composite materials shown a decrease in the specific weight of 33% in comparison to marble plaque. Mechanical resistance to compression is 348 kg/cm^2, which is little higher than the marble resistance that is 317kg/cm^2. The analysis of direct costs of these materials shown a cost of $240 per square meter which leads a good margin for their commercialization, due to el natural marble cost is around $1,300 per square meter.

Key words: plates, composite synthetic marble.

INTRODUCCIÓN

En la elaboración de superficies sólidas y mármol sintético, la resina, que en este caso funciona como aglutinante o matriz, debe ser capaz de mojar y adherir las cargas, proteger a la superficie del medio ambiente, evitando la absorción de agua y ser capaz de transferir la carga a los agregados. Resulta importante no solo las propiedades mecánicas y químicas de la resina, sino también la viscosidad y capacidad de incorporación de cargas.

También resulta importante el grado de adherencia de las fibras y la resina sobre la superficie de la placa, ya que influyen en los mecanismos de transferencia de la carga entre el refuerzo de fibra y por lo tanto el comportamiento depende de la integridad de la unión. Por lo anterior resulta importante determinar la resistencia adhesiva de los refuerzos. Una forma indirecta es evaluando la resistencia a la flexión del laminado, ya que la fibra funciona a tensión y mientras mayor sea la adherencia mayor será la absorción de esfuerzo por la fibra y de esta manera se incrementa la resistencia a la flexión del laminado.

El objetivo del presente trabajo es diseñar las mezclas de superficie sólida y mármol sintético mediante la evaluación experimental de sus propiedades mecánicas (flexión y compresión) así como la reducción significativa del peso específico, aunado a un menor costo de las placas de dichos materiales; correlacionando los valores correspondientes con los valores de la placa de mármol comercial.

DISEÑO EXPERIMENTAL

En este trabajo se evalúan formulaciones en las que se modifica tanto las cargas empleadas y el espesor de la placa, en todos los casos se mantiene constante la cantidad de resina (30%w). Así mismo se evalúa el efecto de la presencia de fibra en las diferentes placas, la cantidad de fibra empleada fue de 600 g/m^2.

En la Tabla 1 se muestran las diferentes formulaciones elaboradas respecto al porcentaje en peso de cada uno de sus componentes así como el peso por metro cuadrado de cada una de dichas formulaciones, para la preparación de placas de 60x15cm.

Todas las muestras se prepararon con una relación de 70% de carga y un 30% de resina.

Tabla 1. *Cantidad de material para las superficies sólidas propuestas porcentaje en w*

Muestra	Calcita	Marmolita Café	Marmolita Blanca	Resina	Fibra g/m^2	Espesor cm	Peso kg/m^2
Placa 1	21%	7%	42%	30%	600	0.6	11.66
Placa 2	21%	7%	42%	30%	---	0.6	9.23
Placa 3	---	49%	21%	30%	---	1.25	23.71
Placa 4	---	49%	21%	30%	600	1.25	23.06

Materiales

Resina. Se emplea resina poliéster no tixotrópica con una viscosidad media de 550 cp para el curado de la resina se requieren de un acelerador (cobalto) y de un catalizador (peróxido de metil etil cetona).

Calcita. Como una de las cargas se emplea la calcita que es un mineral utilizado extensivamente en la fabricación de hules, plásticos, recubrimientos y selladores. La calcita es un producto de alta blancura

y baja absorción de aceite y buenas características de dispersión que la hacen una excelente carga mineral. La calcita empleada tiene un tamaño de grano del orden de 76 micras.

Marmolina. Esta carga es un material de baja absorción de resina y el tamaño medio de partícula es de 580 micras.

Fibra de vidrio. Como elemento de refuerzo a la flexión se empleó fibra de vidrio en forma de petatillo con un peso de 600 gramos por metro cuadrado, dicho petatillo, es una malla, que al combinarse con la resina forman armazones y piezas de gran resistencia.

FORMULACIONES

Se elaboraron cuatro formulaciones de placas de material compuesto, las cuales se indican en la Tabla 1 y con ellas poder determinar las propiedades mecánicas. Dos de ellas en un espesor de 6mm y las otras dos con un espesor de 12.5mm; además se empleas una placa de mármol natural comercial como testigo para comparar los resultados obtenidos. Todas las muestras se preparan con una relación de 70% de carga y un 30% de resina.

Se emplea el 1.5% en peso de catalizador sobre la cantidad de resina para el curado de las diferentes formulaciones elaboradas.

Procedimiento de elaboración de las muestras:

Se mezclan la resina y las cargas hasta lograr una mezcla homogénea.

Se agrega el catalizador a la mezcla y se vuelve a mezclar para lograr una integración del mismo.

Se vierte la mezcla en el molde, y se enrasa.

Se vibra el molde para lograr la salida de aire y que el material se nivele.

Se coloca la fibra de vidrio sobre la mezcla.

Con un rodillo, se rola la fibra de vidrio para que esta se adhiera a la mezcla.

Ensayos

Las muestras fueron ensayadas a flexión en 4 puntos, tal y como lo muestra el esquema en la Figura 1, con un claro de apoyo de 45cm. El ensayo se realiza de acuerdo a la Norma ASTM-D-790 y se determina esfuerzo a la flexión, deformación máxima, y el módulo de elástico de acuerdo a las ecuaciones mostradas a continuación.

$$a)\ s = \frac{PL}{bd^2} \quad b)\ r = \frac{fd}{0.21L^2} \quad c)\ E = \frac{0.21mL^3}{bd^3}$$

Dónde:

P= *Carga.* d= *Espesor de la Placa.* Flecha=*Deformación.*
L= *Claro de apoyó a apoyo.* b= *Ancho de la Placa.* m=*Pendiente de la Tangente.*

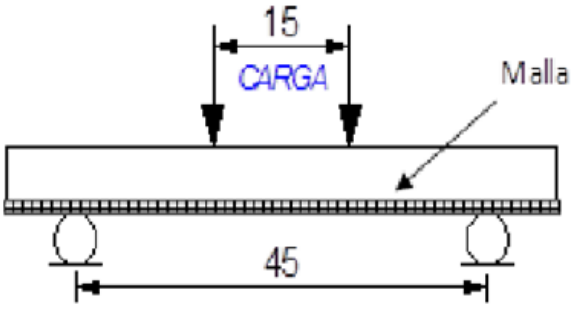


Figura 1. *Prueba a Flexión en 4 puntos*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con los datos obtenidos del ensayo de flexión, que se presentan a continuación en la Tabla 2, se realizan los cálculos anteriormente mencionados con las fórmulas planteadas en la norma ASTM-D-790, obteniendo así el esfuerzo, la deformación máxima y el modulo elástico de cada una de las placas evaluadas.

A continuación se presentan únicamente los datos y las gráficas de las placas testigo de mármol así como de la placa 1 de 6mm de espesor y su refuerzo con fibra.

Tabla 2. *Esfuerzo vs Deformación Placa Testigo*

Carga		Esfuerzo (σ)	Flecha	Deformación (r)
kg	**N**	**Mpa**	**mm**	**mm/mm**
0	0	0.00	0.00	**m/m**
10	98.1	0.64	0.00	0.0000
20	196.2	1.27	0.00	0.0000
30	294.3	1.91	0.00	0.0000
40	392.4	2.55	0.00	0.0000
50	490.5	3.18	0.00	0.0000
60	588.6	3.82	0.03	0.0000
70	686.7	4.46	0.06	0.00002
80	784.8	5.09	0.10	0.00003
90	882.9	5.73	0.14	0.00005
100	981	6.37	0.18	0.00007

En las figuras 2, 3 y 4, se puede apreciar las gráficas de: esfuerzo/ deformación, carga/flecha y el segmento recto de la gráfica esfuerzo/deformación para obtener el modulo elástico de la placa Testigo de mármol natural.

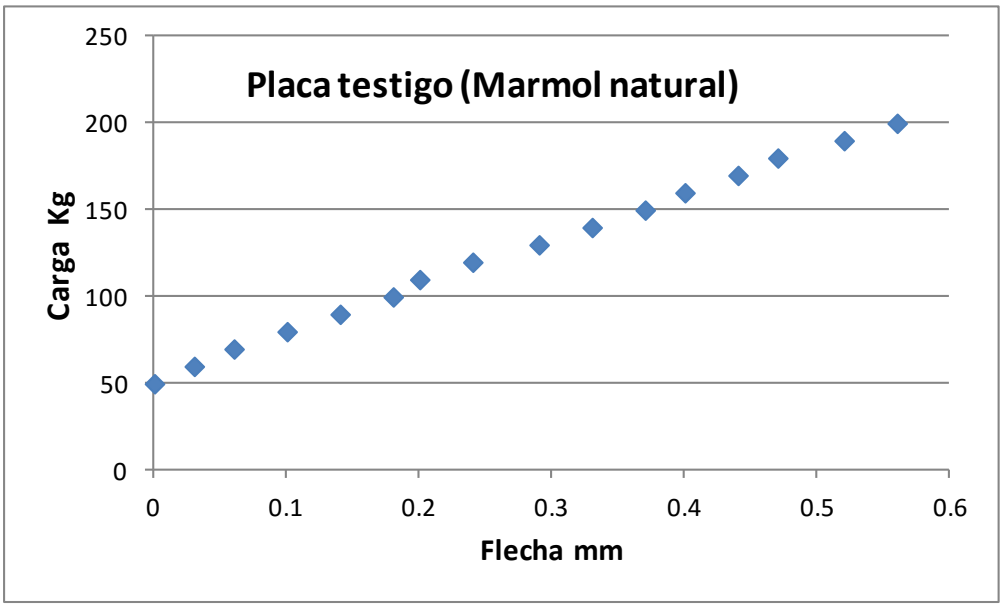


Figura 2. *Gráfica de Carga vs Flecha de la Placa Testigo*

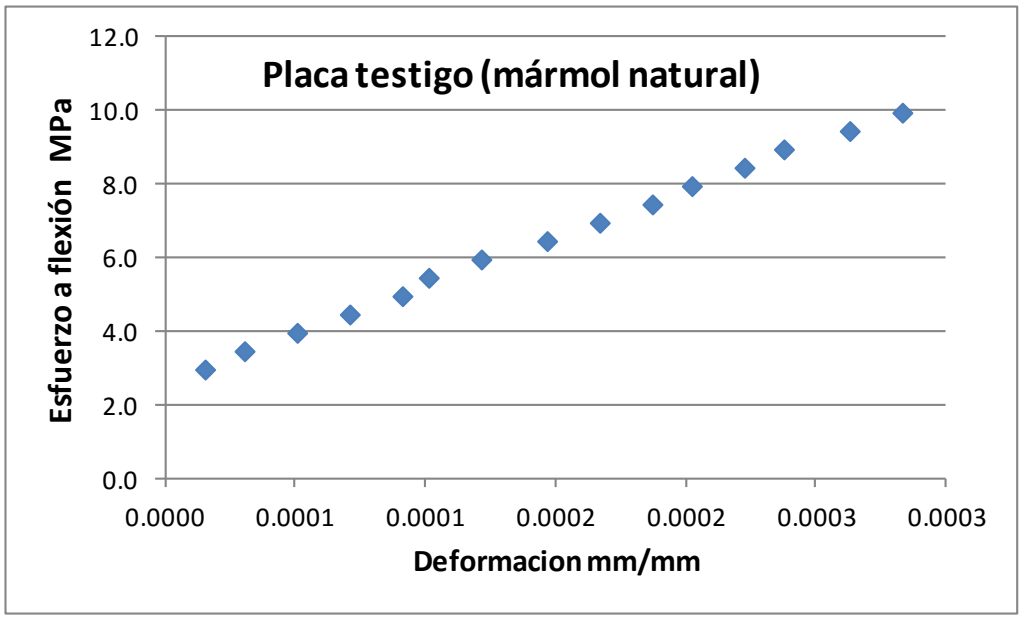


Figura 3. *Gráfica de Esfuerzo VS Deformación Placa Testigo*

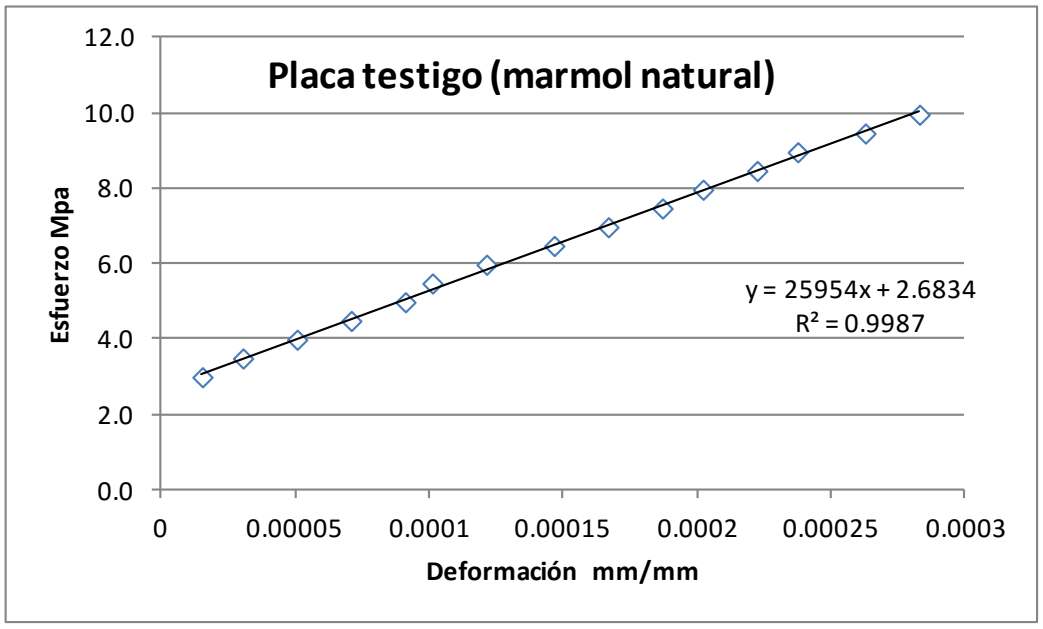


Figura 4. *Determinación de Módulo de Elasticidad en Placa Testigo*

Las placas 1, 2, 3 y 4 se analizan mediante las mismas condiciones y ecuaciones. El gráfico de la Figura 5, muestra las curvas carga flecha, a partir de la cual se calcula el esfuerzo a flexión y la deformación unitaria.

La Figura 6 muestra las curvas generadas esfuerzo deformación de las placas de mármol sintético.

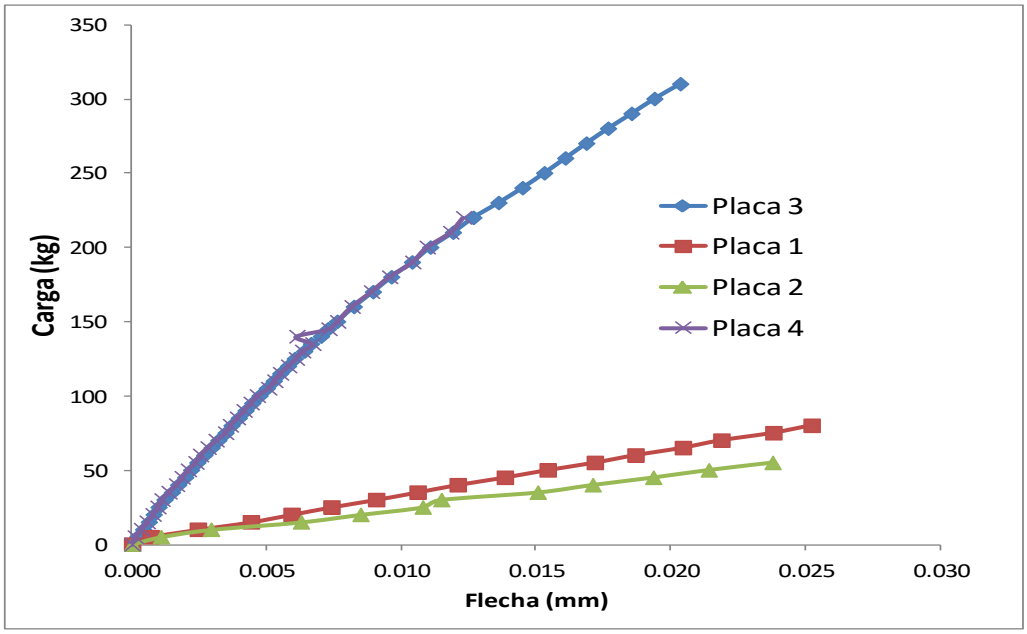


Figura 5. *Gráfico carga flecha de las placas de mármol sintético*

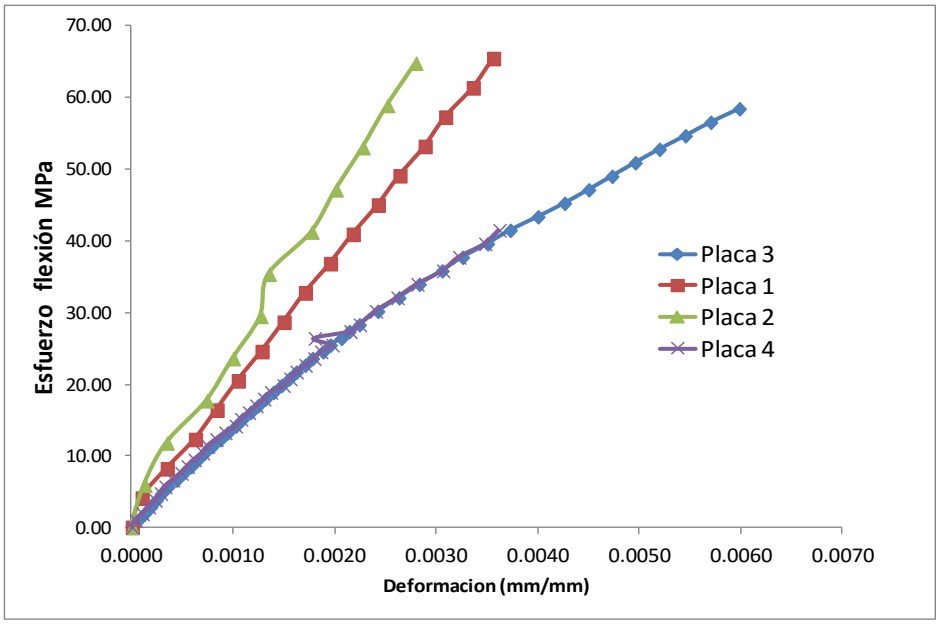


Figura 6. *Curvas esfuerzo deformación correspondientes a las placas elaboradas*

La Tabla 3, muestra un resumen de las propiedades promedio tanto de las placas de mármol sintético como de mármol natural, en las que se puede observar las diferencias entre los dos tipos de placas, es decir entre las sintéticas y la natural.

Una primera observación es la reducción del peso volumétrico de las placas de material compuesto del orden de 34%, lo cual es una ventaja que se busca en la industria de la construcción y que corresponde a la reducción de pesos muertos.

La placa de mármol natural exhibe un alto módulo elástico a flexión del orden de 26,000 MPa, pero muestra una baja capacidad de deformación provocándose la fractura a deformaciones por debajo del 0.2%, correspondiente a valores del orden de 10 MPa.

Las placas de material compuesto exhiben módulos desde 13,000 hasta 22,000 MPa, dependiendo de su composición y posiblemente del espesor.

Tabla 3. *Tabla resumen de las propiedades mecánicas y costo por pieza de cada formulación elaborada*

Placa	Espesor mm	Peso Volumétrico Kg/m^3	Peso de Fibra kg/m^2	Peso Panel kg/m^2	Módulo Elástico MPa	Resistencia a la flexión MPa	Costo por materiales $/m^2
Placa 1	6.0	1,845	0.591	11.66	22,480	65.40	240.00
Placa 2	6.0	1,845	0	9.23	17,981	64.70	120.00
Placa 3	12.5	1,845	0	23.06	13,093	41.44	288.00
Placa 4	12.5	1,845	0.649	23.71	13,229	58.40	408.00
Placa de Mármol	20.8	2,787	---	57.79	25,954	10.00	1,300

El costo por metro cuadrado de las placas elaboradas, varían con el espesor incrementándose del orden de $120 por metro cuadrado promedio a $290 por metro cuadrado al aumentar el espesor de 6

mm a 12.5 mm. El efecto de la fibra en el costo del producto es del orden del 50% en el caso de la placa de 6 mm, mientras que en el caso de la placa de 12.5 mm es de 30%.

CONCLUSIONES

Como se puede observar en las gráficas de las Figuras 5 y 6 podemos decir que las placas con mayor espesor resisten más, al añadir el refuerzo de fibra a las placas, podemos observar que la resistencia a la flexión aumenta considerablemente (30%). En el caso de las placas delgadas, al añadir el refuerzo de fibra, nos permite un aumento en la deformación en comparación con las placas de mayor espesor, que oponen una mayor resistencia a la ruptura.

Respecto a la disminución en el peso volumétrico de la placa de mármol comercial, las placas elaboradas tienen una reducción del 33% de peso.

Evaluando los criterios anteriores es importante mencionar que la fibra de vidrio es indispensable debido a las características elásticas que produce en las placas y por ende se puede reducir el espesor lo cual se ve reflejado en un menor peso por metro cuadrado en 50%, reduciendo así los costos en varios conceptos por mencionar algunos adjuntos como son: el transporte, la colocación, la facilidad de manejo, además de la disminución de las cargas muertas.

REFERENCIAS

Nielsen L.E. (1974), Mechanical Properties of Polymer and Composites, Vol 2, New York, Marcek Dekker Inc.

Olymer Concrete: Foundational Protection For Re Mining Industry, November 11, 2000. De http://www.chemicalonline.com/article.mvc/Polymer-Concrete-Foundational-Protection-For-0001?VNETCOOKIE=NO.

Efecto de microesferas en las propiedades de laminados de PRFV

Padilla Ramírez Amando José[1], Panamá Armendáriz Iván[1], Carbajal Pérez Víctor[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Poliformas Plásticas S.A. De C.V.
Calz. Ignacio Zaragoza No. 448, Colonia Federal, México, D.F. CP 15700.

ajpr@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Bajo el marco de la tendencia a generar materiales de bajo peso para ser empleados en diversas industrias como son las del transporte, la construcción entre otras, se plantea el desarrollo y evaluación de laminados de PRFV (plástico reforzado con fibra de vidrio) incorporando microesferas de alumino silicato, con la idea de reducir la densidad. Sin embargo, se evalúa el efecto de las microesferas en las diferentes propiedades del laminado y en su costo. Los resultados muestran efectos positivos en la reducción del peso, y el incremento de resistencia a la flama pero reducen las propiedades mecánicas a flexión del laminado.

Palabras clave: laminados PRFV, microesferas.

ABSTRACT

Under the tendency for developing lightweight materials, which are being employed in several industries such as transportation or building, this work is focused on the development and evaluations of GFRP (glass fiber reinforcing plastic) using light weight micro bubbles based on aluminum silicate. However, in this work we carry out the effect of the micro bubbles in different properties of the laminate and the effect on its cost. The tests show positive results in weight and cost reduction, also micro bubbles increase flame resistance. Unfortunately mechanical properties to flexion are reduced.

Key words: GFRP laminates, micro bubbles.

INTRODUCCIÓN

Una gran parte de las piezas empleadas en la industria del transporte masivo, son fabricadas a base de PRFV (plástico reforzado con fibra de vidrio), por la facilidad de procesamiento y la economía en la inversión de equipos y moldes empleados en el proceso. Por otro lado, existe una fuerte tendencia a reducir el peso muerto de las unidades de transporte con el fin de reducir gastos de operación y cumplir con normas ambientales.

Generalmente estos laminados de PRFV son elaborados usando resinas poliéster insaturadas conjuntamente con fibra de vidrio. La fibra de vidrio se puede usar en diversas presentaciones como son Chopped Strand Mat, Woven Riving e hilo Roving. La combinación de estos materiales, es decir el tipo y proporción de ellos, determina las propiedades como son el peso específico y su resistencia mecánica. Generalmente el contenido de fibra oscila entre el 30 y 35% en peso en estos laminados, por lo que su peso específico es del orden de 1.45. (Quinn 1996).

Basados en estos dos hechos, se plantea en este trabajo la reducción del peso específico del laminado adicionando micro esferas de alumino silicato. Estas microesferas presentan una densidad media del orden de 0.25 g/cm^3. Estas microesferas han sido empleadas con gran eficiencia en el desarrollo de superficie y mármol sintético en los cuales se emplea además de una resina poliéster cargas como la calcita, ATH entre otras en concentraciones del orden del 70% en peso (Padilla et.al. 2011). La experiencia con este tipo de microesferas muestra que las cantidades idóneas están en el rango del 5 al 9% en peso dependiendo del tipo de carga y resina que se tenga.

Aunque el objetivo fundamental de este estudio es evaluar el efecto de la adición de microesferas en resina poliéster para la fabricación de laminados, también se analizan propiedades como el peso específico del laminado, propiedades mecánicas a flexión y el costo.

METODOLOGÍA

Basados en experiencias anteriores, se plantea elaborar laminados de PRFV con un 30% como testigos y laminados con la misma composición inicial de fibra de vidrio pero agregando un 7% de microesferas.

Particularmente, se elaboraron laminados por proceso de laminación manual usando dos capas de colchoneta de fibra de vidrio de 450 g/m^2, resina PP250 y microesferas Total Round 325S. Básicamente se agregó un 7% en peso de la microesfera en la resina, resultando las composiciones señaladas en la Tabla 1, tanto del testigo (S/ microesferas) y del laminado con microesferas.

Tabla 1. *Composición en peso y en volumen del laminado testigo y el laminado con microesferas*

Componentes	Composición en peso		Composición en volumen(1)	
	C/microesferas	Testigo	C/microesferas	Testigo
Fibra	28.6%	29.7%	13%	16%
Resina	66.7%	69.2%	67%	83%
Microesferas	4.2%	0.0%	20%	0%
Catalizador	0.5%	1%	1%	1%

(1) Nota: se calcula en base a los siguientes pesos específicos: Fibra, 2.70; Resina, 1.20; Microesferas, 0.25 y Catalizador, 1.10.

En la elaboración de los laminados se aplicó una capa de gelcoat (material a base de resina, cargas y aditivos) que funciona como la cara de vista y proporciona una resistencia adicional al medio ambiente y mecánica, particularmente a rayones.

Ensayos

Los ensayos realizados fueron:

Densidad mediante picnometría usando sifón

Ensayo de flexión en los que se determina la resistencia a la tensión y el módulo elástico a flexión, empleando una máquina Instron de acuerdo a la Norma ASTM D790 mediante el Método I, a una velocidad de deformación de 1.3 mm/min en un claro de 50 mm.

Ensayos de dureza usando un durómetro Barcol de acuerdo la Norma ASTM D 2583. El ensayo se realizó sobre la cara de gelcoat.

Ensayo de flamabilidad en la que se determinó la velocidad de avance de la flama. De acuerdo a la Norma FMVSS 302 que se aplica en la industria del transporte terrestre (autobuses).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los efectos de la inclusión de microesfera en diversas propiedades que resultan importantes para la aplicación industrial del laminado, que conduzca a establecer conclusiones y resultados sólidos, valiosos y convincentes respecto al objeto de estudio en cuestión.

Efecto en el espesor y peso específico

La presencia de microesferas en la resina y en el laminado incrementa el espesor del mismo, en un 29%, tal y como se señala los datos reportados en la Tabla 2. Esto contribuye a reducir el peso específico del laminado en un 17%, es decir, se baja el peso de 1.44 a 1.20 tal y como se muestra en la misma Tabla 2.

Tabla 2. *Propiedades determinadas en los laminados testigo y en los laminados con microesferas Total Round 325 S*

Propiedad	Unidad	C/microesferas	Testigo
Espesor	mm	2.42	1.88
Peso específico laminado	s/u	1.20	1.44
Dureza Barcol	Barcol	19.7	23.7
Resistencia a la flexión	MPa	86.9	151
Módulo de flexión	MPa	3,012	5,200
Velocidad de flama	pulg/min	1.12	1.18
Costo	$/kg	34.70	35.04
Costo	$/litro	41.55	50.34

Efecto en las Propiedades a Flexión

En este ensayo se determina básicamente la resistencia a la flexión y el módulo elástico a flexión, resulta importante, ya que la mayoría de las piezas son sometidas a cargas de flexión en su operación. La Tabla 2, muestra los valores medios obtenidos en cada tipo de laminado. En este caso la presencia de microesferas reduce las propiedades mecánicas a flexión.

Efecto en la Dureza

La dureza Barcol que es determinada de acuerdo a la Norma ASTM D 2583, es una propiedad importante. Las determinaciones de dureza se hicieron del lado de la cara del gelcoat. Los valores medios obtenidos en los dos tipos de laminados se presentan en la Tabla 2 y en el gráfico de la Figura 1 se reportan los rangos de valores de dureza observados en el ensayo. La disminución de la dureza por la presencia de microesferas es del orden de un 16%.

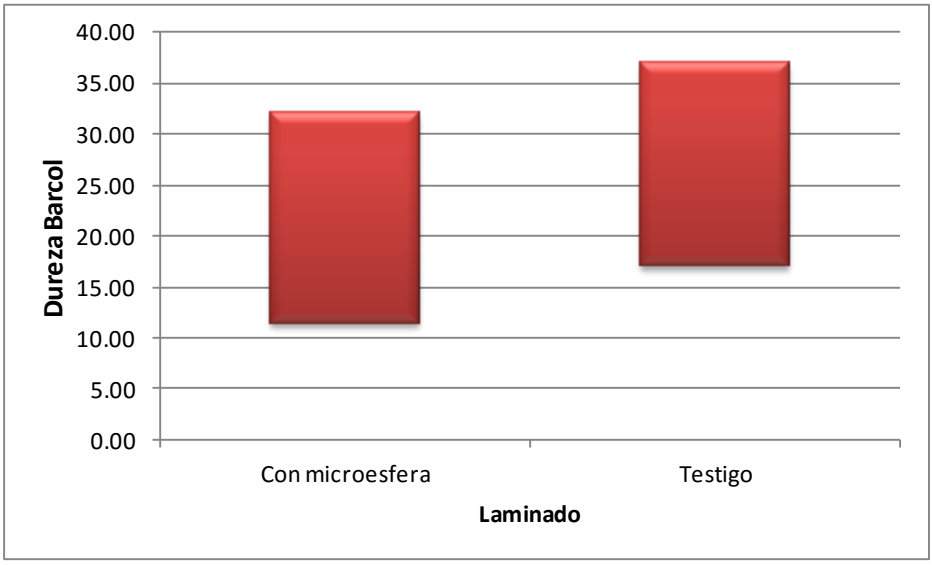


Figura 1. *Rango de valores de dureza Barcol determinados en laminados con y sin (testigo) microesferas. La determinación se realizó del lado del gelcoat*

Efecto en la Resistencia a la Flama

El ensayo se realiza de acuerdo a la Norma FMVSS 302. La Figura 2 muestra la velocidad promedio de quemado (o combustión) promedio de los dos tipos de laminados ensayados. De igual forma la Figura 3 muestra esquemáticamente la velocidad de quemado en función del avance de la flama en los dos laminados. Resulta interesante hacer notar que la velocidad de flama se reduce en el laminado con microesfera, mientras que en el laminado testigo la velocidad se incrementa conforme avanza la flama.

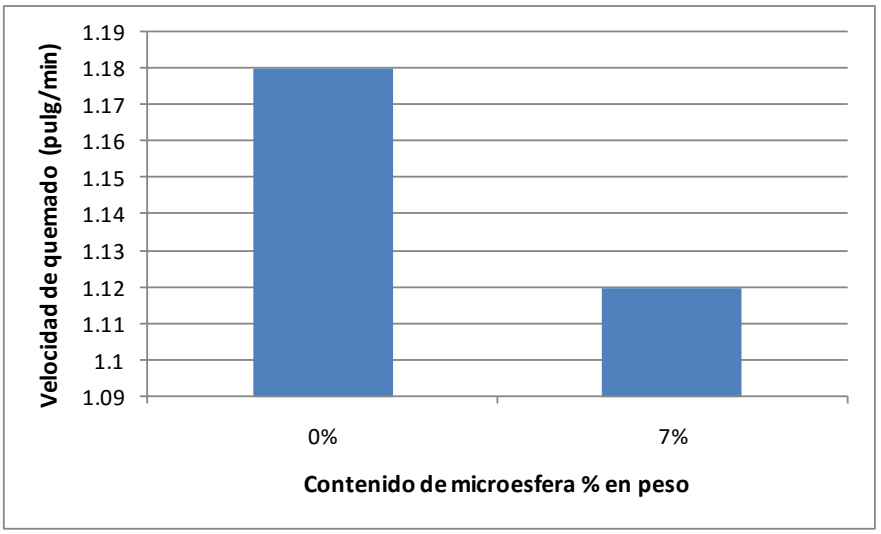


Figura 2. *Velocidad de quemado del laminado testigo (0% w de microesfera) y del laminado con microesferas. El 7%w corresponde al contenido de microesfera en relación a la resina empleada*

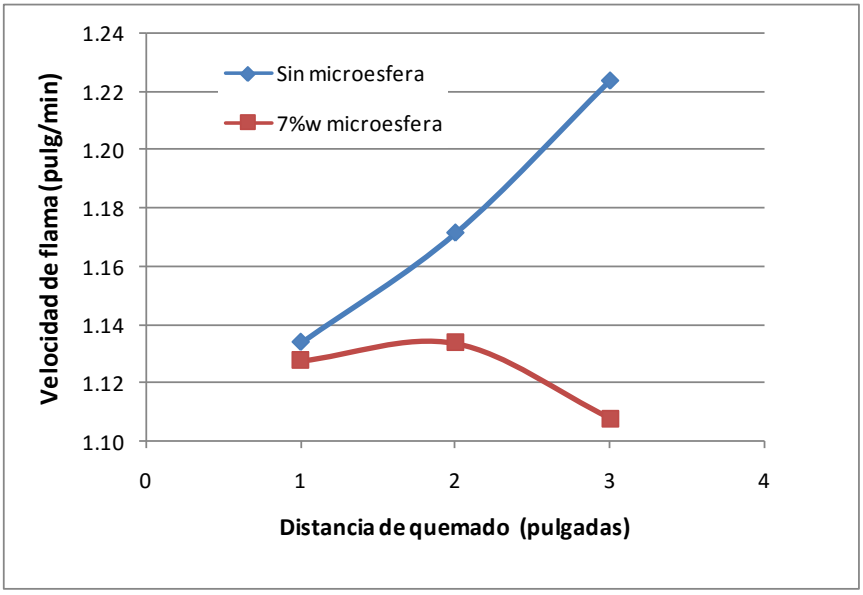


Figura 3. Velocidad *de avance de la flama (velocidad de quemado) de los laminados sin (testigo) y con microesferas*

Efecto en el costo

Finalmente la adición de microesferas al laminado reduce mínimamente el costo por kilogramo, sin embargo en términos de volumen el costo por litro se reduce en un 17%, tal y como lo muestran los datos reportados en la Tabla 2. Los costos se determinaron considerando los siguientes costos por kilogramo: Resina $ 34; colchoneta $ 33; Microesfera $ 34 y catalizador $100.

CONCLUSIONES

Si bien se logra reducir el peso específico en un 16% y con esto reducir el costo del laminado, salvo la resistencia a la flama ligeramente en un 5%, la dureza y la resistencia mecánica a flexión se reducen.

Estos resultados aunque positivos en el sentido del objetivo inicial, obligan a realizar nuevos diseños del laminado con microesfera. Una posible opción es incrementando el contenido del 30 al 35%. Esto es factible de lograr por el proceso tradicional de fabricación a molde abierto, o bien incrementando a niveles del 40% empleando un proceso más limpio y eficiente como es el proceso de RTM light.

REFERENCIAS

Quinn J.A. (1996). Composites-Desing Manual, 1ª Ed James Quinn Associates Ltd., p 4.1- 4.12.

Padilla R. A, Panamá A. I, Flores B. a y Cortes S. V, (2011); Evaluación y comparación de carga ligera en resinas poliéster, Memorias del II Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química.

QUÍMICA INORGÁNICA

Estudio del dodecatungstofosfato de niacina $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}].2H_2O$

Kaziev Garry Z.[1], Kirichenko Olga A.[1], Stash Adam I.[2],
Holguín Quiñones Saúl[3], Chen Yu S.[4]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú.

[2]Instituto Karpov de Físicoquímica, Moscú, Fed. Rusa.

[3]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco,
Departamento de Ciencias Básicas.

[4]Universidad de Chicago, Illinois, EUA.

shq@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 18 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Fue sintetizado el dodecatungstofosfato ácido de niacina $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$. El compuesto fue estudiado por análisis químico, espectroscopia IR, cristalografía de rayos X y termogravimetría. El compuesto, a 290 K, cristaliza en el sistema hexagonal (grupo espacial $R\bar{3}$) (**I**); los parámetros de celda unitaria: a = 33.015 (6), c= 12.010 (2) Å, γ = 120°, V = 11337 (4) Å3, Z = 9. A 100 K, se observó una transición de fase que conduce a un incremento de la simetría a $R\bar{3}m$ (II); los parámetros de celda unitaria: a = 33.072 (1) Å, c = 24.234(1) Å, γ = 120°, V = 22955 (2) Å^3, Z = 18.
Palabras clave: heteropolicompuestos, tungsteno, niacina.

ABSTRACT

Niacin acid dodecatungstenphosphate $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$ is synthesized. The compound is studied by chemical analysis, IR spectroscopy, X-ray crystallography, and thermogravimetry. The compound is found to crystallize at 290 K in a hexagonal crystal system (space group $R\bar{3}$) (I) with the unit cell parameters: a = 33.015 (6) c= 12.010 (2) Å, γ = 120°, V = 11337 (4) Å3, Z = 9. When the temperature decreases to 100 K, a phase transition is observed leading to an increase in symmetry to $R\bar{3}m$ (II), with the unit cell parameters: a = 33.072 (1) Å, c = 24.234(1) Å, γ = 120°, V = 22955 (2) Å3, Z = 18.

Key words: heteropoly compounds, tungsten, niacin.

INTRODUCCIÓN

Los heteropolicompuestos (HPC) han sido objeto de interés científico por muchos investigadores en el campo de la química, física, bioquímica, etc. Los HPC forman una de las clases más insólitas y teóricamente interesantes de compuestos de coordinación, que pertenecen a compuestos poliligantes (Kaziev et al., 2003; Hargman et al., 1999; Baker y Glick, 1998; Hill, 1998; Kaziev et al., 2005). Una vía prometedora es la simulación, síntesis y determinación de las características estructurales de nuevos materiales híbridos. Hoy día, las investigaciones se centran en polímeros nanoestructurados con una compleja arquitectura de macromoléculas de vanadio, molibdeno y tungsteno en iso y heteropolicompuestos con cationes orgánicos e inorgánicos en la esfera externa.

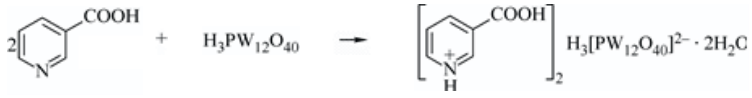
El carácter insular y alta simetría de los heteropolianiones (HPA) poliatómicos aislados, su gran superficie conducente a una baja densidad de carga negativa, la nanoescala y polifuncionalidad de estos compuestos, denotan las propiedades únicas de los HPC y su indudable potencial para la síntesis dirigida a nuevos materiales con propiedades predeterminadas. Igualmente importante es que los heteropoliácidos son ácidos fuertes (superácidos) con una mayor capacidad de reducirse que los componentes originales.

El objeto de este estudio es la síntesis y la investigación de las propiedades fisicoquímicas del compuesto: dodecatungstofosfato ácido de niacina $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$.

METODOLOGÍA

Algunos de los autores del presente trabajo, reportan la síntesis dodecatungstofosfato de anilinio (Kaziev et al., 2005) donde se muestra que el compuesto cristaliza en el sistema monoclínico con Z = 2.

La síntesis del dodecatungstofosfato ácido de niacina $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$ se efectuó en medio acuoso a 50°C; la relación molar de los reactivos: 2: 1 (niacina: heteropoliácido). La niacina fue disuelta en agua destilada caliente. Al ácido tungstofosfórico disuelto previamente en un mínimo de agua destilada se añadió bruscamente la solución de ácido nicotínico, suspendiendo el calentamiento. Enseguida, la solución se colocó en un desecador con ácido sulfúrico concentrado. La reacción producida es la siguiente:



Al cabo de pocos días, precipitaron cristales blancos brillantes, de forma cúbica y perla sombra. El HPC resultante es altamente soluble en agua.

La composición química del compuesto (Tabla 1) se encontró mediante espectrometría de masas (EMAL-2); la presencia de agua de cristalización fue confirmada por análisis termogravimétrico.

Los estudios de difracción de rayos X se realizaron utilizando radiación sincrotrón en el Laboratorio Nacional Argonne, EE.UU. (Chem MATCARS). Los datos experimentales se registraron a 290 K (**I**) y 100 K (**II**) utilizando un diamante (1 1 1) de cristal monocromado en un difractómetro Bruker Apex II con un detector CCD. La muestra se enfrió con un dispositivo Oxford Cryostream adaptado al difractómetro. Los datos fueron obtenidos por φ-escaneo a intervalos de 0,5°. Los datos a temperatura de 290 K se obtuvieron a una longitud de onda de radiación sincrotrón de λ = 0,41328 Å, detector de ángulo 2θ = -15°, y tiempo de exposición en rayos-X de 0,5 s; el cristal se colocó a una distancia de 60 mm del detector. Los datos a 100 K se obtuvieron a λ = 0,44280 Å, 2θ = -20°, el tiempo de exposición fue de 0,3 s; la distancia entre el cristal y el detector, de 70 mm.

Se precisaron y se integraron las intensidades de los picos de rayos X mediante el programa Apex II (Brucker, 2007). Las intensidades integradas de cada conjunto de datos se redujeron a una sola escala y se promediaron; una corrección de absorción de rayos X se realizó utilizando los programas de la paqueteria SORTAV (Blessing, 1987; Blessing, 1989; Blesssing, 1995) para la estructura de I y SADABS (Brucker, 2008) para la estructura **II**. Las estructuras fueron descifradas por el método directo y refinado de la matriz completa de mínimos cuadrados en una aproximación anisotrópica para los átomos de metal y la mayoría de los átomos de oxígeno y en una aproximación isotrópica para todos los otros átomos. Información más detallada sobre los parámetros térmicos está contenida en los archivos CIF (ver más abajo). Las posiciones de los átomos de hidrógeno no se determinaron. Todos los cálculos se hicieron en los programas de SHELX97 (Scheldrick, 2008).

Los datos experimentales y cristalográficos de los parámetros para las estructuras I y II se dan en Tabla 2; los archivos CIF han sido depositados en la base de datos de Estructura Inorgánica Crystalina (ICSD) en los números. CDS-427353 y CDS-427354.

Las distancias interatómicas (d, Å) para la estructura I se citan en la Tabla 3.

Los espectros NMR ^{1}H, ^{13}C, y ^{31}P del compuesto se registraron en ácido hexametiltriamidofosfórico deuterado utilizando un espectrómetro JEOL JNM-ECX400 con una frecuencia de trabajo de 400 MHz; los desplazamientos químicos se dan con una relación a TMS y H_3PO_4 (para ^{31}P) como referencias externas

El espectro IR del compuesto se registró en el intervalo 200-4000 cm^{-1} en un espectrómetro Nicolet 380 Fourier por el método de transmisión (en suspensión con aceite parafínico) en cristales de CsI. Los espectros IR se procesaron con el programa OMNIC (Fig. 5).

El estudio termogravimétrico se llevó a cabo en un termoanalizador Paulik-Paulik-Erdey en el intervalo de temperaturas 20-1000°C; la velocidad de calentamiento: 10 grados / min.; patrón de referencia: óxido de aluminio calcinado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El HPC sintetizado es altamente soluble en agua.

Tabla 1. *Composición química del compuesto* $(C_6NO_2H_5)_2[HPW_{12}O_{40}]\ 2H_20$

$(C_6NO_2H_5)_2[HPW_{12}O_{40}]$	C	N	O	P	W	H_20
Found, %	4.44	0.73	21.06	1.20	71.15	1.08
Calculated, %	4.56	0.89	22.28	0.98	69.81	1.14

Tabla 2. *Distancias interatómicas (d, Å) de la estructura* ***I a*** *T = 290 K*

Bond	*d*	Bond	*d*	Bond	*d*
W(1)–O(17)	1.663(11)	W(3)–O(2)	2.444(17)	W(6)–O(15)	1.907(11)
W(1)–O(5)	1.877(11)	W(4)–O(20)	1.676(11)	W(6)–O(2)	2.480(16)
W(1)–O(7)	1.888(11)	W(4)–O(14)	1.863(12)	P(1)–0(1)	1.54(2)
W(1)–O(8)	1.903(12)	W(4)–O(10)	1.879(11)	P(1)–O(2)	1.522(2)
W(1)–O(6)	1.893(11)	W(4)–O(13)	1.892(12)	P(1)–O(3)	1.542(17)
W(1)–O(1)	2.48(2)	W(4)–O(7)	1.904(11)	P(1)–O(4)	1.538(17)
W(2)–O(18)	1.659(11)	W(4)–O(3)	2.451(17)	N(1)–C(6)	1.389(8)

Tabla 2. *Distancias interatómicas (d, Å) de la estructura* ***I a*** *T = 290 K (continuación)*

W(2)–O(6)	1.863(11)	W(5)–O(21)	1.676(11)	N(1)–C(2)	1.390(3)
W(2)–O(16*)	1.898(12)	W(5)–O(9)	1.863(13)	C(2)–C(3)	1.3898
W(2)–O(9)	1.909(13)	W(5)–O(13*)	1.886(12)	C(3)–C(7)	1.28(5)
W(2)–O(14*)	1.916(12)	W(5)–O(15)	1.894(11)	C(3)–C(4)	1.390(8)
W(2)–O(1)	2.43(2)	W(5)–O(11)	1.895(11)	C(4)–C(5)	1.389(4)
W(3)–O(19)	1.685(10)	W(5)–O(2)	2.497(17)	C(5)–C(6)	1.390(2)
W(3)–O(12)	1.880(11)	W(6)–O(22)	1.651(11)	C(7)–O(23)	1.30(5)
W(3)–O(8)	1.884(11)	W(6)–O(16)	1.857(12)	C(7)–O(24)	1.36(5)
W(3)–O(11)	1.886(11)	W(6)–O(12)	1.894(12)		
W(3)–O(10)	1.907(11)	W(6)–O(5*)	1.898(11)		

Tabla 3. *Datos Experimentales y Cristalográficos para las estructuras* ***I y II*** *del compuesto* $(C_5H_5NCOOH)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$

Structure Temperature, K	**I** 290(2)	**II** 100(2)
Crystal size, mm	0.04x0.02x0.01	
Crystal shape	Prism	
Wavelength, Å	0.41328	0.44280
Crystal system; space group; *Z*	Trigonal; *R* 3 ; 9	Trigonal; *R* 3 *m*; 18
a, *c*, Å	33.015(6), 12.010(2)	33.072(1), 24.234(1)
V, Å^3	11337(4)	22955(2)
Number of meas./indep.	34248/8145 (*R*int = 0.086)	134639/15716 (*R*int = 0.054)
Number of reflections with *I* > 2cr(*I*	4677	12077
8, deg	1.24-18.00	1.91-24.18
Number of refined parameters	292	453
Refinement parameters	*R* = 0.052, *wR* = 0.118, *S* = 0.92	*R* = 0.035, *wR* = 0.084, *S* = 1.04

La estructura del compuesto sintetizado consiste en un complejo heteropolianiónico aislado $[PW_{12}O_{40}]^3$, dos cationes orgánicos $(C_6NO_2H_6)^+$ y dos moléculas de agua de cristalización. La estructura de HPC se muestra en la Figura 1.

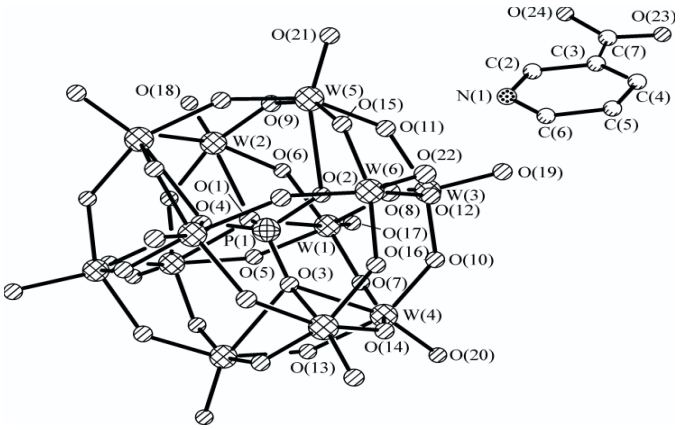


Figura 1. *Estructura del heteropolianión* $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ *y del catión* $(C_6NO_2H_6)^+$

El HPA $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ (Figura 2a) se compone de 12 octaedros distorsionados metal-oxígeno $\{WO_6\}$, agrupados en cuatro triadas $\{W_3O_{13}\}$ unidas por vértices comunes (Figura 2b). Los átomos de tungsteno están desplazados del plano ecuatorial de sus octaedros hacia los átomos de oxígeno terminales. Cada uno de los 12 octaedros $\{WO_6\}$ tiene un oxígeno terminal O_t en posición trans a la de un oxígeno puente (Oμ4) que une los tres octaedros vecinos y el átomo central de fósforo del grupo $\{PO_4\}$. El octaedro $\{WO_6\}$ también contiene cuatro átomos puente de $O_{\mu 2}$, dos de los cuales unen a los átomos de W de una triada y los otros dos se enlazan con los átomos de W de las triadas vecinas (Figura 2c). Debido a que existen dos maneras de enlazarse los octaedros – por sus vértices y por sus caras, en las HPA se forman puentes W – O – W, 12 de ellos casi lineales y 12 haciendo ángulo (Porai-Koshits y Atovmyan; 1985, Spitsyn et al.; 1984; Vasylev, 2003; Holguin et al., 1984; Coronado et al., 2000).

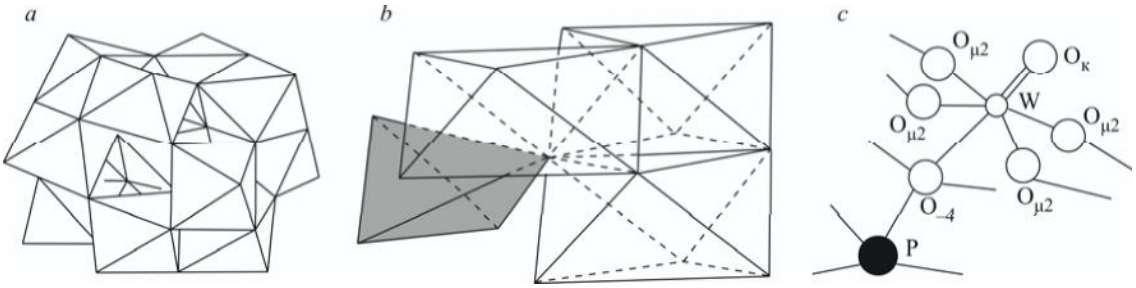


Figura 2. *Aspectos estructurales de los HPA tipo Keggin: (a) estructura Keggin, (b) estructura del fragmento W_3O_{13}, (c) enlace entre el octaedro WO_6 y el heteroátomo.*

En el centro del anión, hay un heteroátomo de fósforo en un entorno tetraédrico de átomos de oxígeno (O_1 O_2, O_3, O_4), cada uno de los cuales está unido covalentemente con tres átomos de tungsteno de cada triada W_3O_{13}.

Las distancias interatómicas medias en el HPA para la estructura I son: P-Oμ4 (1.535 Å), W-O_t (1.685Å), W-Oμ4 (2.440 Å), y W-Oμ2 (1.904 Å) (Tabla 3).

Para la estructura I se encontró que cada uno de los átomos de oxígeno en el ambiente tetraédrico del átomo de fósforo en el heteropolianión $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ hay distorsión en dos coordenadas con una probabilidad de 0.5, es decir, alternativamente vinculado a los dos átomos de tungsteno vecinos (Fig. 2a). Por otra parte, los oxígeno puente enlazados a los átomos vecinos de tungsteno tienen una pronunciada anisotropía de vibración térmica (Fig. 2b), lo que sugiere que todo el HPA puede estar distorsionado. Para entender la naturaleza del desorden estructural, se realizó una serie adicional de experimentos a baja temperatura (a 200 K, 150 K, y 100 K). Una fase de transición se produjo a 100 K (estructura **II**) con la duplicación del período c y aumento de simetría de R3 a $R\bar{3}m$. El punto de transición de fase se ubica en el intervalo 150 K y 100 K. La estructura **II** retiene el patrón de desorden en los átomos de oxígeno interiores, pero la relación de probabilidad para la posiciones atómicas fue 0,89 (O1) a 0,11 (O2). La misma relación se observó para las posiciones de los oxígenos puente que enlazan con los átomos vecinos de tungsteno. La figura 3 muestra las proyecciones de la estructura II con las coordenadas O1 (Fig. 3c) y O2 (Fig. 3d) dada la misma orientación espacial. Lo anterior nos lleva a concluir que a temperatura ambiente el HPA tiene desorden dinámico en dos posiciones y se estabiliza en una de las posiciones con disminución de la temperatura. El desorden residual en la estructura **II** es probablemente debido a un intervalo suficiente entre la temperatura experimental y el punto de transición de fase.

En las estructuras **I** y **II**, la molécula de niacina se distorsiona en dos posiciones con 50% de probabilidad; por cierto, la molécula en la segunda posición se ubica a 180° con relación a la primera

posición. Esta es una evidencia de la naturaleza estática del desorden. Otra característica de la estructura del HPC es la manera en cómo las moléculas se empaquetan en el cristal (Fig. 4). Los heteropolianiones en los poliedros se empaquetan formando canales a lo largo del eje c. Dentro de los canales hay átomos de oxígeno de niacina. Teniendo en cuenta el desorden de las moléculas de niacina, las distancias más cortas entre los átomos de oxígeno a lo largo de la diagonal de canal son 8,84 Å y 9,11 Å para **I** y **II**, respectivamente. Restando las fuerzas de Van der Waals al radio de los átomos de oxígeno, igual a 1.52 Å (Kitaigorodskii, 1971), se obtienen los diámetros del canal: 5,80 Å y 6,07 Å para las estructuras **I** y **II**, respectivamente.

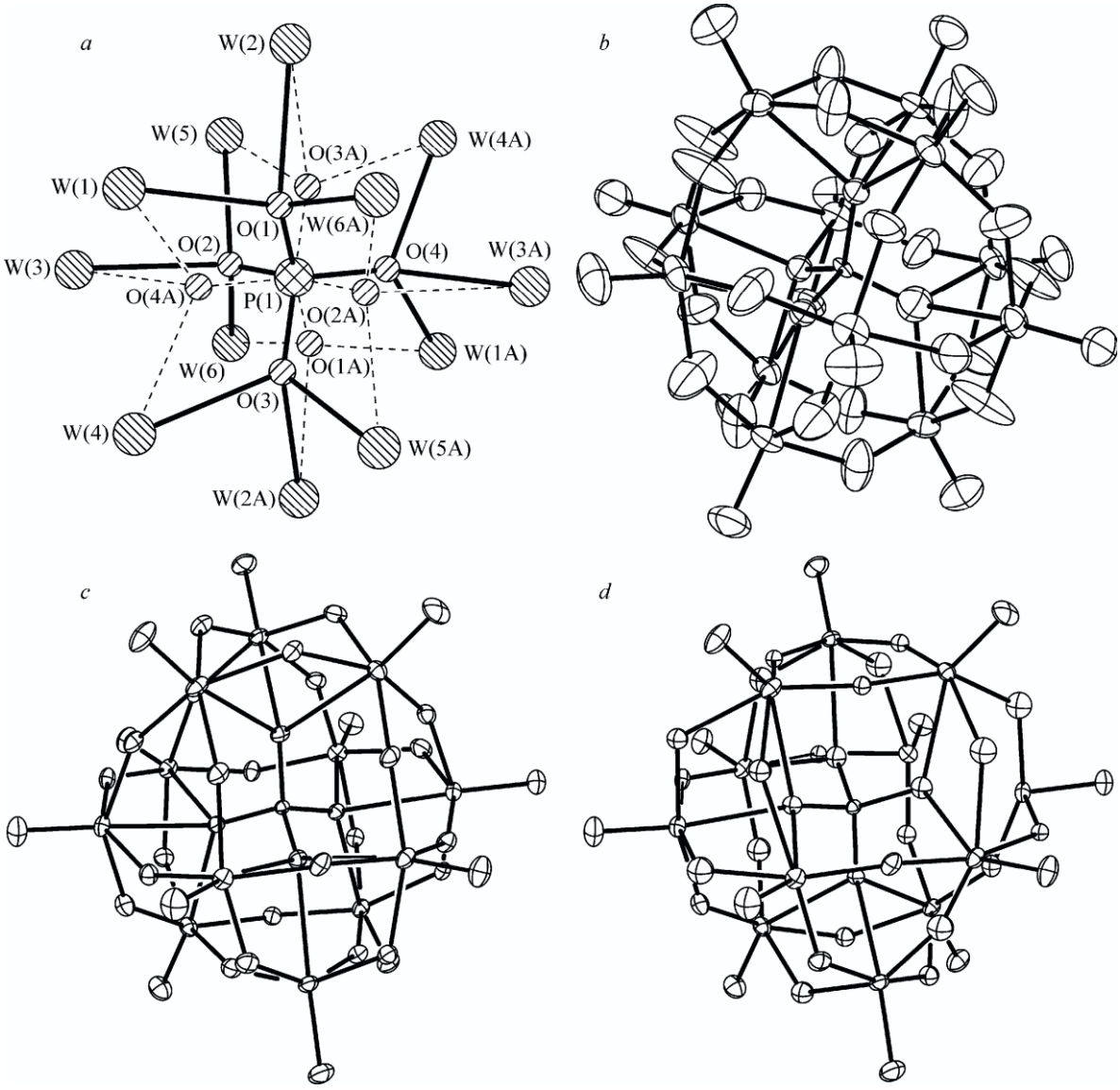


Figura 3. *Estructura del HPA* $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ *: (a) patrón desordenado de los átomos internos de oxígeno en las estructuras* ***I y II****; (b) estructura del HPA* ***I*** *con elipsoides de cambio térmico se dibujan en 50% de probabilidad; (c) estructura del HPA* ***II*** *con oxígenos coordinados del átomo de oxígeno O*1 *y (d) con O2 dando la misma orientación espacial.*

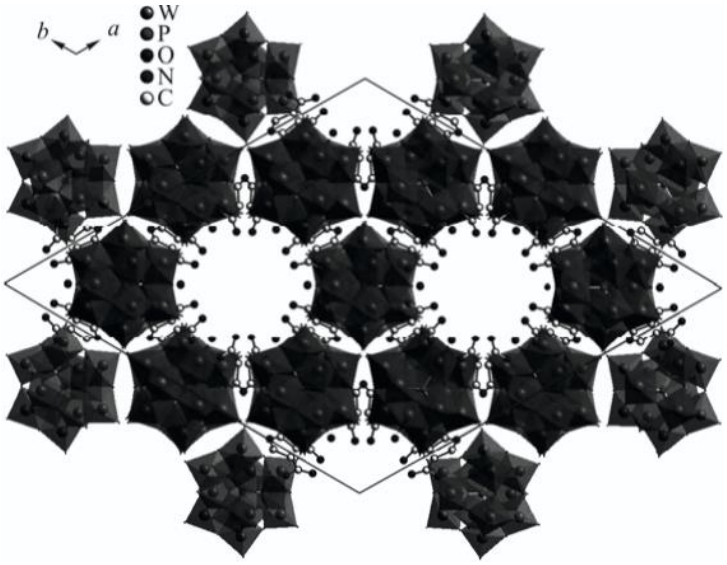


Figura 4. *Empaquetamiento de la estructura del compuesto I a lo largo del eje c.*

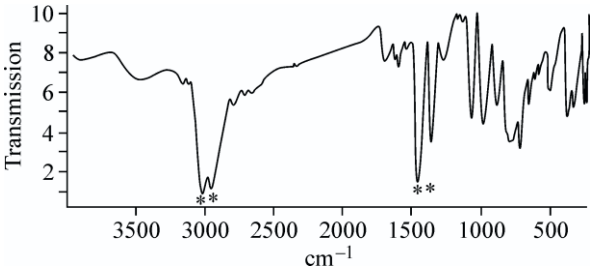


Figura 5. *Espectro IR del compuesto **I**.*

El espectro NMR 1H del compuesto I mostró todas las señales del fragmento orgánico, pero en comparación con el espectro análogo de la niacina libre, mostró un desplazamiento químico cercano a 8.15 ppm, que se amplió cuando la solución de la muestra se calentó a 45°C. Este hecho apunta a la protonación del átomo de nitrógeno durante la formación de la HPC con la formación de un enlace entre el catión orgánico exterior y el heteropolianión (HPA). El desplazamiento químico del protón del grupo carboxilo (COOH) se orienta hacia el campo débil (δ = 4,07 ppm), debido también a la influencia del nitrógeno protonado. El desplazamiento químico de ^{31}P se orientó hacia grandes valores comparado con el PO_4^{3-}no comlejado y se manifiesta a 19,07 ppm. Cada átomo de oxígeno de PO_4^* en el anión $PW_{12}O_{40}^{3-}$ está vinculado con tres átomos del metal de la esfera de coordinación. El grado de interacción de estos átomos de oxígeno O* con fósforo se determina por la capacidad del metal para desplazar la densidad electrónica del átomo de oxígeno. Por lo tanto, los átomos de O* protegen el átomo de fósforo en diversos grados. En el caso del polianión de tungsteno, el fósforo está más blindado, en comparación con los polianiones de vanadio y molibdeno.

Para moléculas complejas como HPC, es difícil llevar a cabo un análisis completo de las vibraciones normales en el espectro IR; por lo tanto, las bandas se asignaron bajo el supuesto de vibraciones de grupo, como se hace en la mayoría de los estudios sobre espectros de vibración de compuestos

complejos (Rocchiccioli-Deltchef et al., 1983; Kazanskii, 1987; Nakamoto, 1963; Kazanskii y Golubev, 1979; Kazanskii, 1979).

En general se acepta que la banda en el intervalo 1000-900 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de los múltiples enlaces M = O. Para el enlace puente M -O- M, hay tres bandas atribuidas a las vibraciones de estiramiento y vibraciones de deformación. Estas bandas se manifiestan en el rango de 900 a 400 cm^{-1}. Las bandas inferiores a 300 cm^{-1} son atribuidas a vibraciones del anión. Las vibraciones del tetraedro PO_4 se manifiestan en el rango de 1100 a 800 y 600 cm^{-1}.

Las vibraciones en el rango de 1579-1575 cm^{-1} corresponden a vibraciones de los anillos aromáticos; en el rango de 1112 y 1082 cm^{-1} , a los planos de deformación y vibraciones de los grupos CH; y a 1700 cm^{-1} , a las vibraciones del grupo COOH.

Por comparación de los espectros de la niacina pura y la sal compleja, se atribuyen las bandas intensas a 978 y 968 cm^{-1} al grupo W = O; las bandas de absorción a 889 y 784 cm^{-1} se adjudican a vibraciones antisimétricas de estiramiento de los enlaces pseudolineales y angulares W-O-W, respectivamente, mientras que las vibraciones valentes simétricas de estos grupos se manifiestan en el rango de 510 a 516 cm^{-1}. Debe destacarse que, en todos los casos, la intensidad de la bandas a 784 cm^{-1} es un poco más mayor que la de la banda a 889 cm^{-1}, aunque el número de enlaces que subyace a estos vibraciones es el mismo. Una razón probable es que el enlace curva tiene un perfil iónico mayor. Las bandas de 400 a 200 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación del heteropolianión en su conjunto. Las vibraciones a 1080 y 593 cm^{-1} se adjudican al tetraedro PO_4. Las moléculas de agua en el compuesto se caracterizan por bandas en el rango de 3350 - 3600 cm^{-1}. Conclusiones similares se hicieron en (Kitaigorodskii, 1971; Kazanskii y Golubev, 1979; Kazanskii, 1979), donde se estudiaron los espectros vibracionales de compuestos con HPA de este tipo.

El termograma muestra dos efectos endotérmicos. El primero de ellos (140°C) corresponde a la eliminación de dos moléculas de agua de cristalización. El segundo efecto (265°C) corresponde a la de fusión del ácido nicotínico. Los tres efectos exotérmicos observados en el termograma corresponden a la combustión y eliminación de la parte orgánica (380°C), que se evidencia por la pérdida aproximada del 8% en masa en la curva de TG. Los efectos exotérmicos a 485 y 645 °C presumiblemente, corresponden a la recristalización de los productos, expresados empíricamente como óxidos de composición variable.

CONCLUSIONES

En este trabajo se reporta la síntesis de un nuevo compuesto: el dodecatungstofosfato ácido de niacina $(C_6NO_2H_5)_2H[PW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$. El compuesto fue estudiado por análisis químico, espectroscopia IR, cristalografía de rayos X y termogravimetría. El compuesto, a 290 K, cristaliza en el sistema hexagonal (grupo espacial $R\bar{3}$) (**I**); los parámetros de celda unitaria: a = 33.015 (6), c= 12.010 (2) Å, γ = 120°, V = 11337 (4) $Å^3$, Z = 9. A 100 K, se observó una transición de fase que conduce a un aumento de la simetría a $R\bar{3}m$ (II); los parámetros de celda unitaria: a = 33.072 (1) Å, c = 24.234(1) Å, γ = 120°, V = 22955 (2) $Å^3$, Z = 18.

El tipo de catión orgánico no tiene ningún significativo sobre la estructura heteropolianiónica para compuestos similares. Sin embargo, se puede suponer que la naturaleza del catión influye en el empaquetamiento molecular en el cristal y la formación de canales.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado por el RFBR, proyecto No. 09-03-00400.Los estudios de difracción de rayos X de radiación sincrotrón fueron apoyados por el Departamento de Energía, Oficina de Ciencia, contrato de EE.UU. No. DEAC02 06CH11357. ChemMatCARS Sector 15 es un proyecto financiado por la Fundación Nacional de Ciencia de Estados Unidos y el Departamento de EE.UU. De Energía, proyecto No. NSF / CHE0822838.

REFERENCIAS

Awaga K. et al. (2000). *MRS Bull*., 52

Baker L. C. W. and Glick D. G. (1998). Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes and a Tracing of Some Major Highlights in the History of Their Elucidation, *Chem. Rev*., **98**, No. 1: 4.

Blessing R. H. (1987). Data reduction and error analysis for accurate single crystal diffraction intensities. *Cryst. Rev.*, **1**: 3-58.

Bruker (2007). *APEX II v.2008.1-0*.

Bruker AXS Area Detector Scaling and Absorption Correction. *SADABS-2008/1*. *ChemMatCARS, Sector 15-B*, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Center for Advanced Radiation Sources. ChemMatCARS Sector 15 is Principally Supported by the National Science Foundation/Department of Energy under Grant Number NSF/CHE-0822838. Use of the Advanced Photon Source was Supported by the US Department of Energy, Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, under Contract No. DE-AC02-06CH11357.

Coronado E. et al. (2000). Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound, *Nature*, **408**: 447.

Hargmann J. P. et al. (1999). Organic-Inorganic Hybrid Materials: From "Simple" Coordination Polymers to Organodiamine-Templated Molybdenum Oxides. *Angew. Chem. Int*., Ed.38: 2638.

Hill C. L. (1998). Introduction: PolyoxometalatesMulticomponent Molecular Vehicles To Probe Fundamental Issues and Practical Problems, *Chem. Rev*., **98**: 1.

Holguin Quinones S. et al. (2007). Synthesis and Study of Acid Ammonium Metaphenylenediamine Dodecatungstenphosphate (C_6H_4 (NH_2)(NH_3)2H[$PW_{12}o_{40}$].8H_2O *Koordinats.Khim*., **33**, No. 9: 660.

Kazanskii L. P. and Golubev A. M. (1979). *Chemistry of the* Mo(VI) *and* W(VI) *Compounds* [in Russian], Nauka, Novosibirsk.

Kazanskii L. P. (1979). Khimiya soyedinenii Mo(VI) i W(VI) (Chemistry of Mo(VI) and W(VI) Compounds), *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim*., No. 3: 502.

Kazanskii L. P. (1987). *Heterocomplexes: Molecular, Protonic, and Electronic Structure*, Dr. Sci. (Chem.) Dissertation, Moscow.

Kaziev G. Z. et al. (2003). An X-Ray structural study of indium dodecatungstosilicate (IV), *Zh. Neorg. Khim*., **48**, No. 5: 782.

Kaziev G. Z. et al. (2005). X-ray Diffraction Study of Acid Anilinium Dodecatungstenphosphate, *Koordinats. Khim*., **31**, No. 4: 273-279.

Kitaigorodskii I. (1971). *Molecular Crystals* [in Russian], Nauka, Moscow.

Nakamoto K. (1963). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley.

Rocchiccioli-Deltcheff et al. (1983). Vibrational investigations of polyoxometalates. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure, *Inorg. Chem*., **22**: 207-221.
Sheldrick G. M. (2008). a short history of SHELX *Acta Crystallogr*., **A64**: 112-122.

Spitsyn V. I. et al. Fine organic synthesis with the aid of heteropolycompounds (1984). Itogi Nauki Tekhniki, *Ser. Neorg. Khim*., 10, VINITI, Moscow, p. 65.

Vasylyev M. et al. (2003). Inorganic–organic hybrid materials based on Keggin type polyoxometalates and organic polyammonium cations *J. Mol. Struct*., **656**: 27.

Estudio por difracción de rayos X del octamolibdato de amonio

Kaziev Garry Z.[1], Holguín Quiñones Saúl[2], Stepnova Anna F.[1], Oreshkina Anastasia V.[1], Morales Sánchez Leticia Andrea[3],

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Fed. Rusa

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

[3]ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, México.

shq@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 18 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El octamolibdato de amonio $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot 4H_2O$ se preparó por primera vez y fue estudiado mediante análisis de difracción de rayos-X.

Palabras clave: isopolicompuestos, difracción de rayos X, molibdeno

ABSTRACT

Ammonium octamolybdate $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot 4H_2O$ was prepared for the first time and studied by X-ray diffraction analysis.

Key words: heteropoly compunds, X-ray diffraction, molybdenum

INTRODUCCIÓN

Los iso- y heteropolicompuestos forman un vasto grupo de polioxometalatos -ácidos polibásicos y sus sales- que contienen una polianión complejo. Desde el siglo XX, la química de tales compuestos se ha desarrollado a pasos agigantados, los puntos de vista sobre su estructura y propiedades químicas han sido modificados, por lo que los estudios relacionados han sido revisados exhaustivamente en la literatura [1-6].

La investigación sistemática para la preparación y estudio de las propiedades de isopolicompuestos de vanadio, molibdeno, y tungsteno, así como de heteropolicompuestos de estos mismos metales con heteroátomos centrales, ha permitido identificar numerosas estructuras iso y heteropolianiónicas. Tomando en cuenta la alta posibilidad de sintetizar nuevos polioxometalatos con cationes orgánicos e inorgánicos en la esfera externa de coordinación, permite que su estudio se encamine a su aplicación práctica, que implica el desarrollo de catalizadores y componentes de células electroquímicas [7, 8].

En este trabajo se reporta la síntesis del octamolibdato amonio $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot 4H_2O$ **I** y el estudio de su estructura por difracción de rayos-X.

METODOLOGÍA

100 mL de una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (saturada a 80 ° C) fue acidulado con ácido nítrico a pH 2, y calentada a 200 ° C en autoclave a presión, durante 6 h. a continuación se dejó enfriar la solución, colocándola en un desecador con P_2O_5. Después de varios días, los cristales de color amarillo pálido fueron separados por filtración, lavados con etanol, y secados.

La composición química del producto fue determinada por espectrometría de masas. La presencia de agua de hidratación fue confirmada por termogravimetría.

Los parámetros de la celda unitaria y la intensidades de los reflejos del compuesto **I** se determinaron utilizando un difractómetro automatizado Bruker SMART APEX-II CCD (100 K, radiación MoK_α, grafito mono-cromador, escaneo φ y ω). El conteo de la extinción de la radiación **X** se efectuó empleando el software SADABS [9]. Los parámetros de la estructura principal del cristal se registran en la tabla 3. La estructura se resolvió por método directo y refinado de matriz completa por mínimos cuadrados por aproximación anisotrópica para átomos no hidrógeno.

Los átomos de hidrógeno de los cationes amonio y las moléculas de agua se encontraron vía síntesis diferencial de Fourier incluidos en el refinamiento con la posición fija (modelo piloto) y parámetros térmicos $[U_{iso}(H) = 1.5U_{eq}(O, N)]$. Todos los cálculos fueron realizados mediante el paquete de software SHELXTL [10]. Las tablas de coordenadas atómicas, longitudes de enlace, ángulos de enlace y parámetros de temperatura anisotrópicas de compuesto **I** fueron depositados en “Crystal Structure Depot (Karlsruhe, Alemania) bajo el nombre: CSD 427.451.

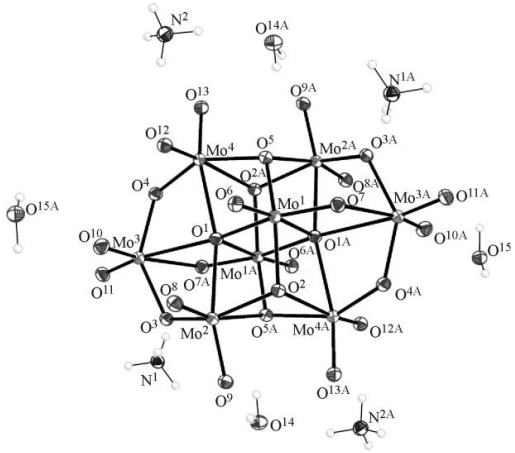


***Figura 1. Disposición** del anión $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ en el cristal.*

***Tabla 1.** Distancias interatómicas del compuesto I*

Bond	*d*, Å	Bond	*d*, Å	Bond	*d*, Å
$Mo^1–O^6$	1.7007(17)	$Mo^3–O^{11}$	1.6997(18)	$O^{14}–H^{14A}$	0.9001
$Mo^1–O^7$	1.7473(17)	$Mo^3–O^{10}$	1.7008(19)	$O^{14}–H^{14B}$	0.9000
$Mo^1–O^5$	1.9432(17)	$Mo^3–O^4$	1.9388(17)	$O^{15}–H^{15A}$	0.9000
$Mo^1–O^2$	1.9502(17)	$Mo^3–O^3$	1.9432(17)	$O^{15}–H^{15B}$	0.9000
$Mo^1–O^1$	2.1825(17)	$Mo^3–O^{7\#1}$	2.3144(18)	$N^1–H^{1A}$	0.8999
$Mo^1–O^{1\#1}$	2.3470(17)	$Mo^3–O^1$	2.4842(17)	$N^1–H^{1B}$	0.9001
$Mo^2–O^8$	1.7110(18)	$Mo^4–O^{13}$	1.7048(17)	$N^1–H^{1C}$	0.9000
$Mo^2–O^9$	1.7162(18)	$Mo^4–O^{12}$	1.7153(17)	$N^1–H^{1D}$	0.9000
$Mo^2–O^3$	1.8940(17)	$Mo^4–O^4$	1.8956(17)	$N^2–H^{2A}$	0.9000
$Mo^2–O^2$	2.0051(16)	$Mo^4–O^5$	2.0114(17)	$N^2–H^{2B}$	0.9000
$Mo^2–O^1$	2.3049(16)	$Mo^4–O^1$	2.3076(16)	$N^2–H^{2C}$	0.9000
$Mo^2–O^{5\#1}$	2.3130(17)	$Mo^4–O^{2\#1}$	2.3178(17)	$N^2–H^{2D}$	0.9000

Tabla 2.** Ángulos de enlace del compuesto **I

Angle	ω, deg	Angle	ω, deg	Angle	ω, deg
$O^6Mo^1O^7$	105.49(9)	$O^{11}Mo^3O^4$	103.73(8)	$Mo^2O^1Mo^4$	163.25(8)
$O^6Mo^1O^5$	101.91(8)	$O^{10}Mo^3O^4$	99.09(8)	$Mo^1O^1Mo^{1\#1}$	104.26(7)
$O^7Mo^1O^5$	98.24(8)	$O^{11}Mo^3O^3$	102.19(8)	$Mo^2O^1Mo^{1\#1}$	97.41(6)
$O^6Mo^1O^2$	99.92(8)	$O^{10}Mo^3O^3$	99.35(8)	$Mo^4O^1Mo^{1\#1}$	97.42(6)
$O^7Mo^1O^2$	96.62(8)	$O^4Mo^3O^3$	142.52(7)	$Mo^1O^1Mo^3$	163.84(8)
$O^5Mo^1O^2$	149.15(7)	$O^{11}Mo^3O^{7\#1}$	90.47(8)	$Mo^2O^1Mo^3$	85.62(5)
$O^6Mo^1O^1$	96.68(8)	$O^{10}Mo^3O^{7\#1}$	163.71(8)	$Mo^4O^1Mo^3$	86.14(5)

Tabla 2. *Ángulos de enlace del compuesto* ***I*** *(Continuación)*

$O^{7}Mo^{1}O^{1}$	157.78(7)	$O^{4}Mo^{3}O^{7\#1}$	76.81(7)	$Mo^{1\#1}O^{1}Mo^{3}$	91.90(6)
$O^{5}Mo^{1}O^{1}$	78.26(7)	$O^{3}Mo^{3}O^{7\#1}$	76.38(7)	$Mo^{1}O^{2}Mo^{2}$	109.59(8)
$O^{2}Mo^{1}O^{1}$	77.79(7)	$O^{11}Mo^{3}O^{1}$	159.58(8)	$Mo^{1}O^{2}Mo^{4\#1}$	109.76(7)
$O^{6}Mo^{1}O^{1\#1}$	172.37(7)	$O^{10}Mo^{3}O^{1}$	94.59(8)	$Mo^{2}O^{2}Mo^{4\#1}$	104.20(7)
$O^{7}Mo^{1}O^{1\#1}$	82.06(7)	$O^{4}Mo^{3}O^{1}$	73.18(6)	$Mo^{2}O^{3}Mo^{3}$	116.16(9)
$O^{5}Mo^{1}O^{1\#1}$	77.67(6)	$O^{3}Mo^{3}O^{1}$	73.05(6)	$Mo^{4}O^{4}Mo^{3}$	117.32(9)
$O^{2}Mo^{1}O^{1\#1}$	77.82(6)	$O^{7\#1}Mo^{3}O^{1}$	69.12(6)	$Mo^{1}O^{5}Mo^{4}$	109.24(8)
$O^{1}Mo^{1}O^{1\#1}$	75.74(7)	$O^{13}Mo^{4}O^{12}$	104.38(9)	$Mo^{1}O^{5}Mo^{2\#1}$	110.10(8)
$O^{8}Mo^{2}O^{9}$	106.04(9)	$O^{13}Mo^{4}O^{4}$	100.58(8)	$Mo^{4}O^{5}Mo^{2\#1}$	104.16(7)
$O^{8}Mo^{2}O^{3}$	102.43(8)	$O^{12}Mo^{4}O^{4}$	102.04(8)	$Mo^{1}O^{7}Mo^{3\#1}$	116.89(9)
$O^{9}Mo^{2}O^{3}$	101.03(8)	$O^{13}Mo^{4}O^{5}$	100.26(8)	$H^{14A}O^{14}14B$	109.5
$O^{8}Mo^{2}O^{2}$	97.17(8)	$O^{12}Mo^{4}O^{5}$	95.88(8)	$H^{15A}O^{15}15B$	108.7
$O^{9}Mo^{2}O^{2}$	98.94(8)	$O^{4}Mo^{4}O^{5}$	148.06(7)	$H^{1A}N^{1}H^{1B}$	114.0
$O^{3}Mo^{2}O^{2}$	146.78(7)	$O^{13}Mo^{4}O^{1}$	160.49(7)	$H^{1A}N^{1}H^{1C}$	104.4
$O^{8}Mo^{2}O^{1}$	93.62(7)	$O^{12}Mo^{4}O^{1}$	94.83(7)	$H^{1B}N^{1}H^{1C}$	114.0
$O^{9}Mo^{2}O^{1}$	159.88(8)	$O^{4}Mo^{4}O^{1}$	78.29(7)	$H^{1A}N^{1}H^{1D}$	104.4
$O^{3}Mo^{2}O^{1}$	78.33(7)	$O^{5}Mo^{4}O^{1}$	74.01(6)	$H^{1B}N^{1}H^{1D}$	114.0
$O^{2}Mo^{2}O^{1}$	73.87(6)	$O^{13}Mo^{4}O^{2\#1}$	88.56(7)	$H^{1C}N^{1}H^{1D}$	105.1
$O^{8}Mo^{2}O^{5\#1}$	163.48(7)	$O^{12}Mo^{4}O^{2\#1}$	163.58(7)	$H^{2A}N^{2}H^{2B}$	111.0
$O^{9}Mo^{2}O^{5\#1}$	88.10(7)	$O^{4}Mo^{4}O^{2\#1}$	85.11(7)	$H^{2A}N^{2}H^{2C}$	103.9
$O^{3}Mo^{2}O^{5\#1}$	82.67(7)	$O^{5}Mo^{4}O^{2\#1}$	71.51(6)	$H^{2B}N^{2}H^{2C}$	107.2
$O^{2}Mo^{2}O^{5\#1}$	71.71(6)	$O^{1}Mo^{4}O^{2\#1}$	71.93(6)	$H^{2A}N^{2}H^{2D}$	111.5
$O^{1}Mo^{2}O^{5\#1}$	71.82(6)	$Mo^{1}O^{1}Mo^{2}$	92.11(6)	$H^{2B}N^{2}H^{2D}$	111.5
$O^{11}Mo^{3}O^{10}$	105.82(9)	$Mo^{1}O^{1}Mo^{4}$	91.76(6)	$H^{2C}N^{2}H^{2D}$	111.5

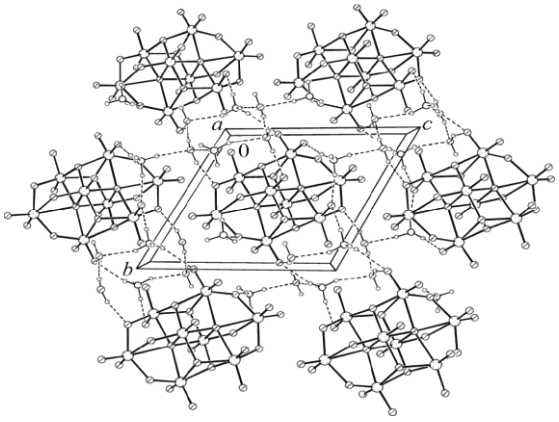


Figura 2. *Empaquetamiento de las unidades* $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot 4H_2O$.

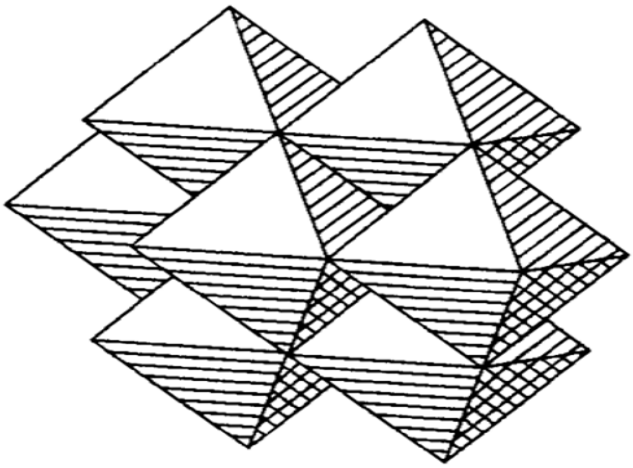


Figura 3. *Representación de los octaedros MoO_6, formando la estructura isolpolianiónica $[Mo_8O_{26}]^{4-}$. Uno de los octaedros está oculto por los otros siete.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La unidad básica del cristal del compuesto **I** la constituye el polianión $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, cuatro cationes amonio, y cuatro moléculas de agua de cristalización (Fig. 1). El isopolianión está formado por ocho octaedros distorsionados MoO_6, unidos mediante sus aristas. El número de enlaces múltiples terminales metal-oxígeno -los más cortos- es diferente para los octaedros MoO_6. Cada uno de los átomos Mo^1 y Mo^{1A} está enlazado a un oxígeno terminal , mientras que los átomos Mo^2, Mo^3, Mo^4, Mo^{2A}, Mo^{3A}, y Mo^{4A} están unidos, cada uno, a dos átomos de oxígeno terminales, cuya distancia media Mo = O es de 1,70 Å. Los seis fragmentos puente Mo – O - Mo en la estructura isopolianiónica son casi lineales. Resalta la formación de los dos puentes molibdeno-oxígeno con número de coordinación, para los átomos de oxígeno O^1 y O^{1A}, igual a cinco y la de los átomos O^2, O^{2A}, O^5 y O^{5A} igual a tres. Las distancias interatómicas y los ángulos de enlace encontrados en el compuesto **I** se dan en las tablas 1 y 2, respectivamente. La estructura del anión $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ y el empaquetamiento de las unidades en el cristal $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot 4H_2O$ se ilustran en las figuras. 1 y 2, respectivamente. La figura 3 muestra la disposición de los octaedros MoO_6 en el polianión $[Mo_8O_{26}]^{4-}$.El polianión $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ presenta simetría intrínseca de C2h (2/m), y ocupa en el cristal una posición particular en el centro de inversión. El cristal contiene dos moléculas de agua de cristalización en la parte independiente de la celda unitaria.

CONCLUSIONES

El octamolibdato de amonio $(NH_4)_4[Mo_8O_{26}]\cdot 4H_2O$ se preparó por primera vez y fue estudiado mediante análisis de difracción de rayos-X.

La unidad básica del cristal del compuesto **I** la constituye el polianión $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, cuatro cationes amonio, y cuatro moléculas de agua de cristalización. El isopolianión está formado por ocho octaedros distorsionados MoO_6, unidos mediante sus aristas. El número de enlaces múltiples terminales metal-oxígeno -los más cortos- es diferente para los octaedros MoO_6. Cada uno de los átomos Mo^1 y Mo^{1A} está enlazado a un oxígeno terminal , mientras que los átomos Mo^2, Mo^3, Mo^4, Mo^{2A}, Mo^{3A}, y Mo^{4A} están unidos, cada uno, a dos átomos de oxígeno terminales, cuya distancia media Mo = O es de 1,70 Å. Los seis fragmentos puente Mo – O - Mo en la estructura isopolianiónica son casi lineales. Resalta la formación de los dos puentes molibdeno-oxígeno con número de coordinación, para los átomos de oxígeno O^1 y O^{1A}, igual a cinco y la de los átomos O^2, O^{2A}, O^5 y O^{5A} igual a tres.

REFERENCIAS

Clark C.J., and Hall D. (1976), Introduction to polyoxometalates and Scope of the Work. Acta Crystallogr. (B), 32: 1454

Kaziev G.Z. et al. .(2002).Sintesis y studio del hexamolibdocromato de galio. Zh. Neorgan*. Khim*., 47: 389-395

Kaziev G.Z. et al. (2003). Análisis Estructural del octamolibdato de piperidinio. *Zh. Strukt. Khim*., 44: 960-962.

McNess, R. and Potter, R. (1964), USA Patent no. 3117327.

Perel'man F.M., and Zvorykin A.Ya. (1968). *Molibden i vol'fram* (Molybdenum and Tungsten), Moscow: Nauka.

Pope M.T. (1983). *Heteropoly and Isopolycompounds,* Berlin: Springer.

Poraj-Koshits M.A., and Atovmyan L.O. (1985). Advances in the synthesis of polyoxometalates and in the study *Itogi Nauki i Tekh., Ser. Kristallokhim*., Moscow: VINITI, vol. 19, p. 3.

Sheldrick G.M., *SADABS*, ver. 2.03. (1978). Bruker, Siemens Area Detector Absorption Correction Program, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, 2003.

Sheldrick G.M., (2008), a short history of SHELX. *Acta Crystallogr. (A)*, 64: 112.

Tsigdinos G. A. (1978). Heteropoly compounds of molybdenum and Tungsten. *Top. Curr. Chem*. 76: 1-16.

Complejos de paladio (II) con carbenos mesoiónicos (MICs) diversidad estructural y catálisis homogénea

Mendoza Espinosa Daniel[1], Osornio Velázquez Cecilia[1], González Olvera Rodrigo[1]
Negrón Silva Guillermo Enrique[1], Álvarez Hernández Alejandro[2], Suarez Castillo Oscar R.[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

[2]Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, CP 42090.

danielme1982@gmail.com

Fecha de aceptación: 23 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Una nueva serie de mono- y bis-1,2,3-triazol-5-ilidenos de paladio(ii) conteniendo(MICs) han sido sintetizados, aislados y caracterizados. La introducción de paladio a sales de 1,2,3-triazolio mediante su reacción con $Pd(OAc)_2$ generó complejos bimetálicos del tipo $[Pd(MIC)I_2]_2$con puentes del tipo (μ_2-I_2)y también complejos monometálicos con estructuras generales $[PdMIC_2I_2$ como mezclas isoméricascis y trans. Adicionalmente, se realizó la síntesis selectiva de complejos tipo-PEPPSI $[MIC(PdI_2)Py]$ mediante la reacción de las sales de triazolio con $PdCl_2$ y K_2CO_3 en piridina. Todos los compuestos han sido caracterizados mediante RMN de ^1H y ^{13}C, FT-IR y cristalografía de rayos-X de monocristal. Estudios catalíticos preliminares de los nuevos complejos en procesos de formación de enlaces C-C y C-N serán discutidos.

Palabras clave: carbenos mesoiónicos, paladio, estructuras cristalinas, catálisis.

ABSTRACT

A new series of mono- and bis-1,2,3-triazol-5-ylidene (MIC) palladium(ii) complexes have been synthesized, isolated and characterized. Palladation of N3-methylated phenoxy derived 1,2,3-triazolium salts with$Pd(OAc)_2$,afforded μ_2-I_2 bridged bimetallic $[Pd(MIC)I_2]_2$and monometallic biscarbene complexes $PdMIC_2I_2$as a mixture of cis- and trans isomers. Efficient synthesis of PEPPSI-type complexes $[Py(PdI_2)MIC]$ was achieved by the treatment of the triazolium precursors with $PdCl_2$in pyridine. All the complexes have been fully characterized by ^1H and ^{13}C NMR, FT-IR and single crystal X-ray diffraction. Preliminary catalytic performances of the new complexes in C-C and C-N bond forming processes will be discussed.

Key words: mesoionic carbenes, palladium, crystal structures, catalysis.

INTRODUCCIÓN

El enorme impacto de los carbenos N-heterocíclicos (NHCs) como ligandos para metales de transición ha estimulado el interés en la investigación de su modificación estructural y electrónica con la finalidad de facilitar procesos sintéticos no accesibles mediante métodos catalíticos clásicos (Diez-Gonzáles, et al, 2009). En especial, los carbenos heterocíclicos que son estabilizados únicamente por un heteroátomo (nitrógeno, azufre y oxígeno) han mostrado mayor capacidad donadora hacia los metales de transición, lo que permitela generación de compuestos organometálicos térmicamente más estables (Shuster, et al, 2009). Estos carbenos generalmente referidos como carbenos mesoiónicos (MICs), debido a que no presentan estructuras de resonancia sin cargas formales, han sido desarrollados principalmente por los grupos de Albrecht (Albrecht, et al, 2009) y Bertrand (Bertrand, et al, 2010) quienes demostraron que sales de 1,2,3-triazolio *N*-alquiladas son precursores eficientes de los MICs (Figura 1).

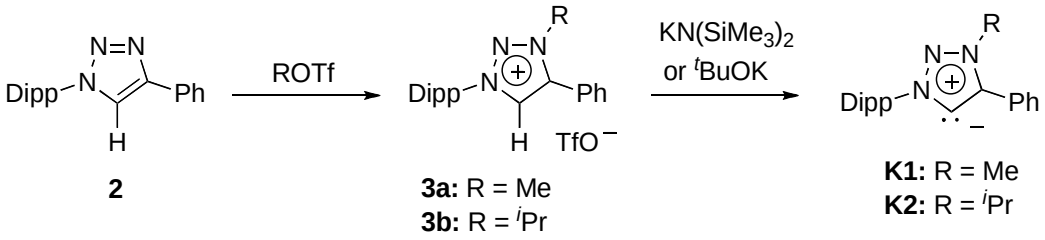
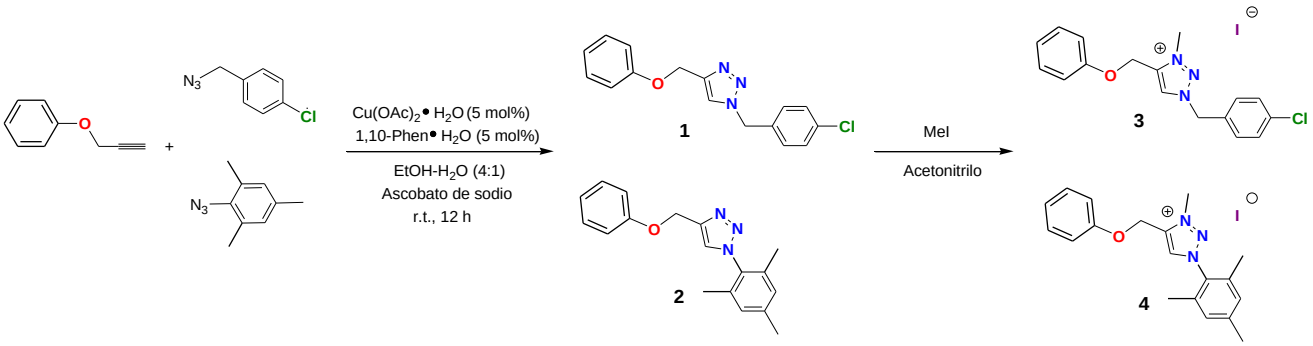


Figura 1. *Síntesis general de MICS* ***K1,2.***

El fácil acceso a una amplia variedad de 1,2,3-triazoles mediante "química clic" catalizada por Cobre(I), ha permitido un desarrollo exponencial de los 1,2,3-triazol-5-ilidenos que son eficientes para diversas transformaciones catalíticas (Nakamura, et al, 2010). Particularmente, los complejos de paladio (II) con carbenos mesoiónicos [MIC-Pd], son de amplio interés debido a su gran potencial como catalizadores homogéneos, sin embargo su diversidad estructurales mucho menor que aquella reportada para carbenos clásicos NHCs (Poulain, et al, 2011). Nuestro grupo está interesado en el diseño y síntesis de complejos de paladio con carbenos mesoiónicos para su utilización en procesos sintéticos, especialmente aquellos relacionados con la formación de enlaces C-C y C-N. Nuestra expectativa principal es que al incrementarlas propiedades donadoras de estos ligandos (MICs), los complejos organometálicos resultantes presentarían mucha mayor estabilidad comparado con sistemas conteniendo NHC clásicos. En el presente trabajo reportamos una nueva serie de mono- y bis-1,2,3-triazol-5-ilidenos de paladio(ii) conteniendo (MICs). La introducción de paladio a sales de 1,2,3-triazolio mediante su reacción con $Pd(OAc)_2$ generó complejos bimetálicos del tipo $[Pd(MIC)I_2]_2$ y también complejos monometálicos con estructuras generales $PdMIC_2I_2$ $_{como}$ mezclas isoméricascis y trans. Adicionalmente, se realizó la síntesis selectiva y eficiente de complejos tipo-PEPPSI $[MIC(PdI_2)Py]$ mediante la reacción de las sales de triazolio con $PdCl_2$ y K_2CO_3 en piridina. Todos los compuestos han sido caracterizados mediante RMN de ^1H y ^{13}C, FT-IR y cristalografía de rayos-X de monocristal. Estudios catalíticos preliminares de los nuevos complejos en procesos de formación de enlaces C-C y C-N serán discutidos.

METODOLOGÍA

Síntesis de sales de triazolio3 y **4**. La síntesis de las sales de triazolio **1** y **2** se realizó mediante la técnica "click" multicomponente utilizando acetato de Cobre y ascorbato de sodio como el catalizador activo de acuerdo al Esquema 1. Las reacciones se realizaron en una mezcla 4:1 de agua/etanol y los productos se purificaron mediante columna cromatográfica utilizando como fase móvil la mezcla diclorometano/etanol (98:2). El subsecuente proceso de cuaternarización de **1** y **2** se llevó a cabo mediante su tratamiento con exceso de yoduro de metilo en acetonitrilo a 80 °C, generando las sales de triazolio **3** y **4** en buenos rendimientos. Estos productos fueron purificados mediante cristalización con acetonitrilo/dietil éter (1:3) y sus rendimientos oscilan entre los 70-85%.

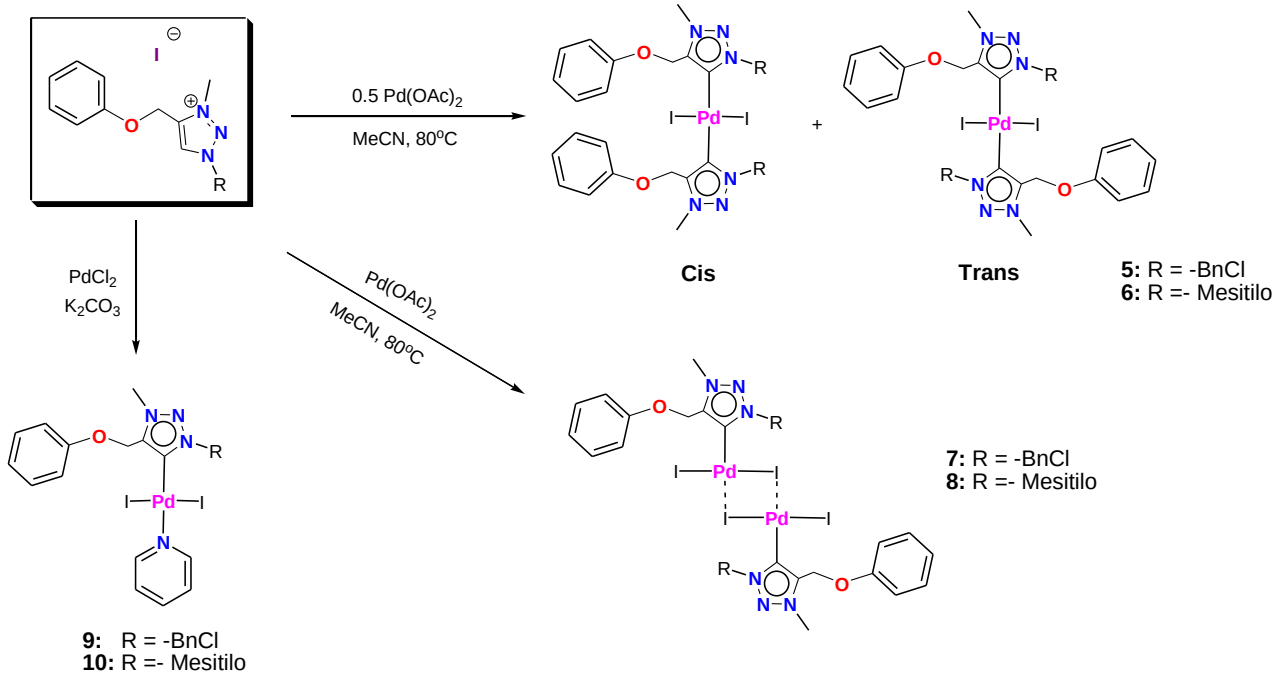


Esquema 1**. Síntesis de triazolios **3** y **4

Síntesis de complejos de paladio 5 y 6. Las sales de triazolio **3** o**4** (1 mmol) y acetato de paladio (1 mmol) fueron adicionados a un tubo de presión equipado con una barra magnética para agitación. Se adicionó acetonitrilo (10 mL) a la mezcla de reacción y se agitó por 12 h a 80°C. El solvente fue evaporado a vacío y el residuo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando cloroformo como fase móvil. Los compuestos **5** y **6** fueron aislados como sólidos cristalinos rojos brillantes en rendimientos del 83 y 94%, respectivamente (Esquema 2).

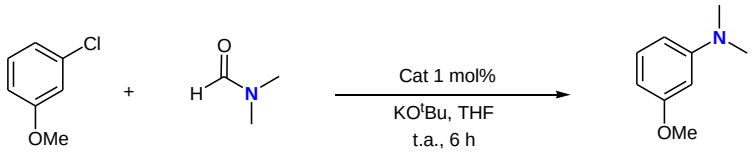
Síntesis de complejos de paladio 7y **8**. Las sales de triazolio **3** o **4** (1 mmol) y acetato de paladio (0.5mmol) fueron adicionados a un tubo de presión equipado con una barra magnética para agitación. Se adicionó acetonitrilo (10 mL) a la mezcla de reacción y se agitó por 12 h a 80°C. El solvente fue evaporado a vacío y el residuo fue purificado mediante columna cromatografica en sílica gel utilizando cloroformo/acetona (98:2) como fase móvil. Los compuestos **7** y **8** fueron aislados como sólidos cristalinos amarillos en rendimientos del 77 y 81%, respectivamente (Esquema 2).

Síntesis de complejos de paladio 9 y 10. Las sales de triazolio **3** o**4** (1 mmol), carbonato de potasio (2 mmol), y cloruro de paladio (II) (1.1 mmol) fueron adicionados a un tubo Schlenk bajo atmosfera de nitrógeno. Piridina anhidra (3 mL) fue adicionada a la mezcla de reacción y la misma se agitó durante 2 h a -78°C y después 12 h a temperatura ambiente. El solvente fue evaporado bajo presión reducida y el residuo fue lavado dos veces con porciones de 5 ml de hexano y dietil éter. El material crudo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando cloroformo/etanol (97:3) como fase móvil. Los compuestos **9** y **10** fueron aislados como sólidos naranjas en rendimientos del 91 y 93%, respectivamente (Esquema 2).



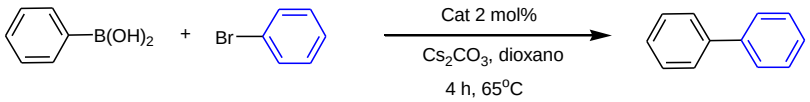
Esquema 2**. Síntesis de complejos **5-10

Pruebas catalíticas preliminares de aminación de bromuros de arilo y amidas. Bajo atmósfera de nitrógeno, *tert*-butóxido de potasio (4 mmol), el catalizador (**9** o**10,** 1 mol%), THF anhidro (3 mL), cloruro de 3-metoxi-1-clorobenceno (0.8 mmol), y dimetilformamida (2 mmol) fueron adicionados a un tubo Schlenk. La mezcla fue agitada a temperatura ambiente por 6 h (Esquema 3). El solvente fue evaporado bajo vacío y el residuo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando una mezcla de éter de petróleo/acetato de etilo (15:1) como fase móvil.



***Esquema 3**.Aminación de bromuros de arilo con dimetilformamida*

Pruebas catalíticas preliminares de acoplamientos cruzados Suzuki-Miyaura. En un vial equipado con barra de agitación y tapón de rosca, fueron adicionados secuencial mente carbonato de cesio (2 mmol) y ácido fenilborónico (1.3 mmol) y 5 mL de dioxano anhidro. La mezcla fue agitada por 15 minutos y posteriormente se adicionó en una sola porción bromobenceno (1 mmol). La mezcla de reacción fue agitada durante 4 h a 65°C (Esquema 4). Posteriormente se adicionó agua a la mezcla de reacción y la fase orgánica fue extraída con acetato de etilo, se secó con sulfato de sodio anhidro y el solvente fue evaporado a vacío. El residuo fue purificado mediante columna cromatográfica en sílica gel utilizando hexano/acetato de etilo (95:5) como fase móvil.



Esquema 4**. Acoplamiento Susuki-Miyaura con catalizadores **5** y **6

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las sales de 1,2,3-triazolio **3** y **4** fueron preparadas siguiendo la ruta descrita en el Esquema 1. El paso inicial incluye la síntesis de los triazoles**1** y **2** mediante la reacción multicomponente tipo "clic" del alquino derivado de fenol con la azida orgánica correspondiente, utilizando especies de Cobre(i) como catalizador activo. Los triazoles son fácilmente purificados mediante columna cromatográfica. La subsecuente *N*-alquilación de estos precursores con yoduro de metilo generó los 1,2,3-triazolios en buenos rendimientos (80-83%) después de su recristalización con acetonitrilo/dietil éter (1:3). Ambas sales fueron caracterizadas mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) donde señales características alrededor de 9 ppm para los grupos C-H^+ y a ~4 ppm para los grupos *N*-CH_3 corroboran la cuaternarización de la posición 3- del anillo de triazol. Las sales **3** y **4** también fueron caracterizadas en estado sólido mediante difracción de rayos-X de monocristal y sus estructuras moleculares se presentan en la Figura 1. La sal de traizolio**3** cristaliza en el sistema Monoclínico *Cc* mientras que la sal **4** presenta un sistema cristalino Triclínico*P-1.* Ambas sales presentan unidades monoméricas y conjugación del anillo de 1,2,3-triazol con los átomos de oxigeno derivados de fenol.

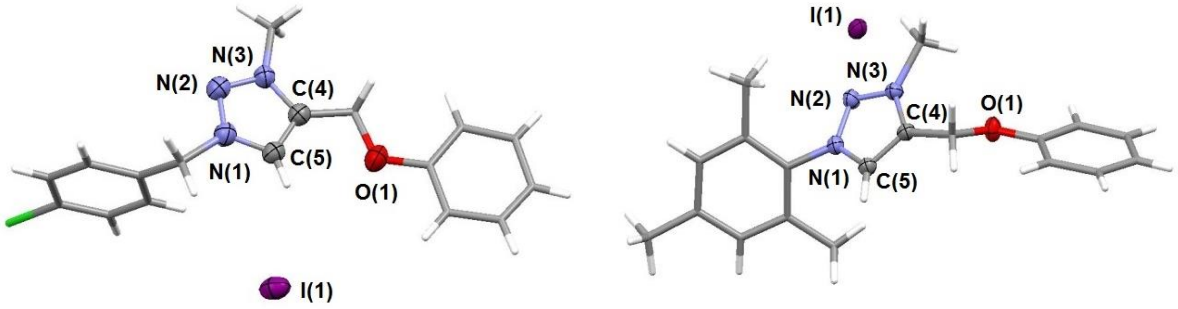


***Figura 1**. Estructuras moleculares de las sales de triazolio **3** (izquierda) y **4** (derecha). Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.*

Como prueba inicial de inserción de paladio a sales **3**-**4** y la subsecuente formación de los carbenos mesoiónicos (MICs), se llevó a cabo la reacción de las sales de triazolio con medio equivalente de acetato de paladio en acetonitrilo (Esquema 2). El crudo de reacción de ambas reacciones mostraba mediante RMN dos complejos mayoritarios. La reacción con el precursor **3** generó a los carbenos del tipo **5** como mezclas de isómeros cis y trans en una relación de 50:50. La fórmula general de estos complejos $[Pd(MIC)_2I_2]$ fue corroborada mediante RMN de ^1H y ^{13}C y también en estado sólido mediante difracción de rayos-X. La estructura molecular del complejo **7-cis** se muestra en la Figura 2. El complejo presenta una geometría cuadrado plana en el átomo de paladio con dos carbenos ligados al centro metálico y dos átomos de yodo que complementan la esfera de coordinación. En el caso de la reacción con la sal de triazolio**4**, los carbenos obtenidos del tipo **6** presentaron una mezcla de isómeros cis y

trans en proporción 70:30, respectivamente. Estos compuestos fueron caracterizados mediante RMN de ^{1}H y ^{13}C, presentando patrones análogos a los correspondientes complejos tipo **5**.

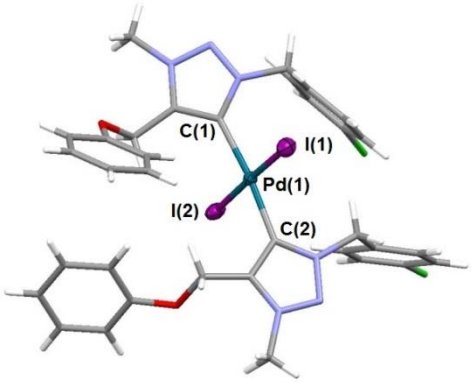


Figura 2. *Estructuras moleculares del complejo* ***5-cis.*** *Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.*

Cuando la reacción de los precursores **3** y **4** con acetato de paladio se realiza en cantidades estequiometricas utilizando acetonitrilo como solvente, el crudo de reacción muestra la generación de los carbenos **7** y **8 como** productos principales, respectivamente (Esquema 2). Como era de esperarse la relación MIC/Pd es 1:1 teniendo yodo como halógeno, y los rendimientos oscilan entre el 77-81% después de la purificación por columna cromatográfica. Ambos compuestos organometálicos con formula general $[Pd(MIC)I_2]_2$fueron caracterizados por espectroscopía de RMN y en el caso del complejo **8** por difracción de rayos X de monocristal (Figura 3).Como señales más características en solución se encuentra en ^{13}C una señal en ~129 ppm correspondiente al enlace C=Pd. Este desplazamiento químico es consistente con la formación del carbeno metálico y su simetría estructural. En estado sólido **8** cristaliza en el sistema Triclínico *P-1* mostrando una estructura dimérica que contiene un puente del tipo (Pd_2-I_2). Los ligandos MICs se encuentran en disposición trans y la molécula en general presume de un plano de simetría C_2localizado a través de los dos átomos de paladio y los cuatro de átomos de yodo. Las distancias de enlace C-Pd son 1.989(3) Å, consistentes con enlaces del tipo MIC-Pd-MIC (Karthykeyan, et al, 2009).

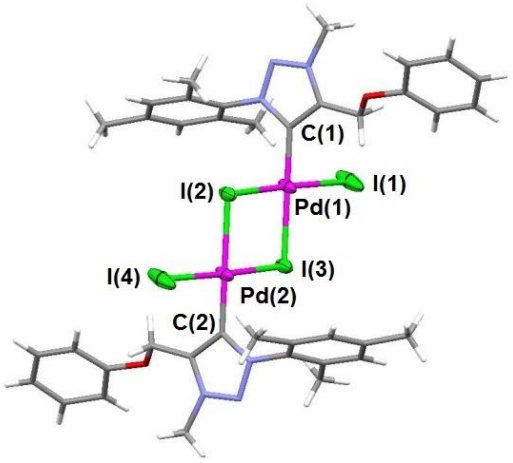


Figura 3. *Estructura molecular del complejo* ***8.*** *Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.*

Los estudios computacionales realizados por Rösh y colaboradores (Rösh, et al, 1998) han demostrado que un catalizador compuesto por un ligando tipo NHC y un segundo ligando tipo lábil (amino, fosfino, etc.) incrementan la estabilidad de los respectivos compuestos organometálicos, además de proveer sitios de coordinación vacantes cuando el proceso catalítico se lleva a cabo. Este concepto fue posteriormente demostrado de manera experimental por Herrmann y colaboradores (Herrmann, et al, 2005) mediante la síntesis de catalizadores heterolépticos conteniendo NHCs y fosfinas. Inspirados por estos resultados, nos dimos a la tarea de sintetizar complejos tipo PEPPSI (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation) útiles en varios procesos de formación de enlaces C-C y C-N. El tratamiento de los precursores **3** y **4** con carbonato de potasio y cloruro de paladio en piridina generó los complejos **9** y **10** como únicos productos de reacción (Esquema 2). Ambos complejos son estables en aire y son purificados mediante columna cromatográfica con rendimientos del 91 y 93%, respectivamente. La formación de los complejos **9** y **10** esta corroborada por la señal en ~141 ppm en RMN de ^{13}C consistente con la formación del enlace *C*=Pd, mientas que las señales del ligando piridina están localizadas en 117 y 121ppm con desplazamientos similares a complejos tipo PEPPSI con NHCs clásicos (Keske, et al, 2012). Cristales únicos del complejo **9** fueron obtenidos mediante difusión de vapor de hexano a una solución concentrada en cloroformo. Los cristales fueron analizados mediante difracción de rayos-X y la estructura molecular del complejo **9** se muestra en la Figura 4. En estado sólido el compuesto **9** presenta una estructura monomérica con el paladio coordinado a un MIC, una piridina y dos átomos de yodo en una geometría cuadrado plana. Las distancias de enlace Pd-C y Pd-N son 1.995(3) y 2.092(4) Å, respectivamente, y son similares a compuestos tipo PEPPSI reportados recientemente. Interesantemente, el átomo de oxigeno localizado en la posición 3- del anillo del 1,2,3- triazol no participa en la coordinación con el centro metálico.

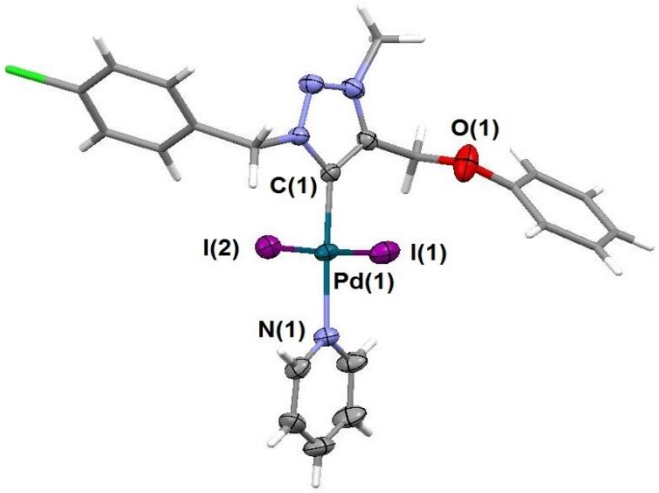


Figura 4. *Estructura molecular del complejo* ***9.*** *Elipsoides mostradas con un 50% de probabilidad.*

Con el fin de utilizar los complejos de paladio obtenidos en el presente estudio como catalizadores homogéneos, decidimos estudiar preliminarmente dos procesos de formación de enlaces C-C y C-N. En primer lugar los catalizadores **7** y **8** fueron empleados en la formación de bifenilo mediante un acoplamiento tipo Suzuki-Miyaura de acuerdo al Esquema 4. Los rendimientos del producto aislado son 92 y 96%, respectivamente. Posteriormente los complejos **9** y **10** fueron empleados en la aminación de 3-metoxi-1-clorobenceno con dimetilformamida siguiendo las condiciones de reacción del Esquema 3. El producto de reacción es aislado en rendimientos del 89 y 91%, respectivamente. Ambas series de

catalizadores muestran altos niveles de conversión a productos con condiciones de reacción relativamente suaves. La expansión del alcance de estos catalizadores en métodos de formación C-C y C-N sigue en proceso en nuestro laboratorio.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron una serie de mono- y bis-1,2,3-triazol-5-ilidenos (MICs) de paladio(II). La reacción de las sales de triazolio **3** y **4** con $Pd(OAc)_2$ generó complejos bimetálicos del tipo $[Pd(MIC)I_2]_2$ y también complejos monometálicos con estructuras generales $PdMIC_2I_2$ como mezclas isoméricas cis y trans. Adicionalmente se realizó la síntesis selectiva y eficiente de complejos tipo-PEPPSI $[MIC(PdI_2)Py]$ mediante la reacción de las sales de triazolio con $PdCl_2$ y K_2CO_3 en piridina. Estudios catalíticos preliminares de los nuevos complejos en procesos de formación de enlaces C-C y C-N, demuestran el alto potencial de estos compuestos organometálicos en catálisis homogénea.

REFERENCIAS

Albert K., Gisdakis P., Rösh N. (1998). On C-C coupling by Carbene Stabilized Palladium Catalyst: a Density Functional Study of the Heck Reaction. *Organometallics*, 17: 1608-1616.

Díez-González S., Marion N., Nolan S. P. (2009). *N*-HeterociclicCarbenes in Late Transition Metals. *Chem. Rev.*, 109: 3612-3676.

Frey G. D., Shutz J., Herdtweck E., Herrmann W. A. Synthesis and Characterization of N-heterocyclic CarbenePhosphapalladacycles and their Properties in Heck Catalysis. *Organometallics,* 24: 4416-4426.

Guisado-Barrios G., Bouffard J., Donnadieu B., Bertrand G. (2010). Crystalline 1H-1,2,3—Triazol-5-ylidenes: New Stable MesoionicCarbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 4759-4762

Karthykeyan, T., Sankararaman S. (2009). Palladium complexes with Abnormal Carbernes derived from 1,2,3-triazolium ions and their application in Suzuki Coupling. *Tetrahedron Lett*., 50: 5834-5837.

Keske E. C., Zenkina O. V., Wang R., Crudden C. M. (2012). Synthesis and Structure of Palladium 1,2,3-Triazol-5-ylidene MesoionicCarbene PEPPSI Complexes and their Catalytic Applications in the Mizoroki-Heck Reaction. *Organometallics,* 31: 6215-6221.

Mathew P., Neels A., Albrecht M. (2009). 1,2,3-Triazolylidenes as Versatile Abnormal Carbene Ligands for Late Transition Metals. *J. Am. Chem. Soc*., 130: 13534-13535.

Nakamura T., Ogata K., Fukusawa S. (2010). Synthesis of Dichlorobis(1,4-dimesityl-1*H*-1,2,3-triazol-5-ylidene)palladium $[PdCl_2(TMes)_2]$ and Its Application to Suzuki–Miyaura Coupling Reaction. *Chem. Lett.*, 39: 920-922.

Poulain A., Canseco-González D.,Albrecht M. (2011). Synthesis and Tunability of Abnormal 1,2,3-Triazolylidene Palladium and Rhodium Complexes.*Organometallics*, 30: 1021-1029.

Shuster O, Yang L, Raubenheimer H. G., Albrecht M. (2009). Beyond Conventional H-Heterocyclic Carbenes. Abnormal, Remote, and Other Classes of NHC Ligands with Reduced Heteroatom Stabilization. *Chem. Rev*., 109: 3445-3478.

Estudio estructural de polímeros de coordinación 1D de Ni^{2+} con ligantes O,S donadores y puentes 4,4'-bipiridina

Rosas Reyes Ricardo[1], Reyes Ortega Yasmin[2],
Morales Juárez Telesforo Jesús[3], García Orozco Iván[1]*

[1]Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, Carretera Toluca- Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, Toluca, Estado de México, México, CP 50200.

[2]Centro de Química, ICUAP. C. U. Puebla, Puebla, México, CP72570.

[3]Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan s/n Toluca, Estado de México, México, CP 50120.

igarciao@uaemex.mx

Fecha de aceptación: 25 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Los sistemas infinitos constituidos por iones metálicos y ligantes orgánicos conocidos como Polímero de Coordinación (PC) son aquellos que se extienden en una sola dimensión los cuales han sido utilizados por sus propiedades como catalizadores, sensores, adsorbentes de fluidos, semiconductores y como materiales magnéticos. Es debido al conocimiento de su estructura teórica y de su estructura real como sólido que se le han encontrado múltiples aplicaciones. Sin embargo, su cristalización puede resultar un gran desafío debido a su tamaño y por las diferentes fuerzas que están involucradas para su formación. El objetivo del presente trabajo es la obtención de dos polímero de coordinación 1D a partir de los complejos [bis-(2-hidroxi-1-ciclopentenditiocarboxilato de metilo)níquel(II)] $[Ni(cpdt)_2]$ y [bis-(2-hidroxi-N-fenil-1-ciclopentencarbotioamida)níquel(II)] $[Ni(cpta)_2]$ usando a la 4,4'-bipiridina (bpy) como ligante puente y comprobar la estructura de dichos polímeros de coordinación.

Palabras clave: Polímero de coordinación 1D, complejo de níquel, puente 4,4'-bipiridina, ligantes O,S donadores.

ABSTRACT

Infinite systems constituted by metal ions and organic ligands known as Coordination Polymer (PC) are those extending in one dimension which were used for its properties as catalysts, sensors, fluid adsorbents, semiconductor and magnetic materials. It is due to the knowledge of its theoretical structure and its real structure likes solid which was found many applications. However, crystallization can be a challenge due to chain size and the different forces that are involved for crystallization. The purpose of this study is to obtain two 1D coordination polymer from the complex [bis-(2-hydroxy-1-methylcyclopenten-dithiocarboxylate)nickel(II)] $[Ni(cpdt)_2]$ and [bis-(2-hydroxy-N-phenyl-1-cyclopenten-carbothioamide)nickel(II)] $[Ni(cpta)_2]$ using the 4,4'-bipyridyl (bpy) as bridge ligand and make sure structure such coordination polymers.

Key words: Nickel complex, 1D coordination polymer, O,S-donor ligand, bipyridyl bridge.

INTRODUCCIÓN

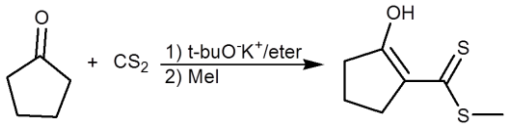
Los polímeros de coordinación (PC) comprenden cadenas poliméricas en una dimensión (Fromm, Sagué and Mirolo, 2010) definidas como cadenas finitas o infinitas obtenidas mediante el auto-ensamblaje de iones metálicos y ligantes orgánicos por enlaces de coordinación con propiedades estructurales, magnéticas, eléctricas, ópticas y catalíticas específicas (James, 2003). Los PC-1D se clasifican según su estructura como: cadenas lineales, cadenas zigzag, cadena doble, hélice, hueso de pescado, escalera, vía de tren (Dalai, 2011), rotaxanos (Leong and Vitta, 2011) y como brocheta (shish kebab) (Chen and Suslick, 1993).Existen en la literatura abundantes reportes de complejos con distintos metales de transición coordinados a dos ligantes quelatos que presentan en su estructura átomos donadores oxigeno-oxigeno (Soldatov et al., 2003) (Sun and Jin, 2004) (Yoshida, Nishikiori and Kuroda, 2007) (Feng et al., 2008) (Luo et al., 2011) que forman compuestos tipo bisquelato con el átomo metálico. Para obtener específicamente estructuras lineales se han utilizado ligantes rígidos como la 4,4'-bipiridina (bpy). Esta molécula, aún cuando tiene rotación del enlace C-C entre los anillos piridínicos, no afecta la orientación de los pares de no enlace sobre los átomos de nitrógeno (James, 2003) lo cual favorece su conectividad en un PC-1D. Se ha visto que los complejos puenteados con 4,4'- bipiridina, presentan acoplamientos antiferromagnéticas intracatenarios débiles como resultado de la distancia intracadena (Li et al., 2011). El uso de níquel (II) como centro metálico de PC-1D presenta la ventaja de adoptar diferentes geometrías en una química de coordinación muy rica frente a diferentes tipos de ligantes y puente adoptan geometrías octaédricas con propiedades paramagnéticas particulares.

Nuestro grupo de investigación se ha interesado en los ligantes tipo 3-hidroxi-2-propenditioato de metilo debido a que en su estructura se tiene la conjugación de un anillo aromático, un grupo enol y un ditioester. Esto ha permitido la modulación de la densidad electrónica de sus complejos metálicos, estabilizando iones de Cu^{+}, Fe^{3+} y Ni^{2+}. Los complejos de Ni^{2+} de estos ligantes han mostrado una geometría plano cuadrada diamagnética que al formar el polímero de coordinación poli-[4,4-bipiridin-N,N'-bis-(3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)] muestran propiedades magnéticas interesantes (Rosas-Reyes, 2013). Sin embargo, no ha podido obtenerse un monocristal adecuado para su caracterización por difracción de rayos-X y por lo tanto no se puede afirmar sin lugar a dudas se estructura polimérica. Se puede llegar a suponer que uno de los factores para favorecer la cristalización es la conjugación del anillo quelato con el resto de la estructura del ligante, lo cual limitará los grados de libertad del complejo y con ello el arreglo de las cadenas poliméricas. Por lo tanto se propone el uso del ligante 2-hidroxi-1-ciclopentenditiocarboxilato de metilo (CPDT) en la estructura del PC-1D de Ni^{2+} para tratar de obtener una estructura cristalina del mismo. Este ligante ya ha sido trabajado en nuestro grupo obteniéndose complejos de Ni^{2+} y Fe^{3+} (Mancilla-Gonzalez, 2012). Las interacciones de puente de hidrógeno y grupos fenilo que formen empaquetamiento π adecuado se podrían lograr con el uso del ligante 2-hidroxi-N-fenilciclopent-1-enocarbotioamida (CPTA) en la preparación del PC-1D de Ni^{2+}. Dicho compuesto no ha sido estudiado con anterioridad como ligante hacia metales de transición (Hüinig, Hübner and Benzing, 1962) (Barnikow, 1966) (Schoen and Bogdanowicz-Szwed, 1968) (Hansen et al., 1996), lo cual representa un área de oportunidad importante.

METODOLOGÍA

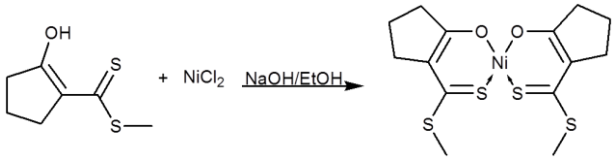
Para la síntesis del ligante 2-hidroxiciclopent-1-enocarboditioato de metilo (CPDT) (Esquema 1) se llevo a cabo una suspensión de terbutóxido de potasio en éter anhidro a 0 °C con atmosfera de nitrógeno. Posteriormente se adiciono lentamente una disolución de ciclopentanona en éter anhidro en agitación y posteriormente se agrego gota a gota una disolución de disulfuro de carbono en éter anhidro dejándose en agitación por 2 horas. Terminada esta reacción y en el mismo medio se adiciono un

equivalente de yoduro de metilo en éter dejándose en agitación por 1 hora. La reacción se llevo a sequedad y se extrajo con CH_2Cl_2 y una solución de HCl al 10% posteriormente se purifico por cromatografía de columna.



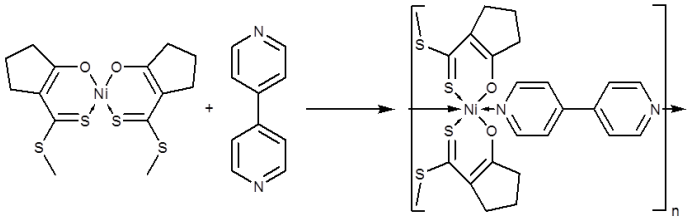
***Esquema 1**. Síntesis del ligante CPDT.*

Para la síntesis complejo Bis-(2-hidroxiciclopent-1-enocarboditioato de metilo-O,S)níquel(II) [(Ni(cpdt)$_2$)] (Esquema 2) se preparo una disolución de dos equivalentes del ligante CPDT en etanol se agrego una solución de hidróxido de sodio y una disolución de un equivalente de cloruro de níquel(II) en etanol, en agitación, purificando por filtrado y lavando el producto con hexano.



***Esquema 2**. Síntesis del complejo [Ni(cpdt)$_2$].*

La síntesis del polímero de coordinación (Esquema 3) se llevo a cabo en una disolución del complejo Ni(cpdt)$_2$ en $CHCl_3$, se adiciono una disolución de 4,4'-bipiridina en cloroformo a temperatura ambiente, se dejo en agitación por una hora. Se filtro y se lavo con cloroformo.



***Esquema 3**. Síntesis del polímero [Ni(cpdt)$_2$(μ-bpy)]$_n$*

La síntesis del ligante 2-hidroxi-N-fenilciclopent-1-enocarbotioamida (CPTA) (Esquema 4) llevo a cabo a partir de una disolución de 1-ciclopentenilmorfolina en metanol a 0 °C. Se adiciono lentamente una disolución gota a gota de fenilisotiocianato en metanol dejándose en agitación por 30 minutos y posteriormente una hora en reflujo. La reacción se congelo, y se filtro el precipitado formado, se lavo con metanol frio. Posteriormente se retoma el precipitado en etanol a 60 °C y se adiciona disolución de HCl al 10% hasta un pH de 7, se agrega agua fría y se filtra y lava con etanol.



***Esquema 4**. Síntesis del ligante CPTA..*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CPDT: Se llegó a la obtención del ligante CPDT como un sólido cristalino amarillo claro en formas de agujas. Rendimiento del 3.15 g (53 %), punto de fusión de 37.6 °C. IR (ATR, cm^{-1}): 2953d, 2915d, 2851d, 1547f, 1443m, 1418m, 1237m, 793m. 1H RMN (300MHz, $CDCl_3$) δ: 1.89 (2H, q, H5), 2.63 (3H, s, H7), 2.67 (2H, t, H6), 2.80 (2H, t, H4), 14.27 (1H, s, H8). UV–Vis ($CHCl_3$), [λmax nm (ε, mol^{-1} dm^3 cm^{-1})]: 319 (17651.25), 354 (13452.11), 374 (17158).

$[Ni(cpdt)_2]$: Se obtuvo como un sólido naranja claro, Se recristalizo por evaporación lenta en $CHCl_3$ obteniéndose agujas cristalinas rojas. Rendimiento de 87%. Punto de descomposición de 250 °C. AE: calculado: C: 41.47, H: 4.44, S: 31.70. Encontrado: C: 39.89, H: 4.31, S: 30.16. IR (ATR, cm^{-1}): 2951d, 2908d, 2863d, 1545f, 1441f, 1409f, 1288d, 847m. ^{1}H RMN (300 MHz,$CDCl_3$) δ: 1.86 (4H, q, H5, H12), 2.46 (4H, t, H6, H13), 2.59 (6H, s, H7, H14), 2.65 (H4, t, H4, H11). UV–Vis ($CHCl_3$), [λmax nm (ε, mol^{-1} dm^3 cm^{-1})]: 238 (28328.42), 245 (26258.08), 277 (25349.14), 313 (31156.22), 334 (25955.10), 378 (5605.09), 439 (4191.19).

$[Ni(cpdt)_2bpy]$: Se obtuvo como un sólido amarillo claro. Rendimiento de 73%. Punto de descomposición de 270 °C. AE. Calculado: C: 51.33, H: 4.63, S: 22.89, N: 4.99. Experimental: C: 49.85, H: 4.46, S: 21.53, N: 4.71. IR (ATR, cm^{-1}): 2874d, 2954d, 2911d, 2834d, 1575m, 1483f, 1419f, 1375f 1274m, 80m1, 727m, 625m.

En IR-FT se observa el desplazamiento de la banda asignada a la vibración del enlace C=S de 1237 cm^{-1} en el ligante a mayores números de onda en el complejo en 1288 cm^{-1}. Al realizar la reacción con bpy se vuelve a desplazar la banda pero hacia números de onda menores en 1274 cm^{-1}, esto es un reflejo de la donación de un par de electrones al átomo de níquel que a su vez regresa densidad electrónica al átomo donador de azufre del bisquelato y por lo cual el desplazamiento en esta banda. Esto se apoya a su vez en la banda asignada al sistema α,β insaturado que para el ligante está en 1547 cm^{-1} y se desplaza en dos unidades hacia menores números de onda en el complejo(1575 cm^{-1}) que posteriormente en el polímero se desplaza hasta 1575 cm^{-1}, por lo cual hay una ganancia en densidad electrónica por la coordinación de la bpy y la densidad electrónica recuerda por el bisquelato.

En RMN de ^{1}H se puede observar un fenómeno parecido entre el ligante y el complejo, donde un triplete en 2.67 ppm en el ligante correspondiente al metileno en la posición 6 se desplaza hacia campos altos a 2.46 ppm con la coordinación. Sin embargo, debido a que una de las características del polímero es su baja o nula solubilidad no es posible observar estos desplazamientos por RMN de ^{1}H.

Los análisis de alta resolución para las regiones de los átomos de O 1s, S 2p y Ni 2p del complejo $[Ni(cpdt)_2]$ y del polímero $[Ni(cpdt)_2bpy]$ mostraron cambios en la energía de enlazamiento que indican un cambio en el ambiente químico entre el complejo y el polímero. Como se puede observar en la Tabla 1, hay un desplazamiento en las señales asignadas al enlace O-C y O=C del complejo al polímero, siendo de menor energía para el polímero, lo cual indica que el polímero tiene gana densidad electrónica en el polímero debido a la coordinación de la bipiridina. Este mismo efecto se puede observar en las señales de S 2p y Ni 2p.

***Tabla 1**. Energía de enlazamiento de las regiones de O 1s, S 2p y Ni 2p para el complejo $[Ni(cpdt)_2]$ y el polímero $[Ni(cpdt)_2bpy]$*

BE (eV)	$Ni(cpdt)_2$	$Ni(cpdt)_2bpy$	Asiganción
O 1s	530.38	530.29	O=C
	531.99	531.92	O-C
S 2p	161.12	160.90	S=C 2p3/2

	162.04	161.81	S=C 2p1/2
	163.06	162.75	S-C 2p3/2
	164.11	163.82	S-C 2p1/2
Ni 2p	854.87	855.01	Ni 2p 3/2

No se obtuvieron cristales adecuado para $[Ni(cpdt)_2bpy]$ para DRX de monocristal, pero los estudios de DRX de polvos (Figura 1) mostraron que el patrón del solido del polímero tiene una fase diferente a la observada para el complejo $[Ni(cpdt)_2]$. Esta nueva fase encontrada confirma la diferencia estructural entre el complejo $[Ni(cpdt)_2]$ y el polímero $[Ni(cpdt)_2bpy]$, Además se puede observar que el polímero no parece tener rastros del complejo $[Ni(cpdt)_2]$.

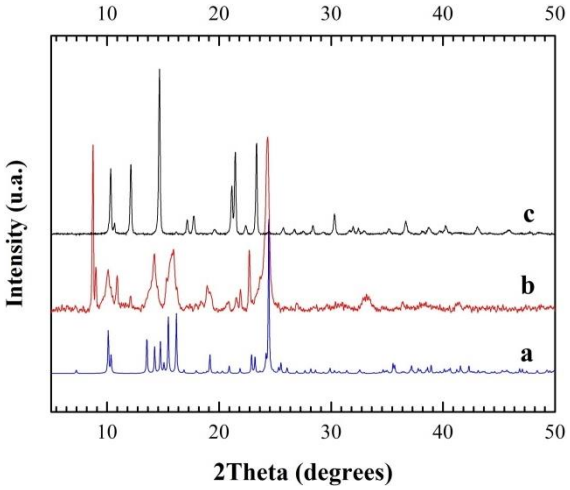


Figura 1. *Difractograma de Rayos-X de polvos de (a) $[Ni(cpdt)_2]$ calculado a partir del monocristal, (b) $[Ni(cpdt)_2]$ obtenido experimentalmente y (c) $[Ni(cpdt)_2bpy]$ experimental*

Los análisis de magnetización (Figura 2) resultaron de gran importancia por que confirman la formación del polímero de coordinación al observar los cambios importantes observados en la magnetización entre el complejo y el polímero.

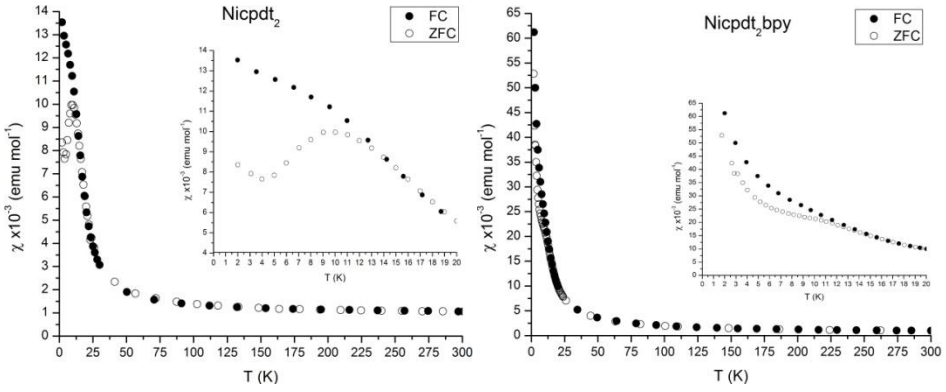


Figura 2*. A la izquierda curva de FC y ZFC para $[Ni(cpdt)_2]$ con inserto de la aplicación donde se ve la interacción de ambas curvas. A la derecha curva de FC y ZFC para $[Ni(cpdt)_2bpy]$ con inserto de la aplicación donde se ve la interacción de ambas curvas*

En el caso de complejo tanto en la curva FC y ZFC, a 300 K se observa un comportamiento paramagnético, que al disminuir la temperatura la susceptibilidad magnética permanece constante y alrededor de los 50 K empieza a aumentar significativamente la susceptibilidad magnética mostrando una tendencia ferromagnética a baja temperatura. Además la curva de FC y ZFC bifurcar (T_{IRR}) a una temperatura debajo de 14 K. La curva ZFC alcanza un máximo aproximadamente a 10 K (T_B). Esta temperatura de bloqueo se puede asocia a un comportamiento superparamagnético de nanopartículas (Fonseca, Goya and Jardim, 2002). Podemos ver en la Figura 3 a cada molécula del complejo como una pequeña caja nanométrica que no tiene comunicación directa con otras moléculas, presentando así un monodominio magnético.

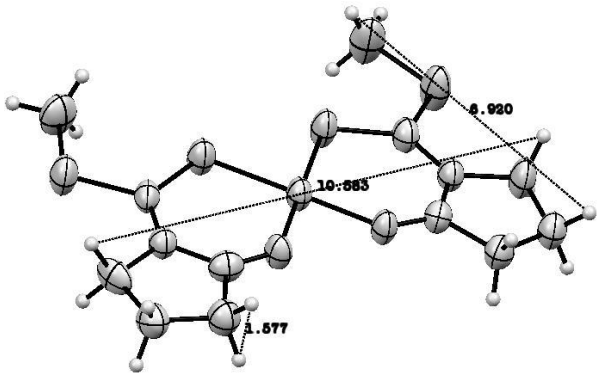


Figura 3. *Diagrama de ORTEP de la molécula de [Ni(cpdt)$_2$] donde se puede observar las distancias del complejo como nanopartícula*

La susceptibilidad magnética en el polímero es contante comportándose como paramagnéto al disminuir la temperatura desde 300 K hasta aproximadamente a 75 K. Al continuar el descenso de temperatura la susceptibilidad magnética comienza a aumentar hasta 25 K que se observa un aumento significativo en la susceptibilidad hasta 2 K donde se alcanza su máxima susceptibilidad magnética donde sigue un comportamiento ferromagnético. En ZFC el descenso en la susceptibilidad es constante con el aumento de la temperatura desde 2 K hasta 5 K, a partir de esta temperatura hay un cambio en la pendiente al aumentar la temperatura la susceptibilidad magnética parece ser constante. Al continuar aumentando la temperatura hasta aproximadamente a 12 K donde la curva de FC y ZFC se cruzan (T_{IRR}). En el polímero no es posible observar una temperatura de bloqueo.

Tanto para el complejo como para el polímero a 300K, los valores de susceptibilidad son muy similares, sin embargo, a temperaturas menores a 25 K la susceptibilidad magnética para el polímero es mayor que para el complejo.

El descenso de χ^{-1} ^{en} el Figura 4 de χ^{-1} vs T para [Ni(cpdt)$_2$] resulta ser muy precipitado hasta aproximadamente 75 K, mientras que para [Ni(cpdt)$_2$bpy] el descenso del χ^{-1} ^{con} respecto a la temperatura es constante, esta diferencia es posible atribuirse a la comunicación que existe en entre las moléculas de complejo unidas por la bpy que permite que los acoplamientos antiferromagnéticos sean progresivos y no repentinos como en el complejo.

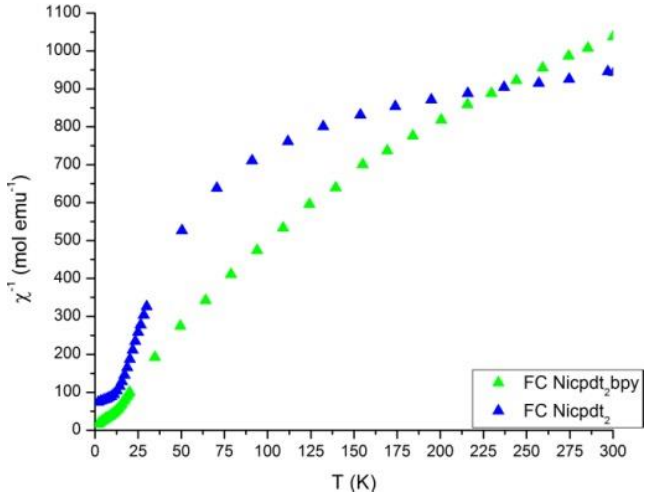


***Figura 4**. Curva de χ^{-1} para [Ni(cpdt)$_2$] y el polímero [Ni(cpdt)$_2$bpy]*

CONCLUSIONES

Se llego a la obtención del complejo de níquel [Ni(cpdt)$_2$] con una geometría plano cuadrado que con la posibilidad para una quinta y sexta posiciones de coordinación. El producto de la síntesis del polímero [Ni(cpdt)$_2$bpy] muestra propiedades fisicoquímicas y estructurales diferentes a las observadas en el complejo, esto a su vez se demuestra con los cambios en las propiedades magnéticas que dan pie a proponer la obtención de un polímero de coordinación con el complejo Ni(cpdt)$_2$ con la 4,4'-bipiridina fungiendo como puente entre los átomos de níquel. El comportamiento magnético del polímero es la evidencia más fuerte que se puede observar para confirmar la comunicación entre moléculas de complejo y por tanto la formación del polímero [Ni(cpdt)$_2$bpy].

Se encuentran en progreso la síntesis del complejo con el ligante CPTA y sus caracterizaciones adecuadas para la comparación con las propiedades que se encuentren el polímero de coordinación que se pueda a obtener a partir de este ligante y su complejo.

REFERENCIAS

Asadi, M., Mohammadi, K., Esmaielzadeh, S., Eternadi, B. and Kun-Fun, H. (2009) 'Some New Schiff Base Ligands Giving a NNOS Coordination Sphese and Their Nickel(II) Complexes: Synthesis, Characterization and Complex Formation.', Polyhedron, no. 28, pp. 1409-1418.

Barnikow, G. (1966) 'Isothiocyanate. VI. Thioamide aus Arylisothiocyanaten', J. Prakt. Chem., 259–264.

Chen, C.-T. and Suslick, K.S. (1993) 'One-Dimensional coordination polymers: Applications to material science', Coord. Chem. Re 1 293-322.

Dalai, S. (2011) 'Coordination Polymers', Journal of Physical Sciences, vol. 15, pp. 223-230.

Deng, J.-H., Zhong, D.-C., Wang, K.-J., Luo, X.-Z. and Lu, W.-C. (2013) 'Template and coordination interaction of 4,4'-bipyridine (Bipy) in nickel(II) complexes of 2-propyl-4,5-dicarboxylate-imidazole', Journal of Molecular Structu10 94-100.

Farrusseng, D., Aguado, S. and Pinel, C. (2009) 'Metal-organic frameworks: Opportunities for catalysis', Angew. Chem. Int. E48, no. 14, pp. 7502-1513.

Feng, Y., Xu, J., Liao, D. and Yan, S. (2008) 'Synthesis, crystal structure and magnetic properties of a dinuclear manganese(III) tetradentate Schiff-base complex', J. Coord. Chem., 61, 3568.

Fonseca, F.C., Goya, G.F. and Jardim, R.F. (2002) 'Superparamagnetism and magnetic properties of Ni nanoparticles embedded in SiO2', Physical Review B, 66, 104406.

Fromm, K.M., Sagué, J.L. and Mirolo, L. (2010) 'Coordination Polymer Networks: An Alternative to Classical Polymers?', Macromolecular Symposia, 291-292, 75-83.

Hansen, P.E., Duus, F., Bolving, S. and Jagodzinski, T.S. (1996) 'Intramolecular hydrogen bonging of the enol forms of β-ketoamides and β-ketothioamides. Deuterium isotope effects on 13C chemical shifts', Journal of Molecular Structure, 378, 45-59.

Hüinig, S., Hübner, K. and Benzing, E. (1962) 'Synhesen mit Enaminen, VII. Addition von Isocyanaten und Isothiocyanaten an Enamine', Chem. Ber, 95, 926-936.

James, S.L. (2003) 'Metal-organic framework', Chem. Soc. Rev., 32, 276-288.

Konstantinovic, S.S., Radovanovic, B.C., Cakic, Z. and Vasic, V. (2003) 'Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II), and Zn(II) complexes with 3-salicidenehydrazono-2-indolinone', J. Serb. Chem. Soc., 68, 641-647.

Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Lia, J.R., Makala, T.A., Young, M.D., Yuan, D., Zhao, D., Zhuang, W. and Zhou, H.C. (2009) 'Potential applications of metal-organic frameworks', Coord. Chem. Rev., 12, 3042-3066.

Latham, A.R., Hascall, V.C. and Gray, H.B. (1965) 'The Electronic Structure and Spectral Properties of The Square-Planar Dithiooxalate Complexes of Nickel(II), Palladium (II), Platinum(II), and Gold(III).', Inorg. Chem., 4, 788-792.

Lee, J., Farha, O.K., Roberts, J., Scheidt, K.A., Nguyen, S.T. and Hupp, J.T. (2009) 'Metal-organic Framework Materials as Catalysts', Chem. Soc. Rev., 38, 1450-1459.

Leong, W.L. and Vitta, J.J. (2011) 'One-Dimensional Coordination Polymers: Complexity and Diversity in Structures, Properties, And Applications', Chem. Rv., 111, 688-764.

Li, L., Becker, J.M., Allan, L.E.N., Clarkson, G.J., Turner, S.S. and Scott, P. (2011) 'Structural and Electronic Modulation of Magnetic Properties in a Family of Chiral Iron Coordination Polymers', Inorg. Chem., 50, 5925-5935.

Luo, F., Zou, J., Ning, Y. and Wang, Y. (2011) 'New topology observed in highly rare interlaced triple-stranded molecular braid', CrysEngComm, 13, 421.

Mancilla-Gonzalez, M.d.C. (2012) SÍNTESIS y CARACTERIZACIÓN del COMPLEJO [TRIS-(2-HIDROXI-1-CICLOPENTENDITIOCARBOXILATO de METILO-O, S) HIERRO (III)], Unica edition, Toluca: Universidad Autónoma del Estado de México.

Mason, W.R. and Gray, H.B. (1968) 'Electronic Structures of Square-Planar Complexes', J. Am. Chem. Soc., 90, 5721-5729.

Rosas-Reyes, R.D. (2013) Supraestructura 1D del complejo [bis-(3-hidroxi-3-fenil-2-propenditioato de metilo-O,S)níquel(II)] con puentes 4,4'- bipiridina, Unica edition, Toluca: Universias Autónoma del Estado de México.

Schoen, J. and Bogdanowicz-Szwed, K. (1968) 'O Reakcjach Enamin Cklopentylidenocyklopentanonu-2 Z Izotiocyjanianami Arylowymi. Aryloamidy Kwasow 2-Aryloamino-3-Cyklopentylidenocyklopenten O-(1)-Karbotionowych-1', j. Schoen; k. Bogdanowicz-szwed: "o reakcjach enamin cklopentylidenocyklopentanonu-2 z izotiocyjanianami arylowymi. aryloamidy kwasowRoczniki Chemii, 42, 1849-1858.

Soldatov, D.V., Henegouwen, A.T., Enright, G.D., Ratcliffe, C.I. and Ripmeester, J.A. (2001) 'Nickel(II) and Zinc(II) Dibenzoylmethanates: Molecular and Crystal Structure, Polymorphism, and Guest- or Temperature-Induced Oligomerization', Inorg. Chem., 40, 1626-1636.

Soldatov, D.V., Moudrakovski, I.L., Ratcliffe, C.I., Dutrisac, R. and Ripmeester, J.A. (2003) 'Sorption of Xenon, Methane, and Organic Solvents by a Flexible Microporous Polymer Catena-Bis(Dibenzoylmethanato)-(4,4'-bipyridyl)nickel(II)', Chem. Mater., 15, 4810-4818.

Sun, C.-Y. and Jin, L.-P. (2004) 'Three-dimensional porous frameworks constructed by transition metal ions and isoorotic acid', Polyhedron, 23, 2227.

Yoshida, J., Nishikiori, S. and Kuroda, R. (2007) 'Construction of Supramolecular Complexes by Use of Planar Bis(β-diketonato)cobalt(II) Complexes as Building Blocks', Chem. Lett, 36, 678.

Síntesis y caracterización de grafeno, por del método de Hummers y posterior reducción térmica con ácido ascórbico

Soto López Ismael, Jiménez Hernández Abraham, Meléndez Balbuena Lidia, Castro Lino Alejandra, López Olivares Guadalupe

Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Issolo2015@yahoo.com

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La síntesis de grafeno se lleva a cabo en dos etapas importantes: oxidación y reducción, mejor conocidos como Óxido de Grafeno (GO) y Grafeno reducido (rG), estos han ido tomando relevancia en la investigación. El óxido de grafeno se comporta como un buen aislante, además se le atribuyen propiedades antibacterianas. El método de Hummers (Hummers, W. S.; Offeman 1958) resulta ser el más eficiente para la oxidación del grafito. Después del proceso de oxidación, es la reducción del óxido de grafeno. Los métodos de reducción de GO puede clasificarse en dos grupos: métodos químicos y métodos térmicos, obteniéndose productos que se aproximan al grafeno en diferentes grados estructurales y en consecuencia en sus propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas; el rG presenta menor conductividad eléctrica que el grafeno, pero actualmente se están desarrollando prototipos innovadores junto con el grafeno, como fotodetectores, microprocesadores, pantallas planas flexibles para la telefonía móvil, ultracapacitadores, fotodetectores, baterías, reductoras de contaminantes y una amplia gama de aplicaciones (Ghosh, 2008).

Palabrass clave: grafeno, grafito, óxido, oxidación, exfoliación reducción.

ABSTRACT

Graphene synthesis is carried out in two major phases: oxidation and reduction, better known as graphene oxide (GO) and reduced graphene (rG) have become increasingly relevant in the investigation. Graphene oxide acts as a good insulator, besides antibacterial properties are attributed. Hummers (Hummers, W. S.; Offeman 1958 method turns out to be the most efficient for the oxidation of graphite. After the oxidation process, it is reduced graphene oxide. The GO reduction methods can be classified into two groups: chemical methods and thermal methods, yielding products that approach the graphene in different structural levels and consequently on their electrical, thermal and mechanical properties; The RG has lower electrical conductivity than the graphene, but currently are developing innovative prototypes with graphene, such as photodetectors, microprocessors, flexible mobile flat screens, ultracapacitors, photodetectors, batteries, reducing pollutant and a wide range of applications (Ghosh, 2008).

Key words: synthesis, graphene, graphite, oxidation, exfoliate, reduction.

INTRODUCCIÓN

Grafeno

El carbono es un sólido de color negro brillante y dependiendo de las condiciones se pueden encontrar en la naturaleza en distintas formas alotrópicas; fulereno, nanotubos de carbono, diamante, grafito y grafeno, este último está constituido por una monocapa de átomos de carbono, en forma hexagonal y empaquetados dando la apariencia de un panal de abejas.

Dicho arreglo hexagonal, le permite a cada átomo de carbono interactuar con una hibridación ⟦sp⟧^2 con tres átomos de carbono, generando un enlace π deslocalizando, donde el par electrónico confiere las propiedades extraordinarias al grafeno. La hibridación ⟦sp⟧^2 presente en los enlaces de carbono brinda la dureza y rigidez, confirmándonos que se trata de un nuevo material. Otras características son: flexibilidad, maleabilidad, ductibilidad, estas propiedades nos permiten deformarlo y tensarlo, sin que este pierda sus cualidades.

Todas estas propiedades hacen que el grafeno no solo sea el material más importante y prometedor de las últimas décadas, sino que también se hacen combinaciones con otros compuestos, teniendo un campo más amplio y diverso en cuanto a las aplicaciones.

Existen una variedad de métodos para la obtención de grafeno, pero algunos difieren en cuanto al rendimiento obtenido. Sin embargo en la actualidad el mejor método para la obtención de grafeno es a partir de la oxidación del grafito. En donde el grafito se trata con agentes altamente oxidantes como ácido sulfúrico (H_2SO_4) y permanganato de potasio ($KMnO_4$) para tratarlo posteriormente con agentes reductores (ácido ascórbico o ácido cítrico), para obtener el grafeno. El método utilizado para la obtención de grafeno depende de la cantidad que se desee obtener, el tipo de grafito, concentraciones de los reactivos y los costos que genera.

METODOLOGÍA

Síntesis de grafeno

Para la obtención de grafeno, se utilizó grafito comercial Faber-Castell, un grafito “suave” del número 8B.

Preparación del óxido de grafito (GO) por el método de Hummers.En un matraz redondo se disolvió 2.5g de grafito suave comercial en 34.5 mL de ácido sulfúrico al 10%. Se le adicionó 4.5 g de permanganato de potasio, al terminar de agregar se aumentó la temperatura a ±35°C bajo agitación constante a 1000 rpm durante 2 horas. Posteriormente se le agregó gota a gota 69 ml de agua destilada aumentando la temperatura a 84°C. Enseguida el calentamiento fue finalizado y se mantuvo en agitación durante 15 min. Se adicionaron 10 ml de una solución de H2O2 al 30%, se dejó en reposo durante 40 min. Se lavó y centrífugo a 1500 rpm por 3 min. La muestra obtenida (3.059 g) se volvió a tratar ahora con 69 mL de ácido sulfúrico concentrado, 9 g de permanganato de potasio, con agitación constante durante 2 horas.

Al terminar 138 mL de agua destilada fueron agregados y se dejó 15 min. En agitación. Pasando ese tiempo, 20 mL de H_2O_2 se agregaron a la muestra y se dejó reposar. Tras el reposo se realizó el lavado del sólido obtenido, mediante centrifugación con 1L de solución 1:10 de HCl en agua a 1500 rpm durante 5 min. El precipitado se secó a 60°C en estufa por 24 horas. Al producto seco obtenido, se le agregó 200 mL de agua destilada y fue sometido a tratamiento con baño ultrasónico a 250 MHz durante 1 hora 15 minutos. La reducción del óxido de grafeno obtenido se realizó por dos métodos:

Reducción de óxido de grafeno (rG) por reacción térmica

Se tomó una alícuota de 75 ml de la suspensión de óxido de grafeno, se colocó en un matraz y 11.77 g de ácido ascórbico fueron agregados. Posteriormente la reacción se mantuvo en un baño de aceite a 85°C con agitación constante por 1 hora. Terminada la reacción la solución se lavó con agua destilada, se centrifugó y se dejó secar en la estufa.

Reducción de óxido de grafeno (rG) por ultrasónico

El resto de suspensión de óxido de grafeno se centrifugó y seco, para posteriormente pesarlo. Se obtuvieron 1.22 g de óxido grafeno, se adicionó 1.23 g de ácido ascórbico y se disolvió en 410 ml de agua destilada. Posteriormente se metió a baño ultrasónico por 2 horas a 250 MHz. El producto se lavó y centrifugó.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización

Hasta ahora se ha hecho ésta pruebas de caracterización: Espectroscopía Visible-Ultrabioleta (Vis-UV)

Se utilizó UV-Vis como una prueba de caracterización del productos obtenido, con el fin de determinar si las suspensiones contenían los productos transitorios de GO y si había sido parcialmente reducido el rG conforme al tiempo de reacción. Cuanto mayor es el movimiento del espectro de adsorción hacia la región visible más reducido estará el GO.

La muestra de los espectros UV obtenidos mediante el método de reducción térmica a 95°C con ácido ascórbico se aprecia un desplazamiento mayor con respecto al método realizado por reducción por baño ultrasónico.

Por medio de las pruebas de Fisisorción de nitrógeno, Raman y Difracción de Rayos X (DrX) se logra la caracterización de los productos obtenidos, así como las determinaciones de las propiedades físico-químicas del compuesto resultante

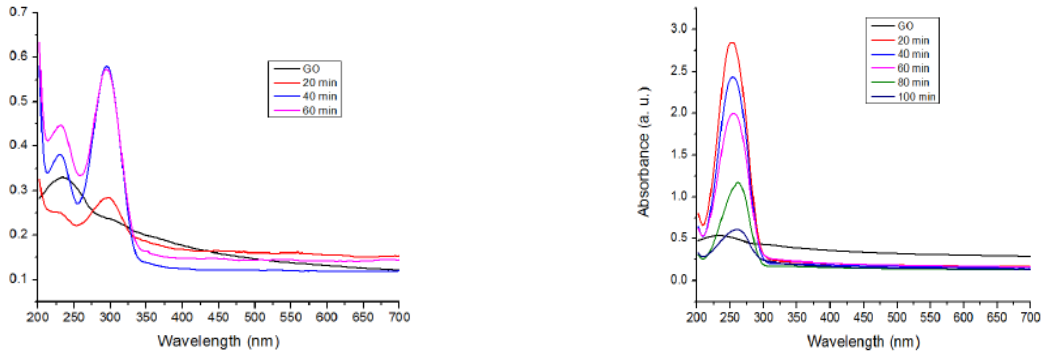


Figura 1. *Espectro de absorción UV-Vis que muestra el cambio de GO a rG con ácido ascórbico por: a) reducción térmica y b) reducción por baño ultrasónico*

CONCLUSIONES

Por medio del método de Hummers se logró obtener óxido de grafeno, comprobando los resultados obtenidos con la bibliografía y se logró por medio de análisis por UV-Vis la caracterización de grafeno obtenido por dos métodos: reducción térmica y reducción por baño ultrasónico, utilizando como agente reductor el ácido ascórbico.

REFERENCIAS

Bautista Flores C, Sato Berru R. Y., Mendoza López D., Observación de capas de grafeno mediante contraste óptico y dispersión Raman. Revista Mundo Nano. 2013, (pp 34-37).

Castro-Beltrán A., et. al. Obtención de grafeno mediante la reducción de óxido de grafito. Ingenierías 24, (pp34-42) (2011).

Cid H. E., Argüello L. A., Romano A., Flores C., Pérez M., Síntesis y caracterización de grafeno. Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM;). 2012, (pp.3-4).

Ferrari, A.C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. Phys. Rev. Lett. 97, 187401 (2006)

García Martínez V., Estudio de la estabilidad del óxido de grafeno con el tiempo, Universidad de Oviedo. (pp.10-21).

González, J., Guinea, F., Vozmediano, M.A.H. Unconventional quasiparticle lifetime in graphite. Phys. Rev. Lett. 77,

Ghosh S., et al. Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits. App. Phys. Lett., 92, 1 (2008).3589-3592 (1996).

Hill, E.W. Geim, A.K. Novoselov, K. Schedin, F. Blake, P. Graphene spin valve devices. IEEE Trans. Magn.42, 2694- 2696 (2006)

Hummers, W. S.; Offeman, R. E. "Preparation of Graphitic Oxide". Journal of the American Chemical Society 80 (6): 1339, (1958).

Katsnelson, M.I, Novoselov, K.S., Geim, A.K. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. Nat. Physics 2, 620-625 (2006).

Katsnelson, M.I. Zitterbewegung, chirality, and minimal conductivity in graphene. Eur. Phys. J. B 51, 157-160 (2006)

Land, T.A., Michely, T., Behm, R.J., Hemminger, J.C., Comsa, G. STM investigation of single layer graphite

Meyer, J.C. et al. The structure of suspended graphene sheets. Nature (in press, 2007)

Morozov, S.V. et al. Strong suppression of weak localization in graphene. Phys. Rev. Lett. 97, 016801 (2006).

McClure, J.W. Diamagnetism of graphite. Phys. Rev. 104, 666-671 (1956)structures produced on Pt(111) by hydrocarbon decomposition. Sur. Sci. 264, 261-270 (1992)

Mabery, Charles F. (1900). "Notes, On Carborundum". Journal of the American Chemical Society (Johnson Reprint Company Harvard University) XXII (Part II)(pp 706–707). (2007).

Novoselov, K. S. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. Nature 438, (pp197–200) (2005).).

Ostrovsky, P.M., Gornyi, I.V. & Mirlin, A.D. Electron transport in disordered graphene. Phys. Rev. B 74, 235443(2006).

Partoens, B. and Peeters, F.M. From graphene to graphite: Electronic structure around the K point. Phys. Rev. B 74,075404 (2006)

Stankovich, S. et al. Graphene-based composite materials. Nature 442, 282-286 (2006).

Wallace, P. R. The band theory of graphite. Phys. Rev. 71, 622-634 (1947).

QUÍMICA ORGÁNICA

Bis- y tris-smetilisotioureas derivadas del benzotiazol

Cruz Alejandro*[1], García Báez Venancio Efrén[1], Bautista Ramírez María Esther[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional UPIBI, Departamento de Ciencias Básicas

[2]Departamento de Ciencia y Tecnología Farmacéutica
Av. Acueducto s/n, Barrio la Laguna Ticomán, México, D. F, CP 07340.

*alecruz@ipn.mx

Fecha de aceptación: 29 de Julio de 2015 Fecha de aceptación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En esta investigación reportamos algunos avances sobre la síntesis de compuestos bis- y tris-isotioureas derivadas del benzotiazol. El procedimiento es por el uso de dos o tres equivalentes molares del intermediario ditiometilcarboimidatobenzotiazol por reacción con un equivalente molar de di- o tri-aminas aromáticas y alifáticas en reflujo de etanol. La reacción procede por ataque nucleofílico de las aminas sobre el grupo carboimidato, provocando el desplazamiento de moléculas de HSMe. Las isotioureas obtenidas aún contienen un grupo S-Me, lo que permite explorar una segunda sustitución con aminas alifáticas y anilina para conducir a las correspondientes bis- o tris-guanidinas. Las estructuras de los compuestos se asignaron por Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C. Se logró sintetizar un compuesto mixto que contiene el grupo isotiourea y guanidino, cuya estructura se determinó por difracción de rayos-X.

Palabras clave: 2-aminobenzotiazol, ditiometilcarboimidatobenzotiazol, isotiourea, bis-isotiourea, tris-isotiourea.

ABSTRACT

In this investigation, we report some advances on the synthesis of bis- and tris-benzothiazolisothioureas derived from 2-aminobenzothiazole, when two or three molar equivalents of dithiomethylcarboimidatebenzothiazole as intermediate with one molar equivalent of aliphatic and aromatic di- or three-amines in refluxing de ethanol. The reaction proceeds by nucleophylic attack of the amines on the carboimidate group to force the leave of a HSMe molecule. The SMe group of the obtained isothioureas can be leave with a second mol of amine to get the corresponding bis- or tris-guanidines. The structures of compounds were assigned by ^{1}H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance. One compound that contains guanidine and isothiourea groups was synthetized and its structure studied by X-ray diffraction analysis.

Key words: 2-aminobenzothiazole, dithiomethylcarboimidate, isothiourea, bis-isothiourea, tris-isothiourea.

INTRODUCCIÓN

La obtención de compuestos guanidina es muy importante en síntesis orgánica (Manimala y Anslyn, 2002; McManus *et al.*, 2003; Ishikawa, T.; Kumamoto, T. 2006), puesto que existen compuestos con actividad biológica y farmacéutica que contienen este grupo (Gilman *et al*, 1990). Por otro lado, estos compuestos se pueden usar como ligantes en la preparación de complejos metálicos (Barker y Kilner, 1994; Bailey y Pace, 2001; Edelmann, 2009).

Típicamente, la síntesis de estos compuestos involucra el tratamiento de una amina con especies amidina y carbodiimida.

Un método adecuado para obtener guanidinas es por condensación de una amina con una carbodiimida. En esta reacción para llevarse a cabo, se requiere de un catalizador. Se encontró que algunos complejos metálicos son eficientes catalizadores con una amplia gama de aminas primarias aromáticas y aminas secundarias alifáticas (Gilman *et al*, 1990; Montilla *et al*, 2004; Ong *et al*, 2006; Zhou et al y Li et al, 2007; Shen *et al*, 2006; Zhang *et al*, 2005, 2005, 2007; Alonso-Moreno *et al*, 2010; Li *et al*, 2010, 2009; Du *et al*, 2008; Shu *et al*, 2009; Shang *et al*, 2012). Sin embargo, se reportó que esta reacción con aminas secundarias alifáticas requirió de elevadas temperaturas de reacción y/o tiempos de reacción prolongados (Zhou et al y Li et al, 2007; Shen *et al*, 2006; Zhang *et al*, 2005, 2005, 2007; Alonso-Moreno *et al*, 2010; Li *et al*, 2010, 2009; Du *et al*, 2008; Shu *et al*, 2009; Shang *et al*, 2012). Recientemente, se ha encontrado que complejos heterobimetálicos, son altamente activos como precatalizadores para la adición de aminas a carbodiimidas (Shang *et al*, 2011). Inclusive, la doble adición de diaminas aromáticas a carbodiimidas produce las correspondientes bisguanidinas con rendimientos casi cuantitativos a 25°C, y la reacción con diaminas alifáticas procede a 40-60°C para dar las correspondientes bisguanidinas con excelentes rendimientos.

En este trabajo se reporta un método para la obtención de bis- y tris-guanidinas derivadas del benzotiazol por un método fácil y sin catalizadores.

METODOLOGÍA

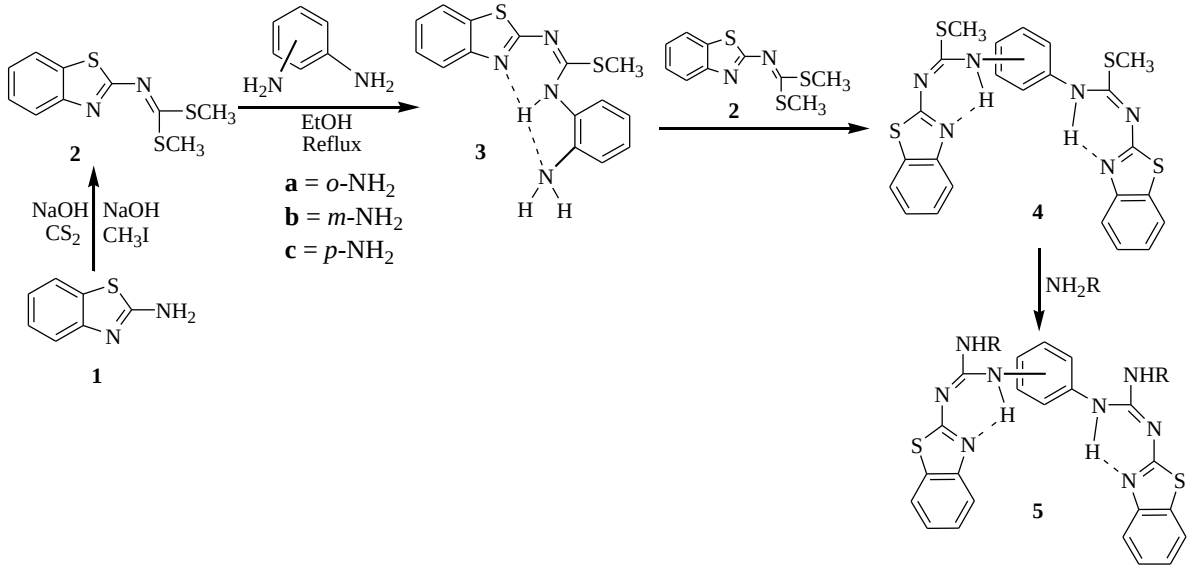
Se utiliza como intermediario el ditiometilcarboimidatobenzotiazol **2**, el cual se obtiene por reacción del 2-aminobenzotiazol **1** con NaOH, CS_2 y CH_3I, esquema 1 (Merchan *et al*, 1982, 1985, 1987). Se sabe que la reactividad del compuesto **2** se debe a la facilidad con que se desplazan 2 moléculas de HSMe como grupo saliente por el uso de aminas alifáticas y aromáticas para obtener Smetilisotioureas y posteriormente guanidinas (Cruz *et al*, 2001, 2008, 2012). Con base en esto, propusimos sintetizar bis- y tris-SMetilisotioureas y sus correspondientes bis- y tris-guanidinas por reacción de dos equivalentes molares del compuesto **2** con un equivalente molar de bis- y tris-aminas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de dos equivalentes molares del compuesto **2** con los isómeros *o*-, *m*- y *p*-fenilendiaminas en reflujo de etanol por 24 horas arrojaron los siguientes resultados: la reacción con la *orto*-fenilendiamina produce la isotiourea **3a** en mezcla con un equivalente del compuesto **2** sin reaccionar. El espectro de RMN de ^1H del compuesto **3a** presenta una señal NH ancha en 11.9 ppm en $CDCl_3$. El desplazamiento de esta señal a alta frecuencia, es indicativo de la formación de un puente de hidrógeno intramolecular entre el protón NH de la *o*-fenilendiamina y el átomo de nitrógeno del benzotiazol, se propone que este protón también participa en una interacción por puente de hidrógeno con el par de electrones del nitrógeno del segundo grupo amino, como se indica en el esquema 1, esta condición hace que el intermediario **3a** sea suficientemente estable para ser aislado. La señal para el SCH_3 está como un singulete en 2.46 ppm, cuya integración es 3:8 en relación con los átomos de hidrógeno de

los anillos aromáticos. En el espectro de RMN ^{13}C presenta 15 señales, lo que está de acuerdo con la estructura propuesta. Un criterio que explica por qué la reacción del segundo equivalente del compuesto **2** falla en el caso de la *o*-fenilendiamina, se debe al efecto estérico en la posición *orto* del segundo grupo NH_2 y la fuerte interacción por puente de hidrógeno con el par de electrones libres del nitrógeno de la *o*-anilina, los que son impedimentos para la segunda sustitución del grupo SMe, lo que impide la formación de la correspondiente bis-isotiourea **4a**.

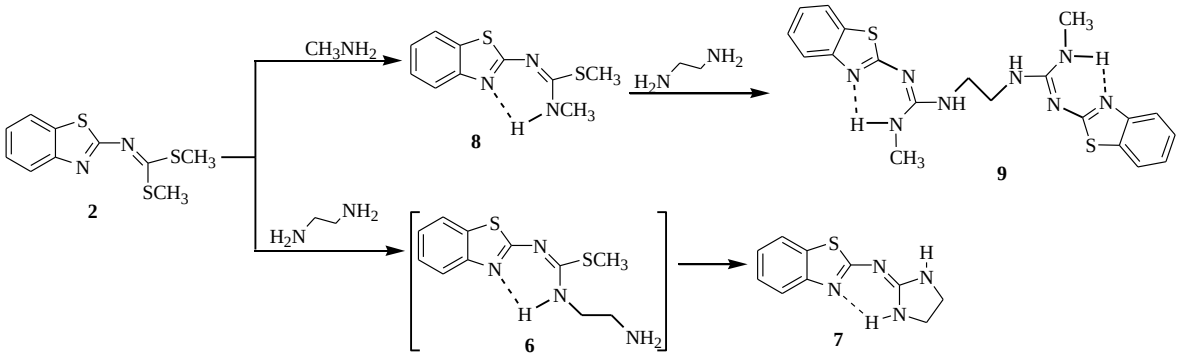
Las reacciones con *meta*- y *para*-fenilendiaminas, produjeron las bis-isotioureas **4b** y **4c** respectivamente, esquema 1. En RMN de ^{13}C se observaron 13 y 11 señales para los compuestos **4b** y **4c**, respectivamente. Las bis-isotioureas **4b**,**c** contienen un grupo SMe, el cual puede ser sustituido por aminas alifáticas para obtener las bis-guanidinas, reacciones que están en estudio.



***Esquema 1**.- Bis-isotioureas **4 y 5** por reacción de **2** con m- y p-fenilendiaminas.*

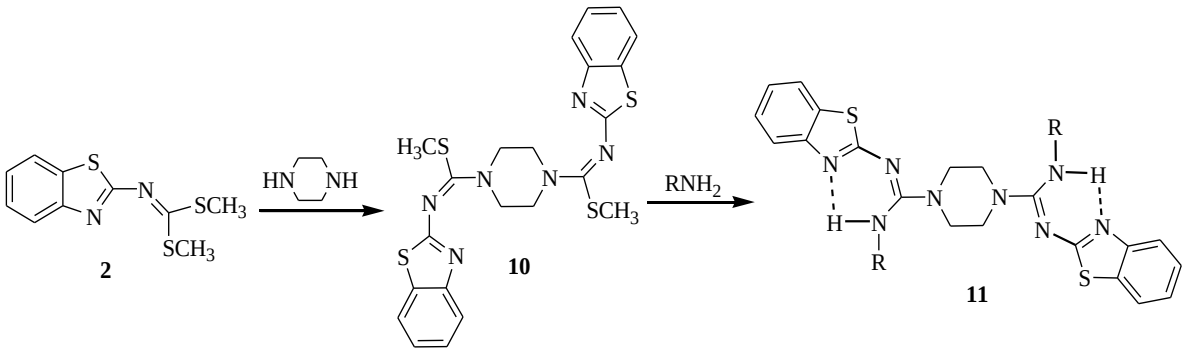
Por otro lado, con el propósito de obtener bis-isotioureas derivadas de la etilendiamina y piperazina, llevamos a cabo la misma reacción con el ditiometilcarboimidato **2** y la correspondiente diamina en una relación molar 2:1, esquema 2.

En la reacción con etilendiamina, los compuestos observados en RMN de ^{1}H y ^{13}C correspondieron al 2-imidazolidinenobenzotiazol **7** en mezcla con un equivalente de **2** sin reaccionar. Los dos nitrógenos de la etilendiamina son fuertemente básicos que cuando se forma in situ la isotiourea **6**, el segundo grupo amina reacciona de inmediato para sustituir el segundo grupo SMe, esto impide que se forme la bis-isotiourea. El espectro de RMN de ^{1}H del compuesto **7** presenta una señal ancha en 7.9 ppm (2H) y un singulete en 3.54 ppm (4H), 42.4 ppm (^{13}C). una estrategia para la síntesis de la etilén bisguanidina **9**, fue obtener primero la Smetilisotiourea **8** derivada de la metilamina y la subsecuente reacción de esta con la etilendiamina, sin embargo esta última reacción no condujo a la bisguanidina **9**, en su lugar, se obtiene el compuesto **7**.



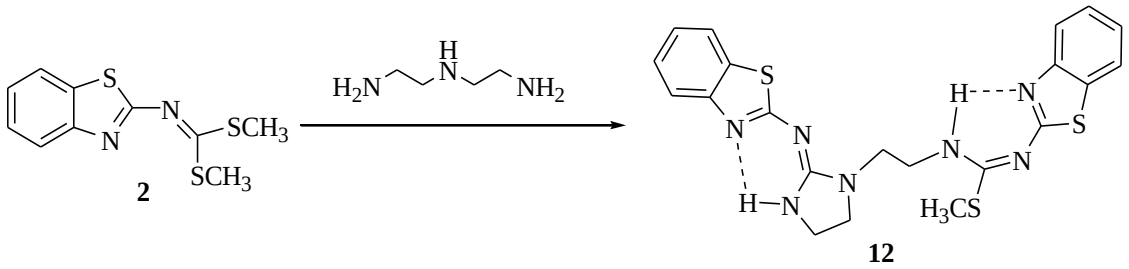
Esquema 2*.Reacciones del ditiometilcarboimidatobenzotiazol* ***2*** *con etilendiamina.*

En la reacción con la piperazina, esquema 3, los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C del compuesto **10** presentan en la zona alifática, dos señales en 3.94 (8H), 2.26 (6H) y 47.65, 16.68 ppm, respectivamente, lo que está de acuerdo con la simetría del compuesto **10**. El compuesto **10** se hizo reaccionar con dos equivalentes de metilamina para obtener la bis-guanidina **11** correspondiente. Los espectros de RMN de ^{1}H y ^{13}C del compuesto **11**, presentan en la zona alifática, dos señales en 3.94 (47.65) y 2.26 (16.68) ppm, respectivamente, la integración de las señales de los átomos de hidrógeno es 8:6. En la zona aromática, se presentan las respectivas dos señales dobles y dos señales triples, lo que está de acuerdo con la estructura simétrica del compuesto **11**.



Esquema 3*. bis-isotiourea* ***7*** *y bis-guanidina* ***8*** *obtenidas por reacción del ditiometilcarboimidatobenzotiazol* ***2*** ***con*** *piperazina, respectivamente.*

La misma reacción se llevó a cabo con un equivalente de dietilentriamina y dos equivalentes del compuesto **2**, lo que condujo a un compuesto mixto **12**, el cual contiene un grupo guanidina y un grupo isotiourea, esquema 4. En RMN de ^{1}H se observan dos señales NH, en 10.92 y 8.86 ppm, que corresponden a los hidrógenos puenteados con los átomos de nitrógeno de los anillos de benzotiazol, respectivamente. En la zona alifática se observan un singulete en 2.54 ppm para grupo SMe y señales en 3.6-3.7 ppm que corresponden a los grupos metileno.



***Esquema 4**. Reacción de **2** con dietilentriamina para obtener un compuesto bifuncional **12**.*

El compuesto **12** se recristalizó de una solución de etanol y su estructura se estudió por difracción de rayos-X, figura 1. Las interacciones de los grupos NH con los átomos de nitrógeno de los anillos benzotiazol, hacen que los sistemas guanidina e isotiourea, estén en el plano de los respectivos anillos de benzotiazol, unidos por los carbonos de los grupos metileno.

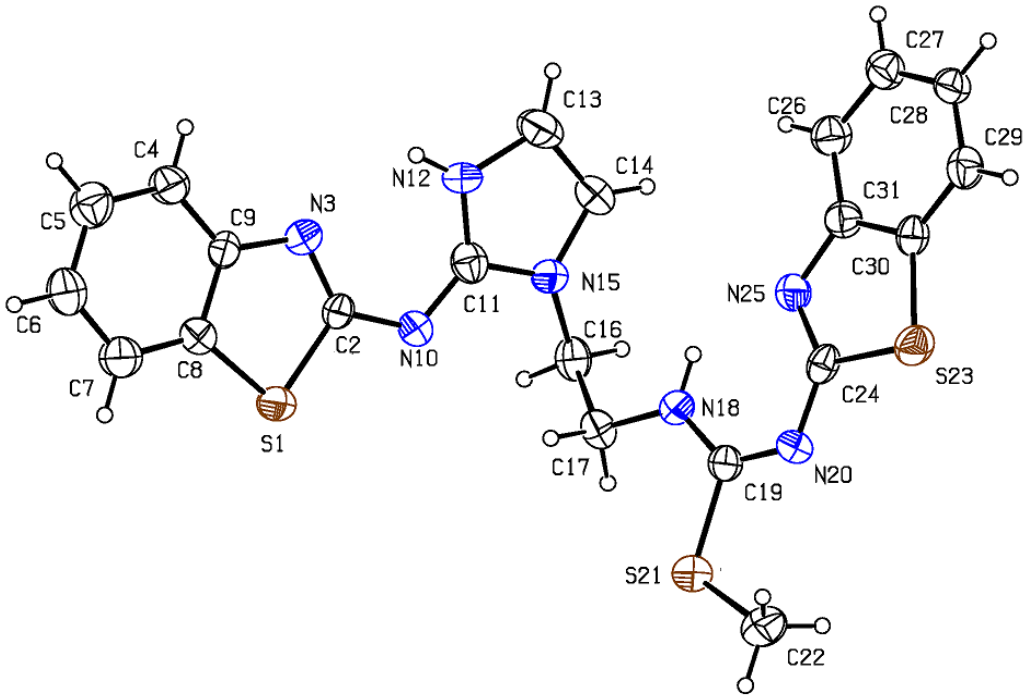


***Figura 1**. Estructura de difracción de rayos-X del compuesto **12**.*

Tablas de distancias y ángulos de enlace del compuesto **12**.

Distancias de enlace (Angstrom).

S(1)-C(2) 1.772(9) S(1)-C(8) 1.715(10) S(21)-C(19) 1.781(10) S(21)-C(22) 1.784(11)
S(23)-C(24) 1.757(8) S(23)-C(30) 1.741(8) N(3)-C(2) 1.303(11) N(3)-C(9) 1.356(12)
N(10)-C(2) 1.348(12) N(10)-C(11) 1.330(12) N(12)-C(11) 1.343(12) N(12)-C(13) 1.454(14)
N(15)-C(11) 1.354(12) N(15)-C(14) 1.448(12) N(15)-C(16) 1.465(12) N(18)-C(17) 1.453(11)
N(18)-C(19) 1.331(12) N(20)-C(19) 1.315(11) N(20)-C(24) 1.354(10) N(25)-C(24) 1.333(11)
N(25)-C(31) 1.400(11)

Ángulos de enlace (Grados)

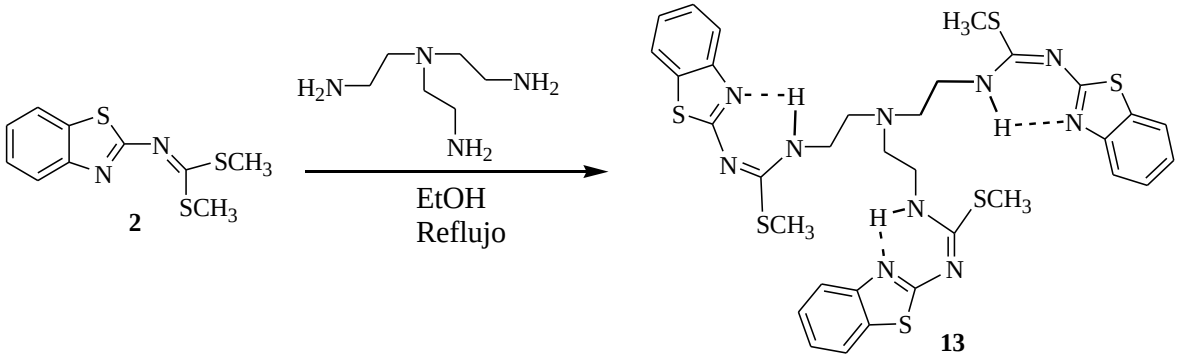
C(2)-S(1)-C(8) 88.7(4) C(19)-S(21)-C(22) 102.6(5) C(24)-S(23)-C(30) 90.7(4)
C(2)-N(3)-C(9) 110.2(7) C(2)-N(10)-C(11) 117.7(8) C(11)-N(12)-C(13) 113.0(8)

C(11)-N(15)-C(14) 110.9(8) C(11)-N(15)-C(16) 121.8(7) C(14)-N(15)-C(16) 124.7(8)
C(17)-N(18)-C(19) 125.6(7) C(19)-N(20)-C(24) 118.5(8) C(24)-N(25)-C(31) 112.5(7)
S(1)-C(2)-N(3) 115.2(7) S(1)-C(2)-N(10) 114.8(6) N(3)-C(2)-N(10) 130.0(8)

Ángulos de torsión (Deg.)
S(1)-C(2)-N(10)-C(11) -172.3(7) N(3)-C(2)-N(10)-C(11) 5.6(14) N(12)-C(11)-N(10)-C(2) 1.1(15)
N(15)-C(11)-N(10)-C(2) 176.8(8) N(10)-C(11)-N(15)-C(16) 14.2(13) N(12)-C(13)-C(14)-N(15) -9.0(10)
N(15)-C(16)-C(17)-N(18) -64.2(10) S(21)-C(19)-N(18)-C(17) 4.3(12 S(21)-C(19)-N(20)-C(24) 177.8(7)
N(18)-C(19)-N(20)-C(24) -0.8(15) S(23)-C(24)-N(20)-C(19) 178.5(7) N(25)-C(24)-N(20)-C(19) -1.8(14)
N(12)-C(11)-N(15)-C(14) -6.3(10) N(15)-C(11)-N(12)-C(13) 0.0(11)

Nr Typ Res Donador --- H....Aceptor [ARU] D - H H...A D...A D - H...A
---
1 Intra 1 N(12) --H(12) ..N(3) [ ] 0.86 2.20 2.733(11) 120
2 Intra 1 N(18) --H(18) ..N(25) [ ] 0.86 2.03 2.681(10) 132
3 Intra 1 C(17) --H(17A) ..S(21) [ ] 0.97 2.62 2.959(10) 101

La reacción de tres equivalentes molares del compuesto **2** con la tris-etilentetraamina condujo a la tris-isotiourea **13**, esquema 5.



Esquema 5**. Reacción del ditiometilcarboimidatobenzotiazol **2** con tris-etilenteraamina para obtener la tris-isotiourea **13

CONCLUSIONES

Las reacciones de dos equivalentes de dimetilcarboimidatobenzotiazol **2** con un equivalente de las anilinas *m- y p*-substituidas en reflujo de etanol, permitieron aislar las bis-isotioureas correspondientes. Las bis-isotioureas reaccionan con dos equivalentes de metilamina y conducen a las correspondientes bis-guanidinas. En las mismas condiciones, la dietilentriamina y tris-etilentetraamina reacciona con dos equivalentes del compuesto **2** para conducir a un al compuesto **12** que contiene un grupo guanidina y un grupo isotiourea y la tris-isotiourea **13**, respectivamente.

REFERENCIAS

Alonso-Moreno, C.; Carrillo-Hermosilla, F.; Garc_es, A.; Otero, A.; López-Solera, I.; Rodríguez, A. M.; Antiñolo, A. (2010) Organometallics, 29, 2789.

Bailey, P. J.; Pace, S. (2001) Coord. Chem. Rev., 214, 91.

Barker, J.; Kilner, M. (1994) Coord. Chem. Rev., 133, 219.

Cruz, A.; Gayosso, M.; Contreras, R. (2001). Syntheses of optically active 2-(2-benzothiazoly-limino)- heterazolidines. Heteroat. Chem., 12, 586–593.

Cruz, A.; Padilla-Martínez, I.I.; García-Báez, E.V.; Juárez-Juárez, M. (2008). S-Methyl-(-N-aryl and -N-alkyl)isothioureas derived from 2-aminobenzothiazole. ARKIVOC, v, 200–209.

Cruz, A.; Padilla-Martínez, I.I.; García-Báez, E.V. (2012). a synthetic method to access symmetric and non-symmetric 2-(N,N'-disubstituted)guanidinebenzothiazoles. Molecules, 17, 10178–10191.

Du, Z.; Li, W.; Zhu, X.; Xu, F.; Shen, Q. (2008), J. Org. Chem., 73, 8966.

Edelmann, F. T. (2009) Chem. Soc. Rev., 38, 2253.

Garín, J.; Meléndez, E.; Merchan, F.L.; Ortíz, D.; Tejero, T. (1985). Facile synthesis of 8-aryl-aminoand 8-hetarylaminopurines and their 1- and 3-deaza analogs. Synthesis, doi:10.1055/s-1985-35505

Gilman, A. G., Goodman, L. S., Rall, T.W. (1990). The Pharmacological Basis of Therapeutics, 7th ed, Murad, F., Eds.; Pergamon: New York, NY, p 899.

Ishikawa, T.; Kumamoto, T. (2006) Guanidines in Organic Synthesis, Synthesis 5, 737-792.

Li, D.; Guang, J.; Zhang, W.-X.; Wang, Y.; Xi, Z. (2010), Org. Biomol. Chem., 8, 1816.

Li, Q. H.; Wang, S.; Zhou, S.; Yang, G.; Zhu, X.; Liu, Y. (2007), J. Org. Chem., 72, 6763.

Manimala, J. C.; Anslyn, E. V. (2002) Solid-Phase Synthesis of Guanidinium Derivatives from Thiourea and isothiourea functionalities Eur. J. Org. Chem. 23, 3909-3922.

McManus, J. C.; Genski, T.; Carey, J. S.; Taylor, R. J. K. (2003) Enantiopure Guanidine Bases For Enantioselective Enone Epoxidations: 1, Acyclic Guanidines, Synlett, 369.

Merchán, F.; Garín, J.; Meléndez, E.; Tejero, T. (1982). 2-(2-Benzimidazolylamino)-benzothiazoles and 2-(2-Imidazolidinylidenamino)-benzothiazoles. Synthesis, doi:10.1055/s-1982-30068.

Merchan, F.L.; Garín, J.; Meléndez, E.; Tejero, T. (1987). a facile synthesis of 2-(2-benzothiazolyl-amino)-1,3-heterazoles. Synthesis, doi:10.1055/s-1987-27946.

Montilla, F.; Pastor, A.; Galindo, A. (2004), J. Organomet. Chem., 689, 993

Ong, T. G.; O'Brien, J. S.; Korobkov, I. (2006) Richeson, D. S. Organometallics, 25, 4728.

Shen, H.; Chan, H. S.; Xie, Z. (2006), W. Organometallics, 25, 5515.

Tin, M. K. T.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. Inorg. Chem. 1998, 37, 6728.

Tin, M. K. T.; Thirupathi, N.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. Dalton Trans. 1999, 17, 2947.

Zhang, W. X.; Nishiura, M.; Hou, Z. (2005), J. Am. Chem. Soc., 127, 16788.

Zhang, W. X.; Nishiura, M.; Hou, Z. Synlett (2006), 1213.

Zhang, W. X.; Nishiura, M.; Hou, Z. Chem.-Eur. J. (2007), 13, 4037.

Zhang, W. X.; Li, D.; Wang, Z.; Xi, Z. Organometallics (2009), 28, 882.

Zhang, X.; Wang , Ch.; Cunwei Qian, C.; Fubin Han, F.; Xu, F.; Shen, Q. (2011). Heterobimetallic dianionic guanidinate complexes of lanthanide and lithium: highly efficient precatalysts for catalytic addition of amines to carbodiimides to synthesize guanidines, Tetrahedron, 67, 8790-8799.

Zhou, S. L.; Wang, S.; Yang, G.; Li, Q.; Zhang, L.; Yao, Z.; Zhou, Z.; Song, H. (2007), Organometallics, 26, 3755.

Zhu, X.; Du, Z.; Xu, F.; Shen, Q. (2009), J. Org. Chem., 74, 6347.

Síntesis y actividad antibacteriana de benzazolilisotiourea carboxilatos de sodio derivados de aminoácidos

Cruz Alejandro[1]*, Guerrero Muñoz Gerardo[1], Ariza Ortega Teresita de Jesús[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional-UPIBI, Departamento de Ciencias Básicas,
Av. Acueducto s/n Barrio la Laguna Ticomán, México, D.F. CP 07340.

[2]Universidad Politécnica de Huatusco
Avenida 1, # 728, Huatusco Veracruz, México, CP 94100.

*alcralmx@hotmail.com

Fecha de aceptación: 30 de Julio de 2015 Fecha de aceptación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En esta investigación reportamos la síntesis de una serie de benzazolilisotioureacarboxilatos de sodio derivados de aminoácidos y el estudio de su actividad como antimicrobianos. El procedimiento de síntesis es por el uso de un equivalente molar del correspondiente intermediario ditiometilcarboimidatobenzazol **2** por reacción con un equivalente molar del correspondiente aminocarboxilato de sodio derivados de aminoácidos quirales en agitación por 48 horas a temperatura ambiente. La reacción procede por ataque nucleofílico del grupo amina del aminocarboxilato sobre el grupo carboimidato, provocando el desplazamiento de una molécula de HSMe. Las estructuras de las isotioureas carboxilatos **3** obtenidas se asignaron por Resonancia Magnética Nuclear de ^{1}H y ^{13}C. De los experimentos como antimicrobianos, se observa que las isotioureacarboxilatos de sodio en general de ambos benzazoles tienen actividad antimicrobiana contra ambas cepas fitopatógenas *Pectobacterium carotovorum* y *Erwinia amylovora* (Gram negativo).

Palabras clave: 2-aminobenzazoles; ditiiometilcarboimidatobenzazoles; benzazolil-Smetil-isotiourea carboxilatos, actividad antimicrobiana.

ABSTRACT

In this investigation, we report the synthesis of sodium salts of benzothiazolisothiourea carboxilates **3** derived from 2-aminobenzazoles **1** and its antimicrobial biological activity. The procedure we follow was by the use of one molar equivalent of the corresponding dithiomethylcarboimidatebenzazoles **2** as intermediate, which reacts with one molar equivalent of the corresponding sodium salt of the aminocarboxilate in stirring ethanol 48 hours at room temperature. The reaction proceeds by nucleophylic attack of the amines on the carboimidate group to force the leave of HSMe molecule. The structures of isothioureacarboxilates **3** were assigned by ^{1}H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance. The results of biological activity analysis, in general, it was observed the isothioureacarboxilates **3** derived from both benzazoles shows antimicrobial activity to both fitopatogens bacterias *Pectobacterium carotovorum* and *Erwinia amylovora* (Gram negativos).

Key words: 2-aminobenzazoles; dithiomethylcarboimidatebenzazoles; benzazolyl-Smethyl-isothiourea carboxylates, antimicrobial activity.

INTRODUCCIÓN

Desde la década de los 60 se sabe que compuestos derivados de benzazoles, poseen actividad farmacológica como anti-virales (Akihama *et al*, 1968), anti-bacterianos (Russo y Santagati, 1976), anti-microbianos (Hutchinson *et al*, 2001; Bhusari *et al*, 2001; Gopkumar et al, 2001; Ojha *et al*, 2002), fungicidas (Singh y Seghal, **1988**), anti-alérgicos (Musser, *et al*, 1984), anti-diabéticos (Pattan *et al*, 2005), anti-tumorales (Yoshida M *et al*, 2005), anti-inflamatorios (Paramashivappa *et al*, 2003) y anti-helminticos (Ghoneim, 1988 y Nargund, 1999).

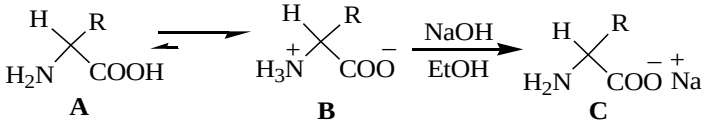
Desde esa fecha y hasta nuestros días se ha tenido un interés continuo en esta clase de compuestos y se han hecho muchos esfuerzos para sintetizar varios compuestos heterocíclicos derivados de benzazoles. Algunos compuestos de este tipo presentaron poseer actividades como anti-convulsivos (Amit, *et al*, 2000; Siddiqui y Alam *et al*, 1999) y anti-oxidantes (Valko et al, 2006; Venkat Ratnam et al, 2006; Süzen, 2007).

En vista de la importancia de los compuestos derivados de benzazoles, en este trabajo se reporta un método para sintetizar benzazolilisotioureas derivadas de aminoácidos a partir del 2-aminobenzotiazol **1a** y 2-aminobenzimidazol **1b** como materiales de partida, esquema 2.

METODOLOGÍA y RESULTADOS de la SÍNTESIS

Se utilizan como intermediarios los ditiometilcarboimidatobenzazoles **2**, los cuales se obtienen por reacción del correspondiente 2-aminobenzazol **1** con NaOH, CS_2 y CH_3I, esquema 1 (Merchant *et al*, 1982). Se sabe que la reactividad de los compuestos **2** se deben a la facilidad con que se desplazan 2 moléculas de HSMe por el uso de aminas alifáticas y aromáticas para obtener Smetilisotioureas y guanidinas (Merchant *et al*, 1982, 1985, 1987; Cruz *et al*, 2004, 2007).

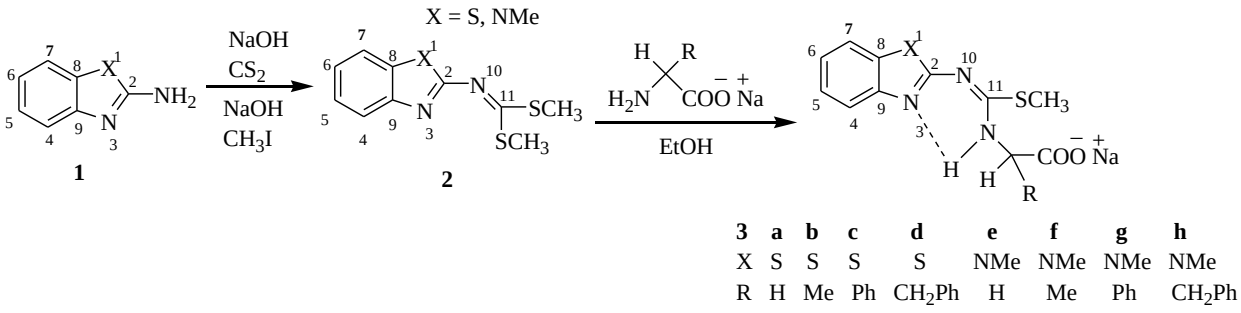
En este caso, se utilizaron cuatro aminoácidos R = H (glicina)(**a**), Me (alanina)(**b**), Ph (fenilglicina)(**c**), CH_2Ph (fenilalanina)(**d**), los cuales existen en su forma natural como zwiterión **B**, esquema 1. Para que estos aminoácidos actúen como aminas, se transformaron a su forma de aminocarboxilatos de sodio **C** por reacción de **B** con un equivalente de hidróxido de sodio en agitación de etanol por 2 horas a temperatura ambiente.



Esquema 1.- Transformación de los aminoácidos a aminocarboxilatos de sodio

En el mismo sistema que contiene al aminocarboxilato **C**, se adiciona un equivalente del correspondiente ditiometilcarboimidatobenzazol **2** y se agita durante 48 horas a temperatura ambiente. En estas condiciones, la reacción procede con la precipitación de los respectivos carboxilatos de sodio de las benzotiazolilS-metilisotioureas **3**, los cuales se filtran y se lavan con acetona.

Las S-metilisotioureacarboxilatos **3a-d** presentan un singulete del grupo SCH_3 en 2.32-2.44 ppm en una relación 3:4 con respecto de los hidrógenos aromáticos (tabla 1), además un singulete ancho en 10.65-11.44 ppm característico del átomo hidrógeno NH del aminoácido, que forma una interacción por puente de hidrógeno con el átomo de nitrógeno del benzazol, esquema 2. En los espectros de RMN de ^{13}C de los S-metilisotioureacarboxilatos **3e-h** derivados del benzimidazol se observa que los desplazamientos químicos de estos compuestos no tienen un cambio significativo con respecto de los S-metilisotioureacarboxilatos **3a-d** derivados del benzotiazol, con excepción del grupo NCH_3 que se encuentra en 3.75-3.83 ppm (RMN ^1H, tabla 3) y 45-53 ppm (RMN ^{13}C, tabla 4). La señal de los carbonos carbonílicos se presentan en aproximadamente 169-171 ppm.



*Esquema 2. Síntesis de S-metilisotioureacarboxilatos **3a-d** derivados del benzotiazol y **3e-f** derivados del benzimidazol*

Tabla 1**. RMN de ^{1}H de los compuestos **3a-d

Comp.	H4	H5	H6	H7	NH	SCH_3	H14a	R14a
3a	7.79	7.33	7.18	7.58	10.65	2.44	3.63	3.63
3b	7.75	7.31	7.18	7.63	11.00	2.42	3.92	1.38
3c	7.80	7.32	7.18	7.64	11.44	2.32	4.80	7.2-7.3
3d	7.76	7.32	7.18	7.54	10.74	2.36	4.12	3.1, 7.2

Tabla 2**. RMN de ^{13}C de los compuestos **3a-d

Comp.	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C11	SCH_3	NC	C=O	R
3a	163.6	126.1	123.4	121.6	120.4	131.9	151.8	171.3	14.1	48.1	169.4	-
3b	163.2	126.1	123.5	121.5	120.6	131.8	151.7	174.1	13.9	54.9	171.3	20.5
3c	163.6	126.1	123.5	121.7	120.6	131.9	151.9	171.3	14.1	63.9	169.8	139.7
3d	164.4	126.1	123.5	121.6	120.4	131.6	151.6	172.5	14.0	61.2	171.3	56.5

Tabla 3**. RMN de ^{1}H de los compuestos **3e-h

Comp.	H4	H5	H6	H7	NH	SCH_3	H14a	R14a	NCH_3
3e	7.72	7.34	7.21	7.69		2.55	4.23	4.23	3.83
3f	7.72	7.37	7.25	7.69	11.20	2.54	4.49	1.61	3.81
3g	7.80	7.40	7.24	7.72	12.05	2.50	5.47	7.2-7.3	3.79
3h	7.70	7.37	7.20	7.66	11.22	2.36	4.70	3.3, 7.2	3.75

Tabla 4**. RMN de ^{13}C de los compuestos **3e-h

Comp.	C2	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C11	SCH_3	NC	C=O	R	NCH
3e	164.8	125.6	123.3	121.0	120.6	132.2	151.0	171.7	14.1	52.7	169.1	-	45.0
3f	164.0	125.6	123.3	121.0	120.7	132.1	151.0	171.7	14.0	52.8	172.3	19.3	52.3
3g	164.0	125.7	123.4	121.0	120.8	132.1	151.0	171.6	14.2	60.6	170.2	136.1	53.0
3h	164.2	125.6	123.3	121.0	120.6	132.2	151.0	171.5	14.2	58.2	171.1	39.1	52.6

Metodología de la actividad antimicrobiana

El efecto antibacterial fue determinado por la técnica de Kirby-Bauer (Koneman *et al*, 2004). Las bacterias fitopatógenas (*Erwinia amylovora* y *Pectobacterium carotovorum*) se reactivaron en agar Müller Hinton (AMH) y después en solución salina (0.9%) a una concentración de $1.5x10^8$ UFC por comparación óptica con tubo a 0.5 de la escala nefelométrica de Mc Farland (Koneman *et al* 2004). Se tomó una muestra de cada bacteria con un hisopo estéril y se sembró en cajas Petri con AMH de manera uniforme. Se colocaron sensidiscos, previamente impregnados con las correspondientes isotioureacarboxilatos **3** a una concentración de 8 mg/mL. Se colocaron sensidiscos con cloranfenicol a 30 µg como controles positivos y agua como control negativo. Después de 24h de incubación a 28ºC ±2ºC, se midieron los halos de inhibición.

Resultados de la actividad antimicrobiana

***Tabla 5**: Halos de inhibición de isotioureacarboxilatobenzazoles (8 mg/mL) contra Pectobacterium carotovorum (Gram negativo (-)).*

Compuesto	Halo de inhibición (mm)	Compuesto	Halo de inhibición (mm)	Cloranfenicol
3-a	14.56 ± 1.48	**3-e**	17.46 ± 0.04	32.6 ± 0.05
3-b	11.76 ± 0.95	**3-f**	11.53 ± 0.11	32.6 ± 0.05
3-c	13.96 ± 0.82	**3-g**	12.76 ± 2.75	32.6 ± 0.05
3-d	NI	**3-h**	20.43 ± 1.24	32.6 ± 0.05

Nota: los halos de inhibición son el promedio de tres repeticiones ± el error de la media (ESM), NI: No tiene efecto inhibitorio.

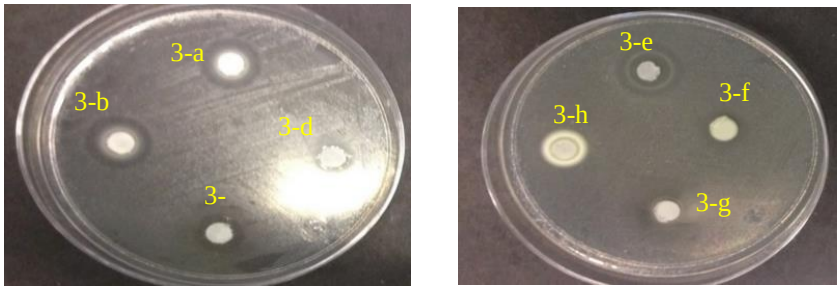


***Figura 1**: Actividad antimicrobiana de isotioureacarboxilatos de benzazoles sobre P. caratov orum E. amylovora.*

***Tabla 6**: Halos de inhibición de isotioureacarboxilatobenzazoles (8 mg/mL) contra Erwinia amylovora (Gram negativo (-)).*

Compuesto	Halo de inhibición (mm)	Compuesto	Halo de inhibición (mm)	Cloranfenicol
3-a	17.6 ± 3.26	**3-e**	11.2 ± 3.33	35 ± 0.0
3-b	10 ± 0.66	**3-f**	NI	35 ± 0.0
3-c	14.53 ± 1.28	**3-g**	8.03 ± 0.37	35 ± 0.0
3-d	NI	**3-h**	16.46 ± 0.64	35 ± 0.0

Nota: los halos de inhibición son el promedio de tres repeticiones ± el error de la media (ESM), NI: No tiene efecto inhibitorio.

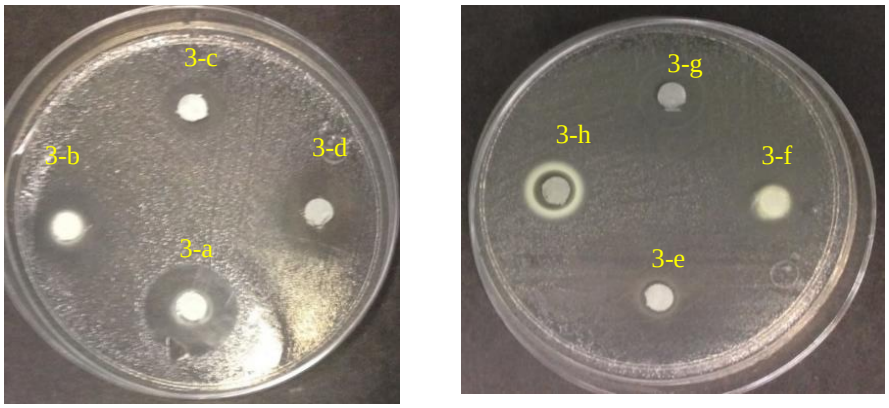


***Figura 2**: Actividad antimicrobiana de isotioureacarboxilatos de benzazoles contra E. amylovora.*

De las tablas **5** y **6** se observó que en general las isotioureacarboxilatos de sodio de ambos benzazoles tienen actividad antimicrobiana contra ambas cepas fitopatógenas, el compuesto **3-d** derivado de fenilalanina del benzotiazol no presentó actividad contra ambas cepas, de igual forma el compuesto **3-f** derivado de alanina del bencimidazol no presentó actividad frente a la bacteria *Erwinia amyovora*. Todos los halos expresados en el ensayo con ambas bacterias fitopatógenas presentaron resistencia por tener una zona de inhibición con diámetro menor de 25 mm.

Para que los compuestos evaluados como antimicrobianos alcancen su diana deben atravesar la cubierta bacteriana, salvo cuando la diana es la propia envoltura externa de los gramnegativos. Las bacterias gramnegativos ofrecen mayor resistencia que las Gram positivas a la entrada de antimicrobianos, pues poseen una membrana celular externa, que rodea la capa de peptidoglucano. Esa membrana es una bicapa lipídica que, a diferencia de las membranas eucariotas, contiene lipolisacárido, y desempeña un importante papel de barrera frente a determinados antimicrobianos (Koneman *et al.*, 2004). En la misma existen un gran número de proteínas, que representan en torno al 40% de su peso total, entre las cuales se encuentran las porinas, proteínas triméricas o monoméricas que forman conductos o poros hidrófilos que permiten el acceso al peptidoglucano. A través de estos poros difunden de forma pasiva pequeñas moléculas hidrofílicas (menores de 600 Da), pero se impide el paso de otras mayores, por ejemplo los glucopéptidos (peso molecular >1.000 Da). Por el contrario, los antibióticos más lipofílicos difunden a través de la bicapa lipídica, y algunos utilizan un mecanismo de transporte con gasto de energía.

Entre las posibles sitios de acción que puedan participar los compuestos evaluados para ejercer una acción antimicrobiana se tiene categorizado que un antimicrobiano puede actuar inhibiendo la síntesis

de la pared bacteriana, alterando la integridad de la membrana citoplásmica, impidiendo la síntesis proteica o bloqueando la síntesis o las funciones de ácidos nucleicos. Además el efecto del antimicrobiano se clasifica tradicionalmente en bactericidas (ejercen una acción letal para la bacteria) o bacteriostáticos (sólo inhiben transitoriamente el crecimiento bacteriano). En este caso, todos los compuestos son bactericidas ya que los ensayos se mantuvieron durante dos meses sin ningún cambio de diámetro en la zona de inhibición, por lo tanto la bacteria no ha sido capaz de invadir dicha zona tratada por difusión del compuesto en el medio sólido; en este sentido los bactericidas por lo general actúan inhibiendo la síntesis de la pared, alterando la membrana citoplásmica o interfiriendo con algunos aspectos del metabolismo del ADN, y bacteriostáticos los que inhiben la síntesis proteica, excepto los aminoglucósidos (Nikaido, 2003).

CONCLUSIONES

Los aminoácidos neutros se hicieron reaccionar con hidróxido de sodio para ser transformados a los correspondientes carboxilatos de sodio para tener el grupo amina libre. Para obtener las benzazolil-isotiourea carboxilatos de sodio, la reacción se realizó en agitación de etanol por 24 horas a temperatura ambiente, con una lenta eliminación de una molécula de tiometanol. Los carboxilatos son insolubles en acetona, por lo que esta se usa para su purificación.

Con base en el análisis de los espectros de RMN de ^{1}H de estos compuestos, se demuestra la presencia de una interacción intramolecular por puente de hidrógeno con el átomo de nitrógeno del anillo del benzazol.

El estudio de la actividad biológica de estos carboxilatos, mostró tener actividad antimicrobiana frente a las dos bacterias fitopatógenas (*Erwinia amylovora* y *Pectobacterium carotovorum*).

REFERENCIAS

Amit, B.N., Kamath, R.V. and Khadse, G.B. (**2000**). *Indian J. Heterocycl. Chem.*, 9, 309.

Akihama S, Okhude M, Mizno A, Meiji Yakka, Diagakn Kenkyu Kiyo. (**1968**). *Chem Abstr*; 68: 10369v.

Bhusari, S.R., Pawar, R.P., and Vibute Y.B., (**2001**). *Indian J. Heterocycl. Chem.*, 11, 79.

Cruz, A.; Gayosso, M.; Contreras, R. Syntheses of optically active 2-(2-benzothiazoly-limino)-heterazolidines. *Heteroat. Chem.* 2001, 12, 586–593.

Cruz, A.; Padilla-Martínez, I.I.; García-Báez, E.V. (**2012**) a synthetic method to access symmetric and non-symmetric 2-(N,N'-disubstituted)guanidinebenzothiazoles. *Molecules*, 17, 10178–10191.

Cruz, A.; Padilla-Martínez, I.I.; García-Báez, E.V.; Juárez-Juárez, M. (**2008**). S-Methyl-(-N-aryl and -N-alkyl)isothioureas derived from 2-aminobenzothiazole. *ARKIVOC*, v, 200–209.

Garín, J.; Meléndez, E.; Merchan, F.L.; Ortíz, D.; Tejero, T. (**1985**). Facile synthesis of 8-aryl-aminoand 8-hetarylaminopurines and their 1- and 3-deaza analogs. *Synthesis*, doi:10.1055/s-1985-35505.

Ghoneim, K.M., Essawi, M.YH., Mohamed, M.S., and Kamal, A. M. (**1998**). *Indian J. Chem*., 37B, 904.

Gopkumar. P., Shivakumar, B., Jayachandran, E., Nagappa, A.N., Nargund, L.V.G., and Gurupadaiah, B.M. (**2001**). *Indian J. Heterocycl. Chem*., 11, 39.

Hutchinson I, Chua MS, Browne HL, Trapani V, BradshawTD, Westwell AD et al. (**2001**). *J Med Chem*; 44: 1446.

Komeman, E., Winn, W., Allen, S., Janda, W., Procop, G. y Screckenberger, P. (**2004**). Diagnóstico microbiológico. Editorial Medica-Panamericana. 5a. Edición. Argentina. pp. 565-620.

Martínez-Martínez, L. (**2008**). Muerte bacteriana y heterorresistencia a los antimicrobianos. *Enf. Infecc. Microbiol. Clin*., 26, 481-484.

Merchán, F.; Garín, J.; Meléndez, E.; Tejero, T. (**1982**). 2-(2-Benzimidazolylamino)-benzothiazoles and 2-(2-Imidazolidinylidenamino)-benzothiazoles. *Synthesis*, doi:10.1055/s-1982-30068.

Musser JH, Brown RE, Love B, Baily K, Jones H, Kahen R, et al. (**1984**). *J. Med Chem*; 27: 121.

Merchan, F.L.; Garín, J.; Meléndez, E.; Tejero, T. (**1987**). a facile synthesis of 2-(2-benzothiazolyl-amino)-1,3-heterazoles. *Synthesis*, doi:10.1055/s-1987-27946.

Nargund, L.V.G. (**1999**). *Indian Drugs*, 36, 137.

Nikaido, H. (**2003**). Molecular basis of bacterial outer membrane permeability revisited. *Microbiol. Mol. Biol. Rev*., 67, 593-656.

Ojha, K.G., Jaisinghani, N. and Tahiliani, H., (**2002**). *J. Indian Chem. Soc*., 79, 191.

Singh SP, Seghal S. (**1988**). *Indian J Chem*. 27 B: 941.

Pattan SR., Suresh C, Pujar VD, Reddy VVK, Rasal VP, Kotti BC. (**2005**). *Indian J Chem*; 4B: 2404.

Paramashivappa, R., Kumar, P.P., Rao, S.P.V. and Rao, S., (**2003**). *Bioorg. Med. Chem. Lett*., 13, 657.

Russo F, Santagati M. (**1976**). *Farmaco Ed Sci*; 31: 41.

Siddiqui N, Alam M. (**2004**). *Ind J Het Chem*; 13: 361.

Süzen S., (**2007**). *Top. Heterocycl. Chem.*, 11, 145–178.

Valko C. J., Rhodes J., Moncol M., Izakovic M. and Mazur M., (**2006**). *Chemico Biol. Int.*, 160, 1–40.

Venkat Ratnam D., Ankola D.D., Bhardwaj V., Sahana D.K. and Ravi Kumar M.N.V., (**2006**). *J. Control. Release*, 113, 189–207.

Yoshida M, Hayakawa I, Hyashi N, Agatsuma T, Oda Y, Tanzawa F et al. (**2005**). *Bioorg Med Chem Letters*; 15: 3328.

Estudio sintético y antibacteriano de 1,2-aminoalcoholes derivados de eugenol

Flores Saldaña Nayeli Deni, Hernández Tanguma Alejandro, Peralta Cruz Javier, Rodas Suárez Oscar Rodolfo, Sosa Pérez Bernardo, Velázquez Rendón Elizabeth

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Departamento de Química Orgánica, Departamento de Microbiología. Prolongación de Carpio s/n, Colonia Santo Tomás, México, D.F. CP 11340.

javierperaltacruz@yahoo.com

Fecha de aceptación: 8 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se ha reportado anteriormente la actividad antimicrobiana de algunos 1,2-aminoalcoholes contra bacterias, hongos y parásitos, sin embargo las metodologías empleadas para su obtención incluyen el uso de disolventes y condiciones de reacción específicas. En este trabajo se presenta la obtención de 1,2-aminoalcoholes derivados de eugenol por aminolisis de epóxidos vía microondas sin uso de disolventes. El eugenol, obtenido de su fuente natural, fue epoxidado y sometido a un proceso de apertura anular con aminas alifáticas, obteniendo buenos rendimientos y una baja eliminación de residuos. Se encontró actividad antimicrobiana contra bacterias Gram negativas que incluso es mayor que la que presenta el eugenol contra las mismas bacterias.

Palabras clave: eugenol, 1,2-aminoalcoholes, antimicrobianos, epoxidación, aminolisis.

ABSTRACT

The antimicrobial activity of 1,2-amino alcohols has been reported against some bacteria, fungi and parasites, however, methodologies used to obtain amino alcohols include the use of solvents and specific reaction conditions. In this work a solvent free microwave assisted epoxide aminolysis method to obtain 1,2-amino alcohols from eugenol is presented. Eugenol was obtained from its natural source then epoxidized and used for aminolysis with aliphatic amines with a good yield and low waste production. Antimicrobial activity has been found against Gram negative bacteria even greater than eugenol's activity against the same bacteria.

Key words: eugenol, 1,2-amino alcohols, antimicrobials, epoxidation, aminolysis.

INTRODUCCIÓN

El eugenol es el componente principal del aceite esencial de clavo de olor (*Syzygium aromaticum*), es un antimicrobiano natural que ha presentado actividad contra bacterias, hongos y virus teniendo como sitio blanco la membrana citoplásmica (Oyedemi *et al*, 2008). Los grupos funcionales que presenta el eugenol permiten una gran variedad de transformaciones, entre las que destacan la reacción de epoxidación sobre el grupo alilo (Elgendy & Khayyat, 2008), así como la alquilación y la acetilación sobre el grupo hidroxilo.

Debido a que con frecuencia se observa la aparición de cepas bacterianas resistentes a los antimicrobianos existentes actualmente, es de gran importancia la investigación dirigida al desarrollo de nuevos compuestos con actividad antimicrobiana y con una baja toxicidad para el humano y otros animales, así como la implementación de estrategias que reduzcan el uso indiscriminado de estos compuestos. De la misma manera, es de gran importancia el impacto al medio ambiente que el desarrollo de productos químicos tiene, principalmente por la liberación de disolventes y residuos tóxicos.

El objetivo de este trabajo es la obtención de 1,2-aminoalcoholes como potenciales antimicrobianos, derivados de eugenol y con una metodología de bajo impacto ambiental (figura 1).

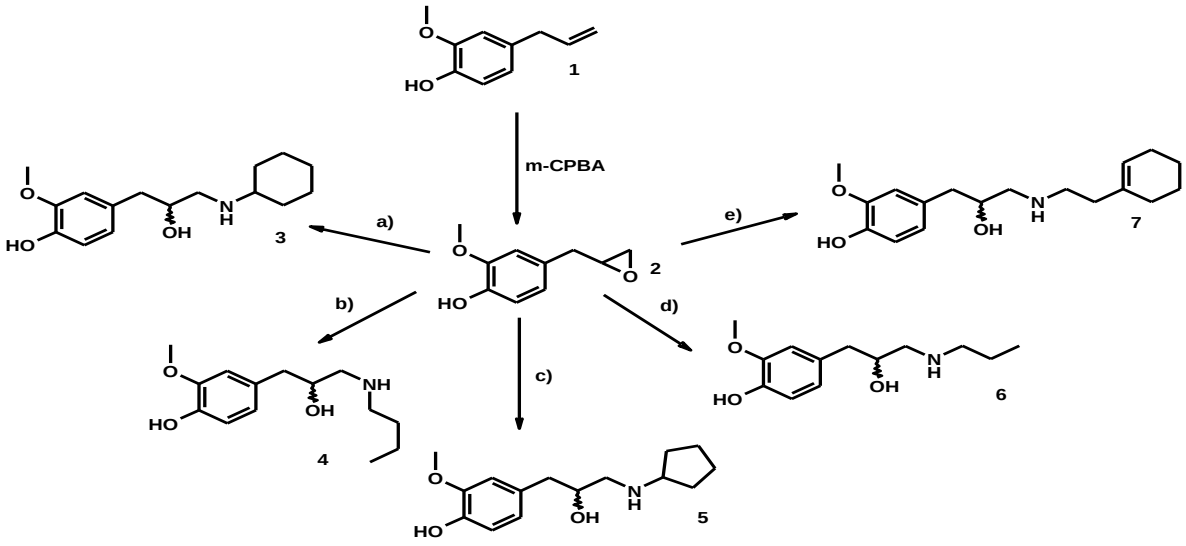


Figura 1. *Esquema general de síntesis. a) ciclohexilamina, b) butilamina, c) ciclopentilamina, d) propilamina, e) 2-(1-ciclohexenil) etilamina*

METODOLOGÍA

Obtención del aceite esencial de clavo

Se colocaron 100 g de clavo de olor en 1500 ml de agua y se destilaron 1000 ml. Se extrajo el aceite con 3 porciones de 50 ml de cloruro de metileno por cada 150 ml del extracto crudo. Se secó con sulfato de sodio anhidro y se evaporó.

Epoxidación del eugenol

A una solución de ácido meta-cloroperbenzóico en cloruro de metileno se le adicionaron cantidades equimolares de eugenol. Se mantuvo en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente y posteriormente se mantuvo a 0 °C durante 12 horas. El líquido se filtró y se realizaron 3 extracciones con una solución reguladora de fosfatos 0.2 M a pH 8, posteriormente se secó la fase orgánica con sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente.

Obtención de aminoalcoholes

El epóxido se mezcló con cantidades equimolares de la correspondiente amina alifática sin adicionar disolventes y se irradió con microondas durante 15 segundos. La mezcla se disolvió en acetato de etilo y se precipitó el producto como mezcla de enantiomeros. Se purificaron los productos por cromatografía en columna con fase móvil de metanol. Los productos se identificaron por resonancia magnética nuclear ^{1}H y ^{13}C. La reacción del aminoalcohol **4** también se realizó por vía convencional con reflujo en agua (Hua *et al*, 2011; Najmodin & Mohammad, 2005) por 30 minutos.

Determinación de la concentración mínima inhibitoria

Se preparó una solución del aminoalcohol a concentración 0.24 M en dimetilsulfóxido (DMSO) al 25%. Se realizaron diluciones seriadas en caldo Mueller-Hinton de 1:2 a 1:128 en una microplaca de 96 pozos y se inoculó cada dilución con 10 µl de una suspensión bacteriana ajustada al tubo 0.5 del nefelómetro de McFarland. Se incubó durante 24 horas a 37 °C y posteriormente se midió la densidad óptica a 620 nm. Se montó un control de disolvente y uno de esterilidad (Modificado de Eloff, 1998).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El aceite de clavo fue obtenido con un rendimiento de 15 ml de producto crudo por cada 100 gramos de clavo. El espectro de resonancia magnética de protón presentó las señales del eugenol (figura 2), por lo que se consideró que el compuesto estaba suficientemente puro para ser usado en las siguientes reacciones.

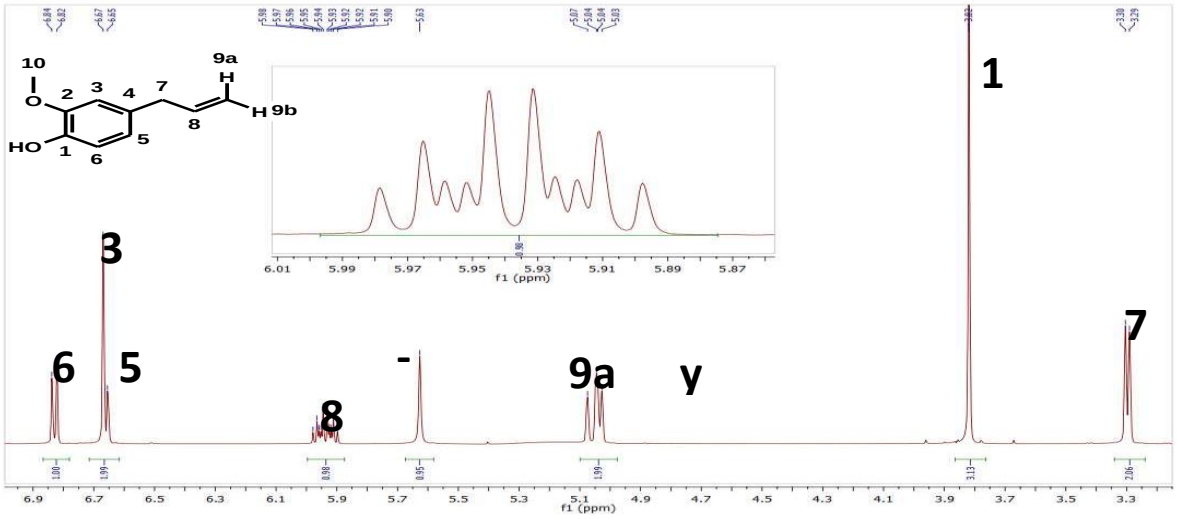


Figura 2. *Espectro de RMN ^{1}H del aceite esencial de clavo. Solo se encontraron las señales del eugenol.*

El epóxido de eugenol se obtuvo con un rendimiento promedio del 56% y se identificó como un líquido aceitoso de color amarillo. La identificación del compuesto en RMN se dio con base al protón de la posición 8, el cual se desplaza de campo bajo en el eugenol a campo alto en el epóxido (figura 3).

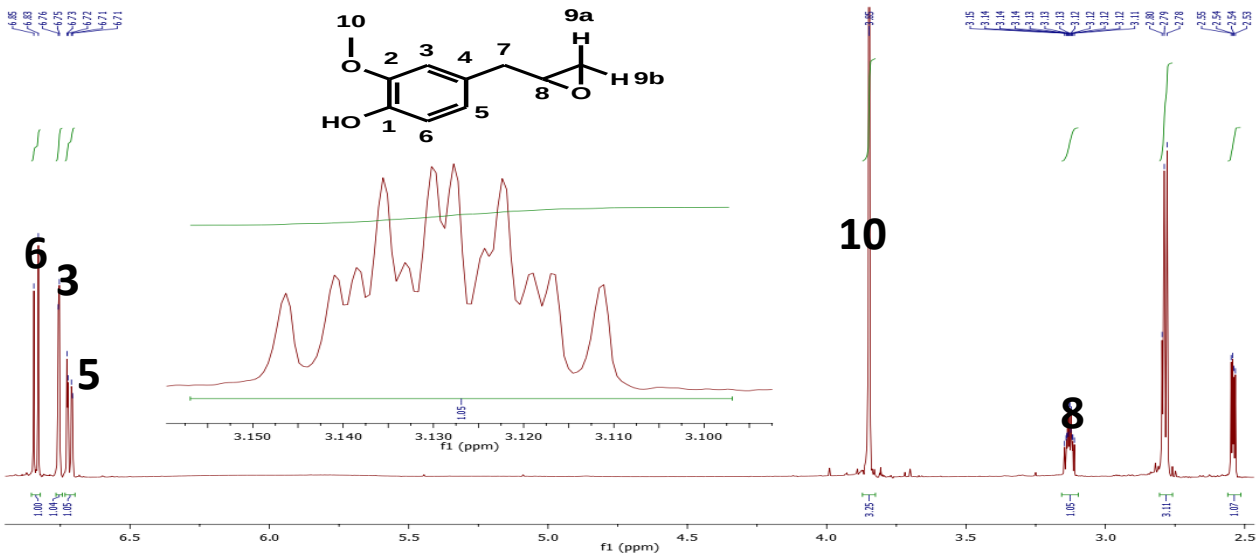


Figura 3. *Espectro de RMN ^{1}H del epóxido de eugenol.*
Se observa el protón de la posición 8 en la región de los alifáticos

Los aminoalcoholes se obtuvieron como sólidos blanquecinos solubles en etanol. Los rendimientos promedio se enlistan en la tabla 1, así como sus desplazamientos en RMN ^{1}H y ^{13}C. El compuesto **4**, que fue sintetizado por ambos métodos, se obtuvo con un rendimiento promedio igual tanto vía microondas como por calentamiento convencional, sin embargo se observó la disminución en el tiempo de reacción (30 minutos por calentamiento convencional y 15 segundos vía microondas) y la disminución de residuos, ya que en la síntesis asistida por microondas no se utilizó ningún disolvente.

El compuesto **4** se probó contra cinco cepas de bacterias Gram negativas y una Gram positiva (*Enterococcus faecalis*). El control del disolvente no mostró inhibición del crecimiento microbiano, por lo que se atribuyó la inhibición del crecimiento al compuesto probado. Otros compuestos sintetizados no fueron probados debido a la dificultad para incorporar el compuesto al medio de cultivo. En todos los casos se observó a simple una inhibición del crecimiento hasta la concentración de 15 µmol/ml y posterior a esto varió el crecimiento, sin embargo en ninguno de los casos alcanzó el máximo crecimiento, observado en el medio inoculado sin compuesto ni disolvente.

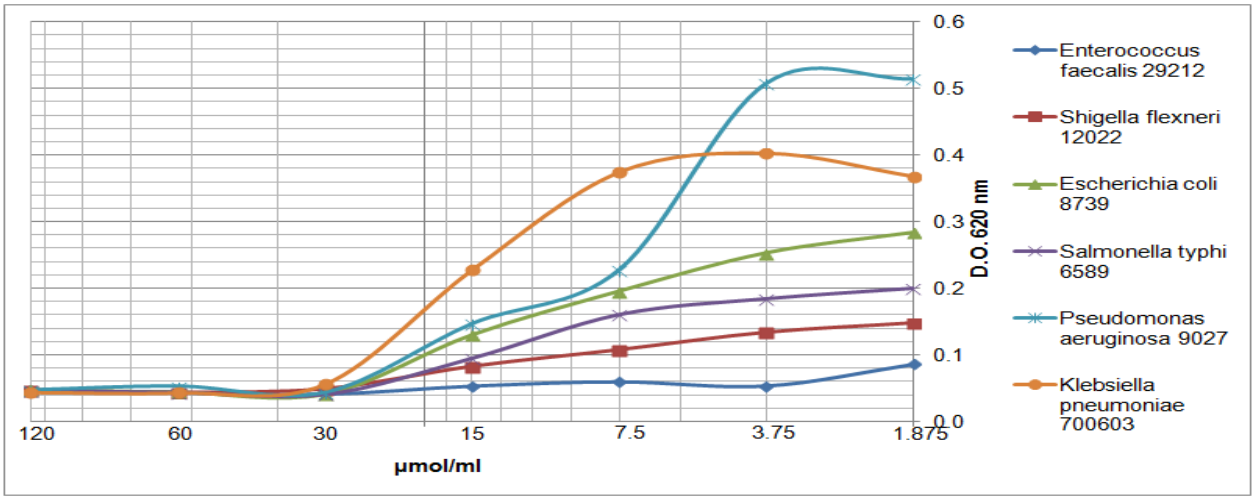
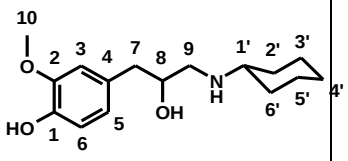
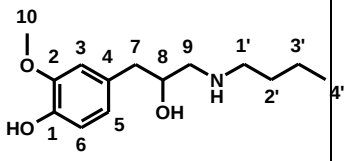
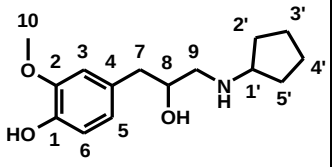
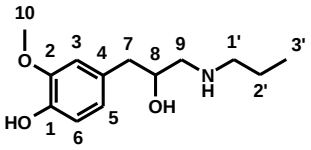
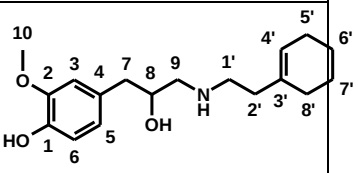


Figura 4. *Efecto del compuesto* ***4*** *sobre el crecimiento bacteriano*

Tabla 1. *Síntesis de aminoalcoholes.*

Compuesto	Rendimiento	δ ^{1}H	δ ^{13}C	Estructura
3	60%	6.74 (H3), 6.72 (H6), 6.62 (H5), 3.82 (H10), 3.75 (H8)	145.94 (C1), 143.36 (C2), 128.84 (C4), 120.33 (C6), 113.88 (C3), 111.72 (C5), 69.79 (C8), 54.44 (C10), 50.81 (C9), 40.28 (C1'), 32.25 (C7'), 32.06 (C2' y 6'), 24.77 (C3' y 5'), 23.55 (C4')	
4	51%	6.76 (H6), 6.74 (H3), 6.63 (H5), 3.83 (H10), 3.80 (H8), 2.52 – 2.72 (H7, 9 y 1'), 1.46 (H2'), 1.35 (H3'), 0.91 (H4')	146.46 (C2), 143.93 (C4), 128.96 (C1), 120.82 (C5), 114.33 (C3), 112.20 (C6), 69.59 (C8), 54.93 (C10), 53.92 (C9), 48.35 (C1'), 40.71 (C7), 30.70 (C2'), 19.43 (C3'), 13.07 (C4')	
5	60%	6.76 (H3), 6.65 (H6), 6.58 (H5), 3.72 (H10), 3.65 (H8)	146.33 (C1), 143.73 (C2), 129.39 (C4), 120.63 (C6), 114.29 (C3), 112.65 (C5), 70.09 (C8), 58.50 (C1'), 54.69 (C10), 52.88 (C9), 40.35 (C7), 31.80 (C2' y 5'), 22.73 (C3' y 4')	

6	40%	6.73 (H6), 6.71 (H3), 6.61 (H5), 3.81 (H10), 3.79 (H8), 2.45 – 2.64 (H7, 9 y 1'), 1.46 (2'), 0.89 (H3')	145.85 (C2), 143.29 (C4), 128.67 (C1), 120.19 (C5), 113.79 (C3), 111.65 (C6), 69.33 (C8), 54,28 (C10), 53.62 (C9), 50.13 (C1'), 40.12 (C7), 21.57 (C2'), 10.39 (C3')	
7	62%	6.80 (H6), 6.74 (H3), 6.66 (H5), 5.43 (H4'), 3.86 (H10), 3.83 (H8)	146.58 (C1), 144.04 (C2), 134.65 (C4), 129.29 (C3'), 122.04 (C4'), 121.07 (C5), 114.38 (C6), 111.96 (C3), 70.02 (C8), 54.15 (C10)	

CONCLUSIONES

La síntesis vía microondas de los aminoalcoholes permite reducir los residuos y minimizar el tiempo de reacción, por lo que es una buena alternativa para el trabajo en química verde y para optimizar la producción de estos compuestos. El aminoalcohol **4** mostró gran actividad antimicrobiana contra las bacterias probadas.

REFERENCIAS

Elgendy E., Khayyat S. (2008). Oxidation reactions of some natural volatile aromatic compound: anethole and eugenol. Russ. J. Org. Chem. 44: 823-829.

Eloff J. (1998). A sensitive and quick microplate method to determine the minimal inhibitory concentration of plant extracts for bacteria. Planta Médica 64: 711-713.

Hua Z. *et al*. (2011). Highly efficient microwave-assisted aminolysis of epoxides in wáter. Bull. Korean Chem. Soc. 32: 2965-2969.

Najmodin A., Mohammad R. (2005). Highly chemoselective addition of amines to epoxides in water. Organic Letters 7: 3649-3651.

Oyedemi S. *et al*. (2009). The proposed mechanism of bactericidal action of eugenol, α-terpineol and γ-terpinene against *Listeria monocytogenes, Streptococcus pyogenes, Proteus vulgaris* and *Escherichia coli*. Afr. J. Biotech. 8: 1280-1286.

Reacción selectiva de bromación de 6(2,6-diclorofenil) dihidrobenzo-[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina, síntesis y asignación estructural de 2 compuestos obtenidos

Alfaro Romo Ana Cristina, Cervantes Cuevas Humberto

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Área de Química, San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

hcc@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 4 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se describe la síntesis y asignación estructural por RMN de 1H ,13C y correlación heteronuclear HSQC y HMBC de 2 dihidrobenzoimidazoquinazolinas bromadas 2 y 3 obtenidas a partir de 6(2,6-diclorofenil)dihidrobenzo[4,5c]quinazolina(2diClDHBIQz 2). con NaBr/Oxono y DMF a temperatura ambiente (TA) produce solamente 2-bromo-6(2,6-diclorofenil) dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina(2BrdiClDHBIQz 2).Con MgBr2/Oxono en DMF a TA, Forma selectivamente 2,6-dibromo-6(2,6-diclorofenil)dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina (2,4-diBrdiClDHBIQz 3).En ningún caso se observan los productos de oxidación de las benzoimidazo-quinazolinas correspondientes.

Palabras clave: dihidrobenzoimidazo[1,2-c]quinazolinas, bromuro de sodio, Oxono.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis and structural assignation by 1H, 13C and heteronuclear correlation HSQC and HMBC NMR experiments of two brominated dihydrobenzoimidazoquinazolines 2 and 3 from 6(2,6-dichlorophenyl)dihydrobenzo[4,5]Imidazo [1,2c]quinazolinine(diClDHBIQz 1). Reacting with NaBr/Oxone in DMF at RT, only yields 2-bromo-6(2,6-dichlorophenyl) dihydroben-zo[4,5]imidazo[1,2c]quinazoline(2BrdiClDHBIQz 2). MgBr2/Oxone in DMF at RT results in 2,6-di-bromo6(2,6dichlorophenyl)dihydrobenzo[4,5] imidazo [1,2c]quinazoline(2,4diBrdiClDHBIQz 3) as the only product. In any case concurring dihydrobenzoimidazoquinazoline oxidation to benzoimida-zoquinazoline by Oxone was not observed.

Key words: dihydrobenzoimidazo[1,2-c]quinazolines, sodium bromide, Oxone.

INTRODUCCIÓN

Las 5,6-dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2a]quinazolinas **(DHBzImQz)** son compuestos tetracíclicos relacionadas a los bencimidazoles y quinazolinas, muestran propiedades farmacológicas variadas como antifúngicas (Insuasty, B.A. et al 2006), antibacterianas (Bubby et al., 2012) y aplicaciones tales como sondas fluorescentes (Tang, L, et al 2013)

Es importante señalar que las **DHBzImQz** son estables las cuales por oxidación dan lugar a las benzo[4,5] imidazo [1,2a]quinazolinas **(BzImQz)**.

Los compuestos bromoaromáticos tienen particular importancia como intermediarios o productos finales en medicamentos, agroquímicos y especialidades químicas, ya que son susceptibles de presentar propiedades biológicas interesantes (Taylor, 2010). Por lo anterior hemos planteado la posibilidad de aplicar reacciones específicas de bromación de las **DHBzImQz** las cuales ya hemos preparado en nuestro laboratorio y que darían nuevos compuestos bromados adicionalmente y susceptibles de pruebas con interés farmacológico. Entre las reacciones de bromación de compuestos aromáticos reportadas y conocidas se mencionan, entre otras el uso del agente bromante NBS en H_2SO_4 y CF_3COOH (Duan et al., 1999); el uso HBr con diversos oxidantes como *tert*-BuOOH, H_2O_2, y DMSO (Barhate, et al., 1998). La reacción de bromación de bencenos substituidos es posible utilizando NaBr y otros bromuros metálicos con Oxono como oxidante. El Oxono® es una sal triple ($2KHSO_5 \times KHSO_4 \times K_2SO_4$) conteniendo el oxidante peroximonosulfato de potasio $KHSO_5$. (Schmidt et al., 2002), se encontró que la oxidación de alcoholes bencílicos ocurre principalmente con poca actividad bromante (Koo et al., 2002).

METODOLOGÍA

Se utilizó un reactor de microondas CEM Discovery, el avance de las reacciones se siguió por cromatografía en placa delgada (cpd) utilizando mezclas de hexano-acetato de etilo como eluyente y visualizando con luz UV de onda corta, los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos, los espectros 1D de RMN de ^1H y ^{13}C y 2D HSQC y HMBC se determinaron en un equipo BRUKER Ascend de 400MHz con $DMSOd_6$ como disolvente, los espectros de IR se realizaron en estado sólido en un equipo BRUKER FT-IR

Síntesis y caracterización de los compuestos obtenidos:

6-(2,6-diclorofenil)dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina (diClDHBIQz **1**): en un tubo reactor de MO se adiciona (*o*-aminofenil)bencimidazol (0.125g, 0.6mmol) y 3.0 ml de DMF/H_2O (1:1), en seguida 2,6-diclorobenzaldehído (0.122g, 0.7 mmol) el reactor se programa a 55 °C durante 15 minutos. La reacción es completa (cpd) se adiciona 30 ml de H_2O y se basifica con $Na_2CO_{3.\ El}$ sólido se filtra y lava con agua fría, se seca y se obtiene un sólido crema con 94% de rendimiento y p.f. 218-219 °C. ^1H RMN (400MHz): δ(DMSOd6) 7.951 (1H, dd 7.6, 1.1Hz, H_1), 7.816(1H, d 1.4Hz, H_6), 7.594(2H, m $H_{11,}$ H_{15a}), 7.405(2H, m, $H_{16}NH$), 7.320(1H, d 8.0Hz, H_{15b}), 7.169 (1H, td 8.2, 7.2, 1.5Hz, H_3), 7.113(1H, td 8.0, 7.2, 1.0Hz, H_{10}), 6.940(1H, td 8.0, 7.2, 1.0Hz, H_9), 6.718 (2H, m, $H_{2,4}$), 6.522(1H, d 8.0Hz, H_8); ^{13}C RMN (100MHz): δ(DMSOd6) 147.68(**C_{12a}**), 144.23(C_{11a}), 143.71 (C_{4a}), 136.32(C_{14a}), 135.21(C_{14b}), 132.80 (C_{7a}), 132.55(C_{13})**,** 131.85(**C_3**), 131.66(C_{16}), 131.28(C_{15a}), 129.11(C_{15b}), 124.87(C_1), 122.52 (C_{10}), 122.38 (C_9), 118.97(C_{11}), 117.50(C_2), 113.75(C_4), 110.11(C_{12b})**,** 109.55(C_8), 66.70(C_6).

IR v_{max}/cm^{-1}**:** 1617, 1526, 1328, 1270, 781, 735, 460.

2-bromo-6(2,6-diclorofenil)dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina (2BrdiClDHBIQz **2**). Una mezcla de diClDHBIQz **1** (0.109g, 0.3 mmol), Oxono (0.215g, 0.35 mmol) y NaBr (0.031g, 0.3 mmol) fue molida hasta tener una mezcla homogénea, pasada a un matraz con agitación a la que se adiciona DMF 1.5 ml, se sigue por cpd hasta transformación completa. La reacción se termina adicionando 30 ml de H_2O,

unas gotas de disolución de $Na_2S_2O_3/H_2O$ y Na_2CO_3, se agita por 15 minutos, el sólido formado se filtra y lava con metanol y agua fría, se filtra al vacío y se obtiene un sólido crema en 63% y p.f. 288-290 ^oC. ^1H RMN (400MHz):δ(DMSOd6) 7.992(1H, d 2.3 Hz, H_1), 7.886(1H, d 1.2Hz, H_6), 7.820(1H, s, NH), 7.720(1H, d 8.0Hz, H_{15a}), 7.651(1H, d 8.0 Hz, H_{11}), 7.506 (1H, t 8.0Hz, 7.445(1H, d 7.9Hz, H_{15b}), 7.362(1H, dd 8.6, 2.4Hz, H_3), 7.171(1H, dt 8.0, 7.3, 1.0Hz, H_{10}), 7.036(1H, dt 8.0, 7.3, 1.0Hz, H_9), 6.704(1H, d 8.7Hz, H_4), 6.546(1H, d 8.1Hz, H_8). ^{13}C RMN (100MHz): (δ DMSOd6) 146.20(C_{12a}), 144.15(C_{11a}), 142.92(C_{4a}), 135.95(C_{14a}), 135.14 (C_{14b}), 134.43(C_3), 132.84(C_{7a}), 132.45(C_{16}), 132.28(C_{13}), 131.63(C_{15a}), 129.61(C_{15b}), 126.72(C_1), 123.02(C_{10}), 122.96(C_9), 119.47(C_{11}), 115.95(C_4), 111.81(C_{12b}), 109.74(C_8), 108.10(C_2), 66.58(C_6). IR v_{max}/cm^{-1}**:** 3294, 1619, 1528, 1330, 1190, 814, 746.

2,6-dibromo-6(2,6-diclorofenil)dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina(2,4diBrdiClDHBIQz **3**). En un mortero se adiciona diClDHBIQz **1** (0.073g, 0.2 mmol), Oxono (0.123g, 0.2 mmol) y $MgBr_2$ (0.037g, 0.2 mmol), la mezcla fue molida hasta tener una consistencia homogénea, se adicionan 5 gotas de DMF continuando la molienda por 5 minutos más, se agrega Oxono (0.1230g, 0.2 mmol) se continúa moliendo por 5 minutos más hasta reacción completa (cpd). . La reacción se termina adicionando 20 ml de agua, $Na_2S_2O_3/H_2O$ y Na_2CO_3, se agita por 15 minutos, el sólido formado se filtra y lava con acetona, se filtra al vacío y se obtiene un sólido crema en 47% y p.f. 258-261 ^oC. ^1H RMN (400MHz):δ(DMSOd6) 8.065(1H, d 1.6 Hz, H_1), 7.916(1H, s, H_6), 7.758(1H, d 1.7Hz, H_3), 7.677,(2H, m, H_{11}, H_{15a}), 7.459(3H, m, H_{15b},H_{16},NH), 7.193 (1H, t 7.5Hz, H_{10}), 7.080 (1H, t 7.7Hz, H_9), 6.740(1H, d 8.0, H_8). ^{13}C RMN (100MHz): δ(DMSOd6) 145.36(C_{12a}), 144.29(C_{11a}), 140.41(C_{4a}), 136.60(C_3), 136.00(C_{14a}), 135.84(C_{14b}), 132.86(C_{7a}), 132.50(C_{13}), 132.22(C_{16}), 131.41 (C_{15a}), 129.50 (C_{15b}), 126.26(C_1), 123.40(C_9), 123.23(C_{10}), 119.69(C_{11}), 113.39(C_{12b}), 110.20(C_8), 108.00 (C_2), 107.81(C_4), 66.89(C_6).
IR v_{max}/cm^{-1}: 3311, 1610, 1518, 1440, 1155, 751

2,6-diclorofenil)benzo[4,5]imidazo[1,2c]quinazolina**(diClBIQz 4)**. En un matraz con agitación se adiciona diClDHBIQz **1** (0.292g, 0.8 mmol) en 10 ml de acetona se agita y calienta en baño Maria hasta disolución completa, se agrega $KMnO_4$ (0.126g, 0.8 mmol) y se refluja por 1.0 hr, por cpd se observa el producto y un poco de **1**, se adiciona $KMnO_4$ (0.316g, 0.2 mmol), se continúa el reflujo por 30 minutos. Se filtra a vacío, el sólido se lava con etanol y acetona caliente, se concentra en rotavapor y se obtiene un sólido amarillo claro, cuyo rendimiento crudo es de 92%, p.f. 208-212 ^oC.
^1H RMN (400MHz): δ(DMSOd6) 8.715 (1H, dd 7.8, 1.2Hz, H_1), 8.086(1H, d 8.0Hz, H_4), 8.029(1H, 8.0Hz, H_{11}), 7.978(1H, ddd 7.2, 1.3Hz, H_3), 7.903(4H, m, $H_{2,15,16}$), 7.567(1H, t 7.6Hz, H_{10}), 7.300 (1H, t 8.3, 7.2, 0.9Hz, H_9), 6.330(1H, d 8.3Hz, H_8). ^{13}C RMN(100MHz) : δ(DMSOd6) 147.05(C_{12a}), 144.20(C_{11a}), 143.19(C_6), 142.04 (C_{4a}), 134.43($2C_{15}$), 134.14($2C_{14}$), 133.05(C_3), 131.90(C_{13}), 130.00(C_2), 129.68(C_{16}), 128.78(C_4), 128.35(C_{7a}), 126.62(C_{10}), 124.45 (C_1), 124.41(C_9), 120.63 (C_{11}), 118.42(C_{12b}), 111.97(C_8).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la síntesis de los compuestos bromados 2BrdiClDHBIQz **2**, 2,4diBrdiClDHBIQz **3** y el compuesto oxidado diClBIQz **4**, se sintetizó previamente el precursor diClDHBIQz **1** partiendo Ee 2-(*o*-aminofenil)bencimidazol y 2,6-diclorobenzaldehído en DMF/H_2O irradiando en un reactor de microondas (MO) por 15 minutos a 55 ^oC con rendimiento cuantitativo. La monobromación y la dibromación selectiva de **1** es factible al utilizar como agentes bromantes NaBr/Oxono y $MgBr_2$/ Oxono respectivamente a temperatura ambiente con rendimientos moderados. La oxidación en una relación 0.8/1.0 mmol de **1**/KMnO4 en acetona a reflujo por 90 minutos dando el producto oxidado diClBIQz **4** con alto rendimiento (Figura 1).

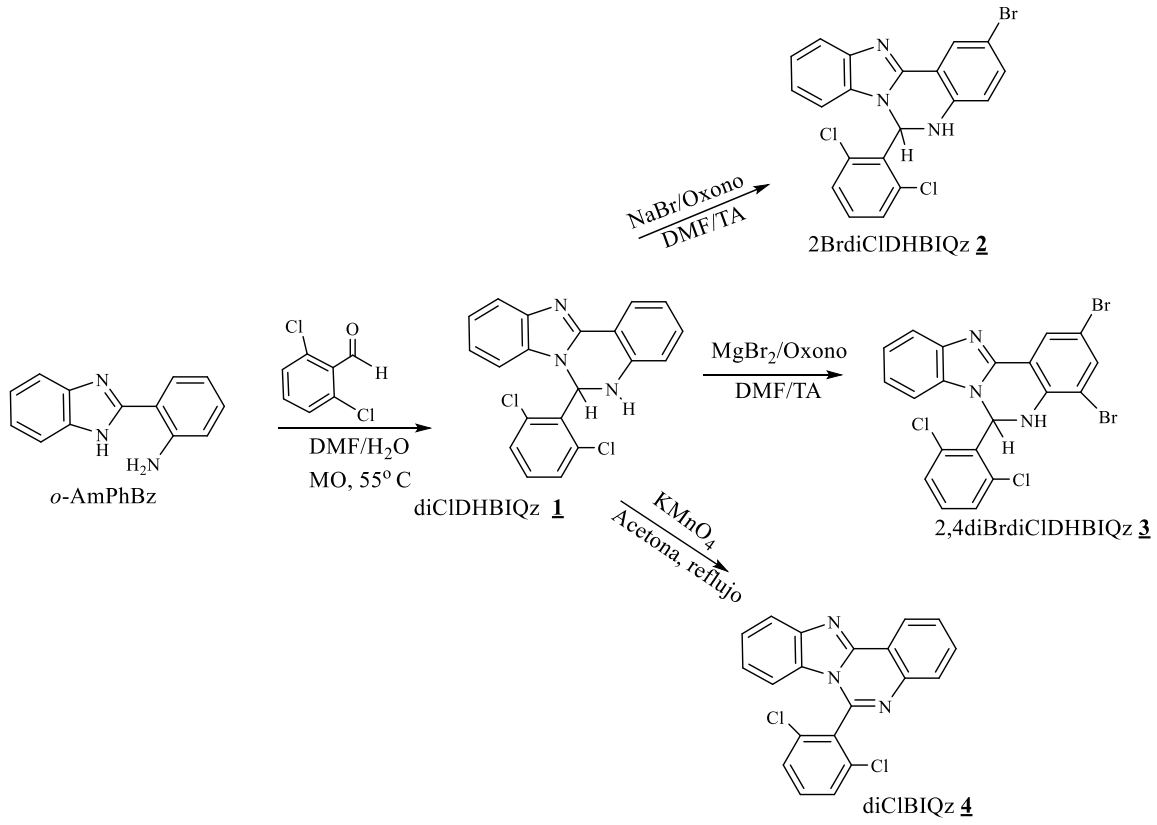


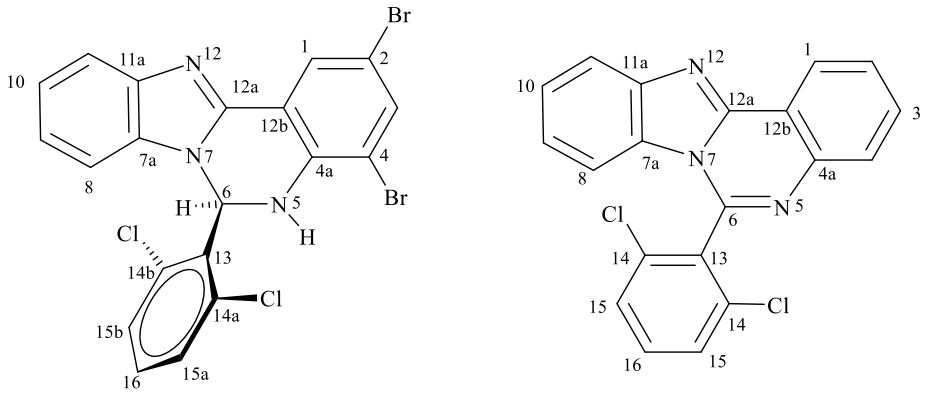
Figura 1

Se destaca que en las dos reacciones de bromación de **1** en las condiciones utilizadas se obtienen solamente **2** y **3**, no hay evidencia de los productos de oxidación del enlace C_6-$N_{5\ del}$ anillo C del tetraciclo ABCD que ocurre cuando la reacción de bromación se realiza a 60 ºC, es decir, ocurre la óxido-bromación no selectiva dando 2,6diClBIQz **4 con** bromo en las posiciones 2 y 2,4 del anillo D, hecho atribuible al poder oxidante del Oxono.

Tanto el compuesto **1** como los productos bromados **2** y **3** presentan no-equivalencia en sus desplazamientos químicos de sus espectros de 1H y de 13C en los $2C_{14}$ (que soportan Cl) designándose como C_{14a} y C_{14b}. Los $2C_{15\ y}\ 2H_{15}$ de **1**, **2** y **3** presentan no-equivalencia y se designan como C_{15a}, H_{15a} y C_{15b}, H_{15b} respectivamente. Lo anterior sugiere que el anillo 2,6-dicloro- fenil adopta una conformación no-coplanar con el anillo C del sistema tetracíclico ABCD mediante el C_6 con hibridación sp^3 dando lugar a la no-equivalencia mencionada. Cuando **1** se oxida con $KMnO_4$ da lugar al compuesto **4** que contiene el sistema tetracíclico aromático ABCD y el anillo 2,6-diclorofenil conjugado al sistema ABCD por lo que presentará coplanaridad y equivalencia en los desplazamientos químicos de C_{14} y $C_{15}H_{15}$ **(Figura 2)**.

La introducción de bromo en la posición 2 o en las posiciones 2,4 (ver **Figura 1**) de las materias primas para la preparación de (*o*-aminofenil)bencimidazol el cual se condensa con distintos aldehídos para dar lugar a las 5,6-dihidrobenzo[4,5] imidazo[1,2a]quinazolinas haría el proceso poco viable. Por lo anterior se ha establecido un procedimiento que permite en un solo paso la obtención de las 5,6-dihidrobenzo [4,5] imidazo[1,2a]quinazolinas bromadas en las posiciones 2 o 2,4 del anillo D, cabe mencionar que los compuestos bromados obtenidos no se encuentran reportados en la literatura. Se caracterizó y

asignó cada uno de los compuestos obtenidos tanto por IR como por RMN de 1D de ^{1}H y ^{13}C así como experimentos 2D HSQC y HMBC.



2,4diBrdiClDHBIQz **3** diClDHBIQz **4**

Figura 2

CONCLUSIONES

Se establecieron las condiciones óptimas para efectuar la monobromación con NaBr y Oxono así como la dibromación con $MgBr_2$/Oxono en DMF y TA, de **diClDHBIQz 1** ambas regioselectivas. En nuestro caso aplicamos el proceso de bromación utilizando tanto NaBr como MgBr2 con Oxono al sistema tetracíclico ABCD de las 5,6-dihidrobenzo[4,5] imidazo[1,2a]quinazolinas en donde el $N_{5\ del}$ anillo C no-aromático de la quinazolina activa al anillo D para efectuar la monobromación o la dibromación regioespecíficas en un solo paso, no tenemos conocimiento previo de esta reacción.

REFERENCIAS

Barhate, N. B.; Gajare A. S.; Wakharkar, R. D.; Bedekar, A. V. Simple and efficient chlorination and bromination of aromatic compounds using aqueous TBHP (or H_2O_2) and a hydrohalic acid. *Tetrahedron Lett*. **1998**, *39*, 6349-6350.)

Bubby S. G., Gudennavar S. B., Nanje Godwa N. M., Bhattacharjee R., Gayathri V., Natarajan S. (2012). Synthesis, Characterization and Biological Activity Studies on 6-*p*-Dimethylaminophenyl-5,6-dihydrobenzoimidazo[1,2-*c*]quinazoline: Crystal Structure of the Title Compound and Comparative Study with Related Derivatives. *J. Chem. Crystallogr.,* 42: 305-312.

Duan, J.; Zhang, L. H.; Dolbier, W. R., Jr. a convenient new methods for the bromination of deactivated aromatic compounds. *Synlett*. **1999**, 1245-1246.

Insuasty B. A., Torres H., Quiroga J., Abonía R., Rodríguez R., Nogeras M., Sánchez A., Saitz C., Alvarez S. L., Zacchino S. A. (2006). Shyntesis, characterization ond in vitro antifungal Evaluation of Novel Benzimidazo[1,2-c]quinazolines. *J. Chil. Chem. Soc.,* 51:927-932.

Koo, B-S., Lee, Ch. K., Lee, K-J.(2002), Oxidation of benzyl alcohols with oxone and sodium bromide *Synth. Commun.,* **2002**, 32, 2115-2123.

Schmidt, R., Stolle, A., Ondruschka, B. (2012), Aromatic substitution in ball mills: formation of aryl chlorides and bromides using potassium peroxomonosulfate and NaX *Green Chem.*, **2012**, 14, 1673.

Tang, L., Wang, N., Zhang, Q., Guo, J., Nandhakumar, R., (2013) a new benzimidazole-based quinazoline derivative for highly selective sequential recognition of $Cu2^{+}$ and CN^{-} , *Tetrahedron Letters* 54, 536–540.

Taylor, R. (Ed.) (1990), *Electrophilic aromatic substitution*; *John Wiley & Sons*: Chichester.

Alteración estructural del colorante azul de metileno con compuestos orgánicos

Rodríguez Tzompantzi Victoria[1], Carranza Téllez Vladimir[2], Trujillo García Pilar, Cortés Cerna Jorge[1], Peña Rosas Ulises A.[*1]

[1]Facultad de Ciencias Químicas, BUAP

[2]Instituto de Química, BUAP

*quim_perua@hotmail.com

Fecha de aceptación: 03 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Las diversas estructuras que presentan la mayoría de los colorantes sintéticos les confiere una gran estabilidad. La presencia de grupos cromóforos es la consecuencia de la generación de un determinado color, así como la existencia de grupos auxocromos que determinan la intensidad del color.(F. Klages, 1968) el presente trabajo tiene como objetivo el uso de compuestos orgánicos, tipo α-diiminas, con la finalidad de provocar una alteración estructural del colorante azul de metileno; proponiendo dicha modificación como clave para la pérdida o cambio de algunas propiedades físicas o químicas de este colorante; ocasionando con esto una variación en su estabilidad. La reacción entre las α-diiminas sintetizadas y el colorante azul de metileno fue evaluada por espectroscopia UV-visible, observando disminuciones significativas en la absorbancia.

Palabras clave: alteración, azul de metileno, α-diiminas.

ABSTRACT

The various structures which have the most synthetic dyes present them great stability. The presence of chromophore groups is due to the generation of a certain color, and the existence of auxochrome groups determining color intensity. This work aims to use α-diimine, organic compounds, such in order to cause a structural alteration of methylene blue dye; proposing this amendment as the key to the loss or change of some physical or chemical properties of this dye; with this causing a variation in its stability. The reaction between the α-diimine synthesized and methylene blue dye was evaluated at different times by UV- visible spectroscopy, observing significant decreases in absorbance.

Key words: alteration, methylene blue, α-diimine.

INTRODUCCIÓN

Los colorantes son estructuras complejas con alta solubilidad y estabilidad en agua, posterior a su uso, son considerados como contaminantes de aguas residuales (Elías, (2012). Existen diferentes métodos para el tratamiento de estas, sin embargo, los métodos convencionales de tratado de aguas residuales no logran una completa remoción del compuesto. La presencia de colorantes en ecosistemas acuáticos genera serias alteraciones ambientales (Glynn y Gary ,1999).

La estructura química básica de la mayoría de los colorantes es el anillo de benceno. Los colorantes están compuestos en general, por dos o más anillos de benceno unidos por enlaces químicos bien definidos (cromóforos) que se asocian con la producción de color y grupos que intensifican el color (auxocromos). Algunos de los grupos cromóforos más comunes que se encuentran en los colorantes son: $-CH_3$, C=C, C=O, C=S, C=N, N=N, N=O y NO_2. Los grupos auxocromos tales como OH y NH_2, así como todos sus derivados (-O-, -OR, -OAr, -NHR, $-NR_2$), tienen la propiedad de intensificar o disminuir considerablemente la acción colorante de los grupos cromóforos (Bautista, 2011). Por lo que se plantea, que una alteración en dichos grupos puede provocar una disminución en la estabilidad de estos compuestos. Una propuesta para lograr dicha modificación es el uso de compuestos orgánicos cuya estructura contenga grupos activos, bases de Schiff.

Los compuestos conocidos como iminas, azometinos, anilos o bases de Schiff, son los productos de la condensación de aminas primarias con compuestos carbonílicos. Poseen la fórmula general RR'C=NR'', donde R'' representa un grupo alquilo, arilo, cicloalquilo o heterocíclicos (nunca hidrógenos) que hacen que la base de Schiff sea una imina estable (Hernández, 1995). La química del doble enlace C=N ha jugado un papel vital en el progreso de la química, debido a la presencia de un par de electrones desapareados en el átomo de N y del carácter general donador del doble enlace (Revenga, 2009). Los compuestos con grupos azometino han sido utilizados como ligandos en química de coordinación y como reactivos en síntesis farmacéutica, en donde destaca su acción antitumoral atribuida a la presencia del grupo C=N con diversos sustituyentes.

En el presente trabajo, se llevará a cabo la síntesis de bases de Schiff derivadas de la condensación de 1,2-etildiamina con aldehídos aromáticos; ya que estos reactivos generan α-diiminas; compuestos que contienen en su estructura dos grupos azometino.

Como parte inicial de este trabajo, se llevó a cabo la síntesis y caracterización por diferentes técnicas espectroscópicas de α-diiminas a partir de 1,2-etildiamina con los aldehídos *p*-dimetilaminobenzaldehído y furfural (Pavia, Lampman, Kriz, 2009). En la segunda parte se llevó a cabo la degradación del colorante azul de metileno con las α-diiminas sintetizadas. Evaluando las variaciones de absorbancia a diferentes tiempos de reacción.

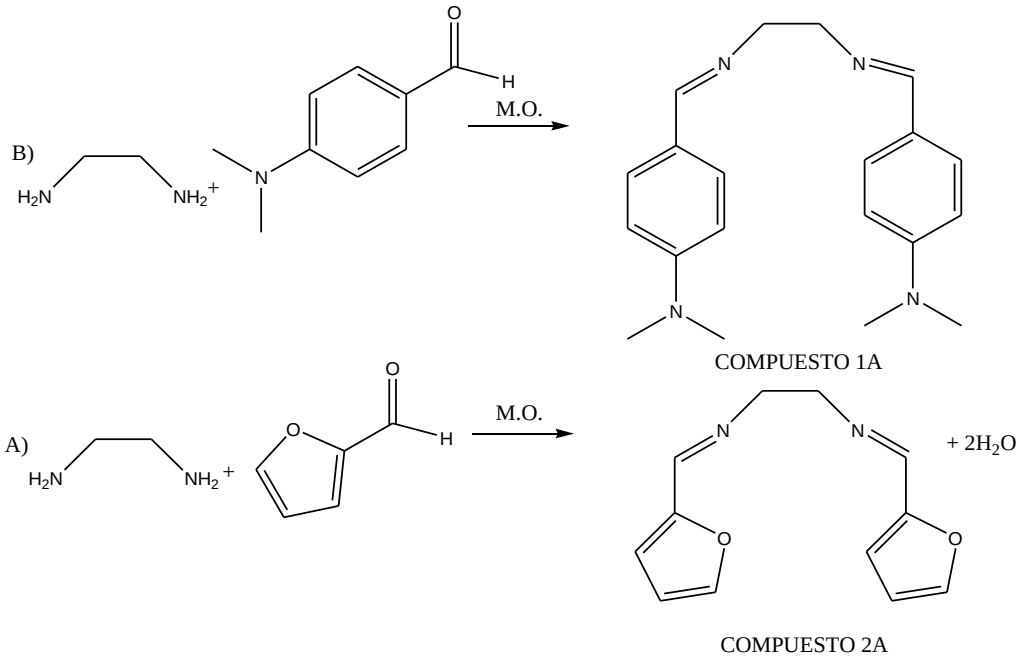
METODOLOGÍA

Síntesis de α-diiminas

Las iminas fueron sintetizadas por condensación (esquema 1) entre:

a) *p*-dimetilaminobenzaldehído con 1,2-etildiamina (2:1)
b) furfural con 1,2-etildiamina (2:1)

La reacción se llevó a cabo en microondas durante 10minutos, posteriormente se llevó a cabo la purificación de cada producto mediante cromatografía en columna. La verificación de los productos obtenidos fue llevada a cabo por cromatografía en capa fina y posteriormente se caracterizaron ambos compuestos mediante espectrometría de masas, espectrofotometría de IR, RMN ^{1}Hy RMN ^{13}C.



Esquema 1. *Reacción de a)1,2-etildiamina con p-dimetilaminobenzaldehído y b) 1,2-etildiamina con furfural.*

Degradación de azul de metileno

La reacción se llevó a cabo con azul de metileno y α-diiminas 1A y 2A, en microondas con un tiempo de 5 minutos agregando utilizando como solvente metanol:

a) Reacción 1: 100μL de solución (0.01M) de azul de metileno y 0.05g. De compuesto 1A.
b) Reacción 2: 100μL de solución (0.01M) de azul de metileno y 0.05g. De compuesto 2A.

Además se realizaron experimentos utilizando la Química Verde, agregando solo azul de metileno y las dos diaminas en microondas, pero el tiempo de reacción era más largo y las temperaturas más elevadas.

Las reacciones se mantuvieron en agitación y se tomaron alícuotas cada 5, 15, 30, 60, 90 y 120 minutos a partir del tiempo cero de cada reacción.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

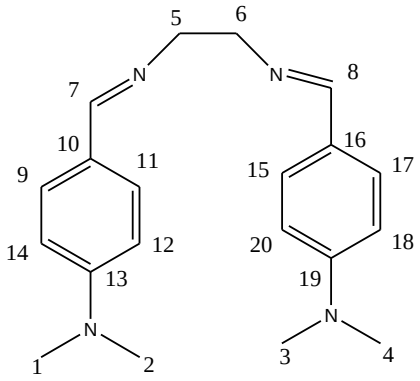
Se efectuó la reacción del compuesto *p*-dimetilaminobenzaldehído con 1,2-etildiamina (1A) y furfural con 1,2-etildiamina (2A) para la formación de iminas [Esquema 1].

Es importante mencionar el tiempo de reacción es muy corto y el rendimiento de los productos es óptimo. En la siguiente tabla se resumen algunas de las propiedades de los compuestos sintetizados.

Tabla 1. *Propiedades físicas de los compuestos sintetizados.*

Compuesto	Fórmula molecular	Masa molecular	Estado físico, color	Punto de fusión (ºC)	Rendimiento (%)
1A	$C_{20}H_{26}N_4$	322.4	Cristalino, naranja	138-140	92
2A	$C_{12}H_{12}N_2O_2$	216	Amarillo, sólido	80-82	90

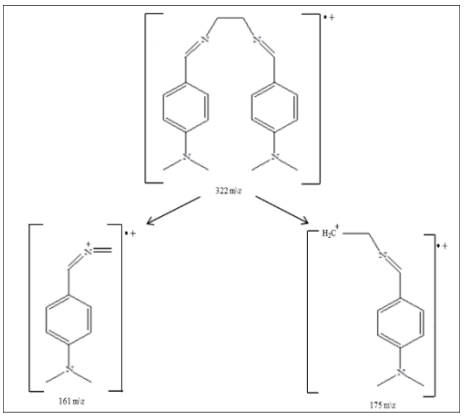
El producto del compuesto 1A (Figura 1) es un sólido naranja. En el espectro de infrarrojo se observa una banda de absorción con frecuencia de 1624 cm^{-1} asignada a la vibración de alargamiento del enlace ν(C=N).



En el espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 1A. Dos señales simples para cada metilo a 2.98 y 3.01 ppm que corresponden a 6 hidrógenos de los cuatro grupos metilo C-1 a C4; a 3.86 ppm se observa una señal que integra para 4 hidrógenos asignado a los hidrógenos de los dos grupos metileno C-5 y C-6; en la región de 6.65-7.58 ppm se observa una señal múltiple que integra para 8 hidrógenos asignados a los hidrógenos aromáticos C-9, C-11, C-12, C-14, C-15, C-17, C-18, C-20; a 8.15 ppm se observa una señal simple que integra para 2 hidrógeno asignada al hidrógeno del carbono imínico C-7 y C-8.

En el espectro de ^{13}C-RMN (100 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 1A. Una señal a 40.21 ppm asignada al C-1, C-2, C-3, C-4 del grupo metilo; una señal a 62.03 ppm asignada al C-5 y C-6 del grupo metileno; en el intervalo entre 111.58-129.50 ppm se observan señales asignadas a los carbonos aromáticos C-9 a C-20 y una señal a 162.35 ppm asignada al carbono imínico C-7 y C-8.

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 1A (m/z 322 M+)• y confirma el peso molecular propuesto para $C_{20}H_{26}N_4$. Los picos con relación m/z 161 y 175 corresponden, de acuerdo con el patrón de fragmentación que se propone en la Figura 2.



El producto del compuesto 2A (Figura 3) es un sólido amarillo-claro. En el espectro de infrarrojo se observa una banda de absorción con frecuencia de 1645cm^{-1} asignada a la vibración de alargamiento del enlace ν(C=N).

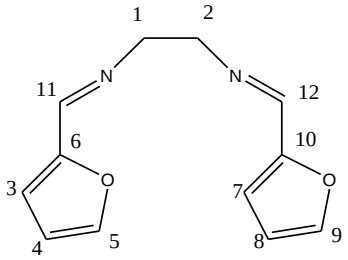


Figura 3. *Compuesto 2A.*

En el espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 2A. Una señal a 2.62 ppm que integra para 4 hidrógenos que corresponden a los hidrógenos asignadosa C-1 y C-2; en la región de 6.69-7.40 ppm se observa una señal múltiple que integra para 6 hidrógenos asignados a los hidrógenos aromáticos C-3, C-4, C-5, C-7, C-8, C-9; a 7.82 ppm se observa una señal simple que integra para 2 hidrógenos asignada al hidrógeno del carbono *imínico* C-11 y C-12.

En el espectro de ^{13}C-RMN (100 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 2A. Una señal a 62.35 ppm asignada al C-1 y C-2; en el intervalo entre 112.15-143.50 ppm se observan señales asignadas a los carbonos aromáticos C-3 a C-10 y una señal a 160.43 ppm asignada al carbono imínico C-11 y C-12.

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 2A (m/z 216 M+)• y confirma el peso molecular propuesto para $C_{12}H_{12}N_2O_2$. Los picos con relación m/z 108 y 95 corresponden, de acuerdo con el patrón de fragmentación que se propone en la figura 4.

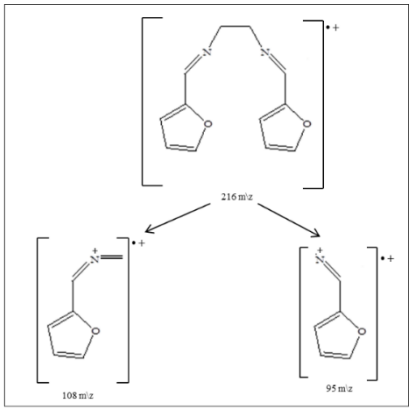


Figura 4. *Patrón de fragmentación*

Además, estos productos (1A y 2A) se emplearon como agentes degradantes del colorante azul de metileno midiendo su actividad mediante un análisis espectrofotométrico. La figura 5 muestra el espectro típico del colorante azul de metileno en la región visible, registrando una absorbancia máxima a 665nm en agua.

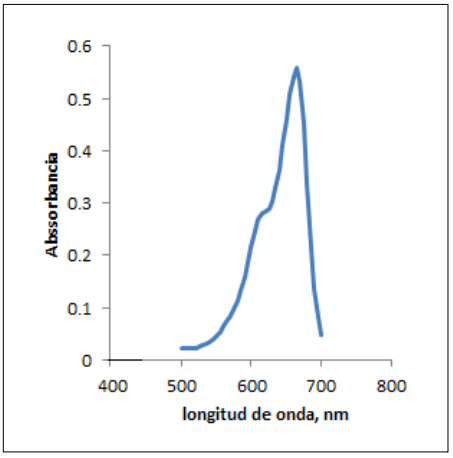
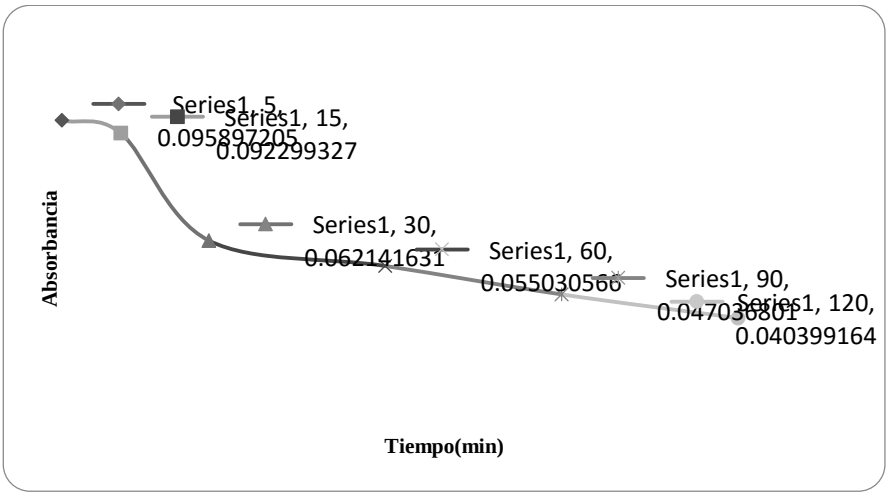
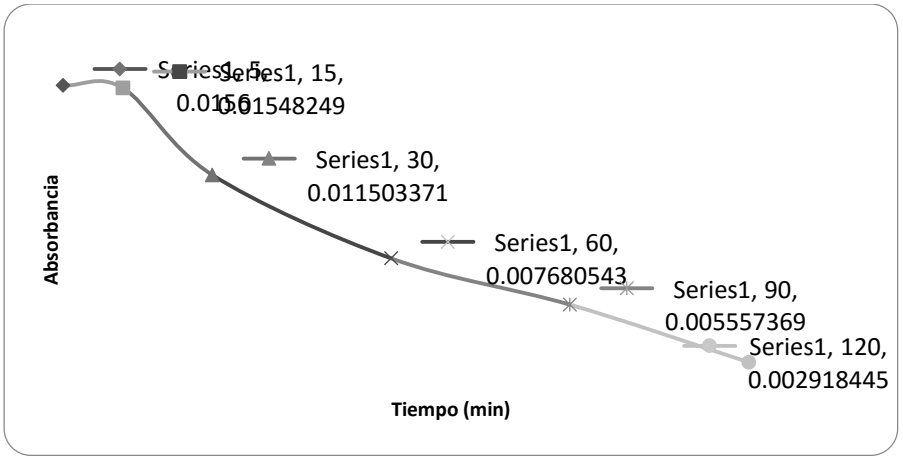


Figura 5. *Espectrotípico del colorante azul de metileno.*

Una vez terminado el tiempo de reacción en microondas del compuesto 1A y azul de metileno, se continuó con agitación, se tomaron alícuotas en los diferentes tiempos y preparando soluciones a una misma concentración, se observó una disminución de la absorbancia en Uv-Vis a medida que se incrementó el tiempo de reacción en un lapso de 24 horas. En las figura 6 se muestran los resultados en decremento de la concentración de azul de metileno, sin consumirse en su totalidad el colorante.



Posteriormente se continuó a evaluar el compuesto 2A con azul de metileno, siguiendo el mismo procedimiento anterior, obteniendo los siguientes resultados. (Figura 7)



Como puede observarse en grafico el azul de metileno no se consumió en su totalidad. Además, desde los primeros minutos de reacción se registraron absorbancias menores a 0.1 utilizando ambos compuestos (1A y 2A). Cabe resaltar, que el compuesto 2A presentó mayor eficacia en la degradación del colorante azul de metileno.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten confirmar el uso de compuestos orgánicos, sintetizados en el laboratorio como posibles alternativas en la remoción del colorante azul de metileno. Específicamente los compuestos propuestos muestran buenos resultadosprovocando una disminución en la intensidad del color generado por este colorante.

Los residuos de la degradación se transforman en moléculas más pequeñas, sin embargo, se está llevando a cabo la elucidación de las estructuras probables que se forman.

REFERENCIAS

Bautista, S.L. (2011). *Degradación de colorantes (azul de metileno) por métodos electroquímicos.* Tesis de grado. Universidad Veracruzana. Córdova Veracruz, México.

Elías X., (2012). Reciclaje de residuos industriales. *Residuos sólidos urbanos y fangos de depuradora*, Madrid. Diaz de Santos S.A.

Glynn J. y Gary W., (1999). *Contaminación del agua. En Ingeniería ambiental. México.* Prentice Hall.

Hernández R. (1995). *Estudio de la capacidad coordinante de Bases de Schiff derivadas de orto- y meta-fenilendiaminas.* Tesis de grado. Universidad de la Laguna.

Klages F., (1968). Los colorantes orgánicos. En *Tratado de química orgánica.* Tomo III campos especiales. Reverte S.A.

Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., &Vyvyan, J. R. (2009).*Introduction to spectroscopy*. 4ta Ed. Brooks/Cole Cengage Learning

Revenga M., (2009). *Síntesis y caracterización de ligandoshidroxilados de bases de Schiff. Aplicación al desarrollo de sensores y biosensores.* Tesis de grado. Universidad Autónoma de Madrid. Madrid, España.

Estudio de un indicador natural. Extracción y caracterización de curcumina a partir de los rizomas de cúrcuma cultivada en lagunillas estado Mérida, Venezuela

Ramírez Ramírez Jeans Wills[1], Guillén Guillén Marilia[2], Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio[2]

[1]Postgrado en Química de Medicamentos, Facultad de Farmacia y Bioanálisis
Universidad de los Andes, Mérida, 5101, Venezuela

[2]Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química. Facultad de Ciencias.
Universidad de los Andes. Mérida, 5101. Venezuela

gerzon@ula.ve

Fecha de aceptación: 25 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La extracción de compuestos de origen natural es una de las industrias en mayor crecimiento debido a los beneficios que presentan frente a sus análogos de origen sintético. En esta investigación se extrajo el principal compuesto coloreado de los rizomas de la cúrcuma (*Curcuma longa L.*): Curcumina ($C_{21}H_{20}O_6$) (1*E*,6*E*)-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadieno-3,5-diona, con un rendimiento del 3.42% tras 8 horas de extracción, utilizando un sistema de extractor soxhlet con solventes orgánicos (hexano y etanol). La separación y purificación se realizó por cromatografía de capa fina y de columna, usando como fase móvil una mezcla de cloroformo- hexano 3:2. El colorante fue caracterizado por análisis espectroscópico de infrarrojo (IR) y ultravioleta visible (UV-Vis), además de su estudio en la sensibilidad de viraje como indicador ácido base.

Palabras clave: cúrcuma longa Linn, curcumina, extracción soxhlet, cromatografía.

ABSTRACT

The extraction of naturally occurring compounds is one of the fastest growing industries because of the benefits that have against its synthetic analogues. In this research the main compound colored rhizome of turmeric (*Curcuma longa L.*) is extracted: Curcumin ($C_{21}H_{20}O_6$)(1E,6E)-1,7-bis(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-1,6-heptadiene-3,5-dione, in a yield of 3.42% after 8 hours of extraction using soxhlet extractor system with organic solvents (hexane and ethanol). Separation and purification was performed by thin layer chromatography and column using as mobile phase a mixture of chloroform-hexane 3:2. The dye was characterized by spectroscopic analysis of visible ultraviolet (UV-Vis) and infrared (IR), in addition to his studio in steering sensitivity as acid-base indicator.

Key words: curcuma longa Linn, curcumin, soxhlet extraction, chromatography.

INTRODUCCIÓN

De los indicadores ácido–base existentes y utilizados en los laboratorios, se destacan los denominados *indicadores sintéticos*. Estos son productos cuya síntesis y manufacturación tienen un costo elevado y su implementación en trabajos que involucren el seguimiento de la acidez o basicidad de un sistema sea más simple y rápida, sin embargo, los indicadores sintéticos no se encuentran a disposición de todas las personas interesadas en realizar estudios y experimentos referentes al tema. Por otro lado, están los *indicadores naturales* cuya obtención casera es bastante económica y utiliza métodos de extracción bastante sencillos (Farrufino *et al.,* 2008). La curcumina ((1E,6E)-1,7-bis(4-hidroxi-3-metoxifenil)-1,6-heptadien-3,5-diona) es un colorante natural procedente de la cúrcuma, especie obtenida del rizoma de la planta del mismo nombre cultivada principalmente en la India y utilizada desde la antigüedad en diversas aplicaciones (Shrikant y Palanivelu, 2008). Este colorante presenta inicialmente un color amarillo intenso y es extraído de las raíces y los tallos de la cúrcuma (Wickenberg *et al.,* 2010*)*. Existen al menos dos formas de la curcumina, ambas tautómeras: el ceto y el enol. El ceto se encuentra en forma sólida y el enol como un líquido (Wickenberg *et al.,* 2010*)*; figura 1.



Figura 1. *Estructura ceto-enol de la curcumina*

La curcumina confiere a la cúrcuma Longa su intenso color amarillo. Se emplea en alimentación como colorante amarillo (E-100) o como aromatizante, aunque también se comercializa para la detección de boro y como indicador del pH (Heredia, 2006).

En la figura 2 se muestra la molécula de curcumina en medio ácido. En medio básico esta molécula puede perder tanto un hidrógeno de cualquiera de los dos grupos –OH como el hidrógeno situado entre las dos cetonas. La pérdida de cualquiera de estos hidrógenos se produce a pH 8-9 (Heredia, 2006).

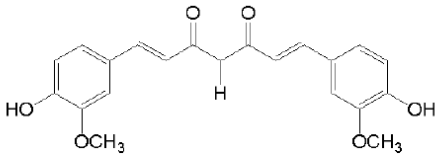


Figura 2. *Molécula de curcumina en medio ácido*

Entre las principales características fisicoquímicas que presenta la curcumina se tienen: un color anaranjado-amarillento, gravedad específica: 0.935, punto de fusión para la forma ceto: 183ºC, sin embargo, para la forma enol el punto de ebullición: descompone y densidad 0.93 g/mL (Pineda, 2006). La curcumina presenta solubilidades en: etanol, cloroformo, acetona, ácido acético glacial, álcalis y éter (Ríos, 2009).

En este trabajo se presenta la extracción y purificación de la curcumina a partir de los rizomas de *Curcuma Longa L*, caracterizando el mismo con los métodos espectroscópicos (IR y UV-vis). Por otro lado se analiza el carácter indicador ácido-base de la curcumina a través de la variación de la longitud de onda (λ) como una función del pH.

METODOLOGÍA

Obtención de los rizomas de cúrcuma:
Los rizomas de cúrcuma de color naranja, carnoso, aovado y piriforme son provenientes de la población de Lagunillas, Municipio Sucre del estado Mérida; dicha población se encuentra ubicada a1070 msnm con una temperatura promedio anual de 23ºC. Se recolectaron para el estudio un total de 1Kg.

Preparación de la pulpa de cúrcuma:
Los rizomas se sometieron a un proceso de lavado y desconchado, cortándolos en pequeñas partes y colocándolas en un recipiente plástico; el peso de la pulpa de cúrcuma húmeda fue de 716,975g (Balanza analítica OAHUSAdventurer (TM)±0.001g, modelo: AR3130). Seguidamente, fueron colocadas en una estufa a 65ºC (Marca: JP Selecta) durante 4 horas, obteniendo un peso final seco de 192.035g. La cúrcuma seca se molió mediante un molino de granos (Corona) y se tomaron 10g que luego pasó por un proceso de desengrase empleando tres alícuotas de 20 mL de hexano (Fisher Scientific 99.8%) durante 8 horas.

Extracción del colorante:
Se utilizó un equipo extractor Soxhlet (Marca: Klax.sa) de 250mL de capacidad y 125mL de etanol (Reiedel de Haen, 95%) como disolvente. El proceso de extracción se realizó durante 7 horas. El extracto naranja fue separado del solvente en un rota evaporador (Marca: Heidolph) a 60ºC.

Separación y purificación de la curcumina:

Se realizó mediante una cromatografía de columna, empleando un sistema de vacío (marca: Kimax) mostrado en la figura 4, utilizando como eluyente Cloroformo: Hexano 3:2. La columna se preparó en una bureta de 50 mL de capacidad (marca: Kimax ±0.1mL) con óxido de aluminio tipo WN-3: neutral (Sigma-Aldrich). La cabeza de la columna se realizó con 0.500g del extracto en 2,5g de alúmina. La pureza de la curcumina separada se comprobó mediante cromatografía de capa fina (CCF).

Escala colorimétrica de pH:

Se prepararon 250 mL de hidróxido de sodio (Reidel de Haen 99%) 0.105 M pesando 1.050 g de la base disolviéndolos en agua destilada. Potro lado se prepararon 250 mL de ácido clorhídrico 0.1 M (Riedel de Haen 37%), midiendo 2.1 mL del mismo ácido disolviéndolos en agua destilada. La solución indicador se preparó pesando 7.0 mg de la curcumina purificada en 15 mL de etanol 95%. Las proporciones de las soluciones preparadas se muestran en la tabla 6. Se utilizó un pH-metro (Modelo Crison pH Meter Basic 20 ºC UPV).

Caracterización y cuantificación:

Espectroscopia FTIR: para el análisis espectroscópico se utilizó un espectrómetro Perkin-Elmer RX1, modelo 1605.

Espectroscopia de Absorción electrónica UV-Vis: la solución se preparó en etanol absoluto (Riedel de Haen, grado reactivo), se realizó un barrido de 800 a 200 nm en un espectrofotómetro, marca: SHIMAZDU UV-mini 1240 en una celda de cuarzo de 1 cm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curcumina pura se obtuvo por evaporación lenta del solvente, siendo un líquido amarillo bastante viscoso y oleoso (figuras 3a y 3b), correspondiente a la forma enólica del compuesto de interés. Entre la característica más importante que se pudo obtener es que al igual a lo reportado en estudios anteriores la curcumina presentó una reacción de descomposición a temperaturas mayores de 80 ºC, así como un cambio de coloración en medio básico a rojo intenso. La cantidad obtenida de curcumina se expresa en la tabla 1.



(a) (b)

***Figura 3**. Fotografía del extracto de la cúrcuma, (a) disolución en etanol 95%. (b) extracto concentrado*

***Tabla 1**. Cantidad promedio de extracto y curcumina obtenidos durante los procesos de extracción con Soxhlet (Etanol)*

$m_{harina\ sometida\ a\ extracción}$ (g)	$m_{extracto}$ (g)	Rend. Extracción (%)	$m_{curcumina}$ (g)	Rend. De curcumina (%)
9.8 ± 1.6	0.9± 0.1	8.9 ± 0.7	0.030 ± 0.006	3.4±0.3

Mediante los análisis realizados al sustrato de los rizomas de cúrcuma, se determinó el porcentaje de humedad de estos comparado con estudios previos realizados en Quindio, Colombia (Ríos *et al.,* 2009), en la cual, se observa la variación de resultados con base en la diferencia de altitud, características del suelo de cultivo y características climatológicas de cada región que consecuentemente alteran las composiciones químicas en los rizomas mostrados en la tabla 2.

***Tabla 2.** Determinación de humedad relativa y porcentaje de extracto graso de los rizomas de cúrcuma estudiados y comparados con un cultivo de otra región*

Región	Altitud (msnm)	Temperatura promedio anual (ºC)	Masa de sustrato inicial (g)	Masa de sustrato seco (g)	% de Humedad relativa (g)	% de extracto graso
Mérida-Venezuela	1070	21-23	716.975	192.035	72.9 ± 1.3	6.8 ± 0.8
Armenia-Colombia	900-4750	18-21	NR	NR	84.7 ± 3.0	0.05 ± 0.02

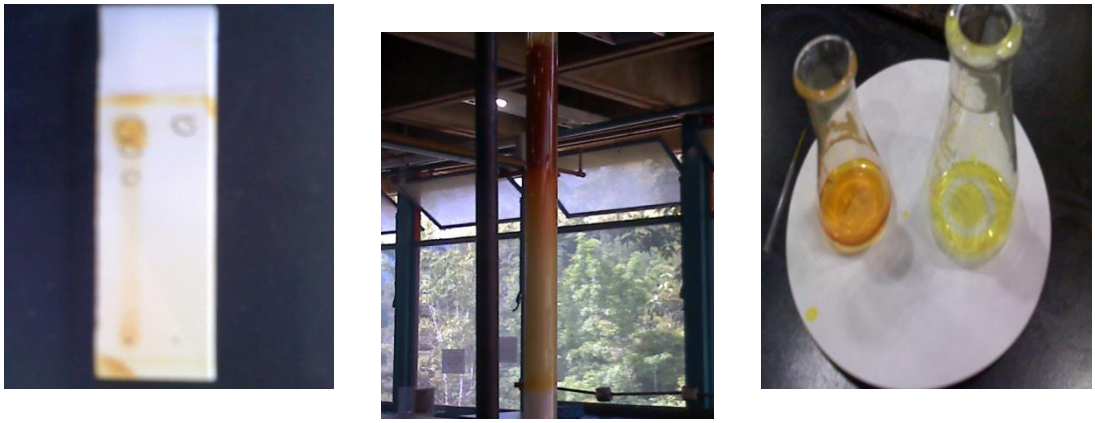
Se realizó una cromatografía de capa fina (CCF) del extracto obtenido de los pigmentos de la cúrcuma, a partir de la extracción Soxhlet en etanol 95%, utilizando como eluyente cloroformo observando tres manchas separadas (figura 4c); sabiendo que la molécula de la curcumina tiene baja polaridad, podría suponerse que es la señal con mayor Rf, sin embargo no fue posible compararlo con una muestra patrón como referencia.

La mezcla de pigmentos contenidas en el extracto se separó mediante cromatografía de columna (figura 4b), en la cual, hubo una buena separación de los pigmentos saliendo en primer lugar el pigmento amarillo

correspondiente a la curcumina (figura 4c), mostrando alta pureza, siendo comprobada esta por una cromatografía de capa fina cuyo valor de Rf resultó en 0.85 (tabla 3).

Tabla 3. *Cromatografía de capa fina realizada al extracto de los pigmentos de la cúrcuma*

Aplicación	Señal	Altura de la señal (cm)	Frente del solvente (cm)	Rf
1	A B C	2.3 3.0 3.4	4.0	0.57 0.75 0.85



(a) (b) (c)

Figura 4. *Fotografías de separación y purificación cromatográfica. (a) Cromatografía de capa fina de la curcumina pura (aplicación 2). (b) Separación de los pigmentos en la columna (c) Pigmentos obtenidos*

La fracción amarilla no pudo ser recristalizada sino que, por evaporación lenta del disolvente se obtuvo un líquido amarillo bastante viscoso y oleoso (figura 4c), correspondiente a la forma enólica de la curcumina. Entre la característica más importante que se pudo obtener es que al igual a lo reportado en estudios anteriores la curcumina presentó una reacción de descomposición a temperaturas mayores de 80ºC, así como un cambio de coloración en medio básico a rojo intenso. La cantidad obtenida de curcumina se expresa en la siguiente tabla 4.

***Tabla 4**. Cantidad de extracto y curcumina obtenidos durante los procesos de extracción con Soxhlet (Etanol)*

Experimento	m_{harina} sometida a extracción (g)	$m_{extracto}$ (g)	Rend. Extracción (%)*	$m_{curcumina}$ (g)	Rend de curcumina (%)**
Exp. 1	10.0	1.1	10.7	0.039	3.7
Exp. 2	10.0	0.8	8.4	0.026	3.1
Exp. 3	9.3	0.7	7.6	0.024	3.5
Promedio	9.8 ± 1,6	0.9± 0.1	8.9 ± 0.7	0.030 ± 0,006	3.4±0.3

* El rendimiento de la extracción se determinó con la masa del extracto oleoso de la mezcla de pigmentos con respecto a la masa inicial de la cúrcuma seca.

** El rendimiento fue calculado considerando la masa del aceite obtenido en relación al extracto concentrado de la mezcla de pigmentos.

Análisis espectroscópico

El espectro uv-vis de la curcumina en la forma enol presentó una longitud de onda máxima λ_{max} en EtOH absoluto igual a 426.0nm con una absorbancia de 0.2363 (adimensional) (figura 5). Causado por la conjugación de los enlaces pi como cromóforos en la molécula. Este tipo de transición de mediana energía involucrada para esta longitud de onda es $\pi \longrightarrow \pi*$ observándose el color amarillo como color complementario, encontrándose la longitud de onda dentro del rango en 420.0-430.0 nm del circulo cromático, así mismo, el valor de desplazamiento de λ_{max} concuerda con los datos reportados para la curcumina.

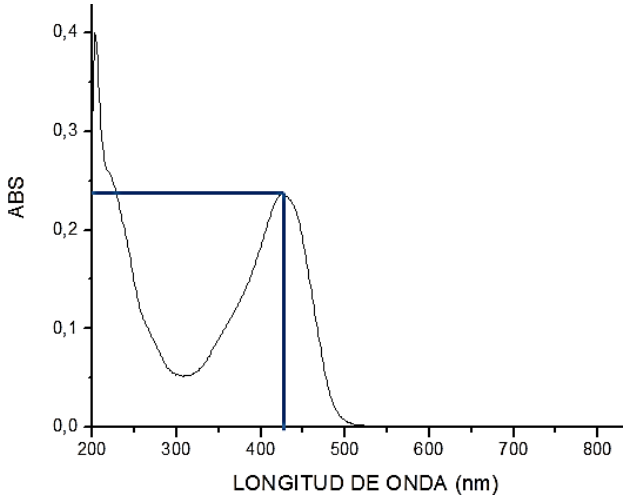


***Figura 5.** Espectro UV-Vis de curcumina en etanol absoluto*

Por otro lado puede observarse que en medio acuoso la solución con el indicador de curcumina se torna de color amarillo brillante ocurriendo transiciones del tipo $n \longrightarrow \pi*$ y $\pi \longrightarrow \pi*$. Para este espectro hay una longitud de onda λ_{max} igual a 426.0 nm y una absorbancia de 0.2332 viéndose el color amarillo como color complementario (Figura 6). Algo similar ocurre con el espectro en medio ácido (Figura 7), con la diferencia de un ligero desplazamiento batocrómico de la longitud de onda en 432.0 nm y un incremento de la absorbancia a 0.7028, conocido como desplazamiento hipercrómico debido a que en la solución en medio ácido se forma una turbidez lo que provoca que la radiación visible que

cruza por la celda o camino óptico sea absorbida con mayor intensidad. De esta manera la especie que predomina en medio acuoso es la forma ceto-enólica según la reacción que se muestra en la figura 8.

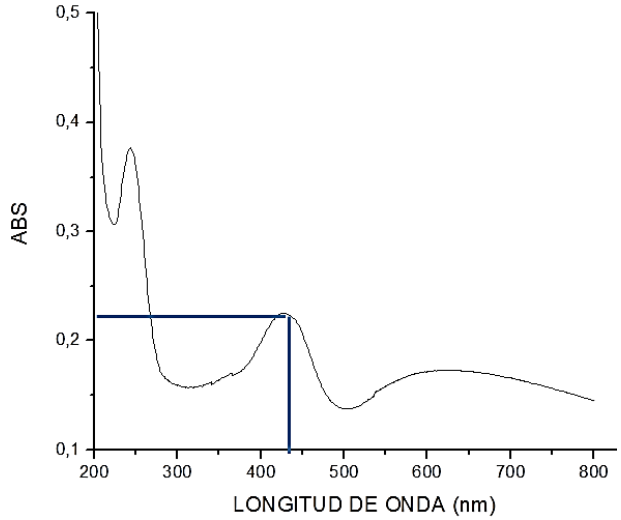


Figura 6. *Espectro UV-vis de la curcumina en medio acuoso*

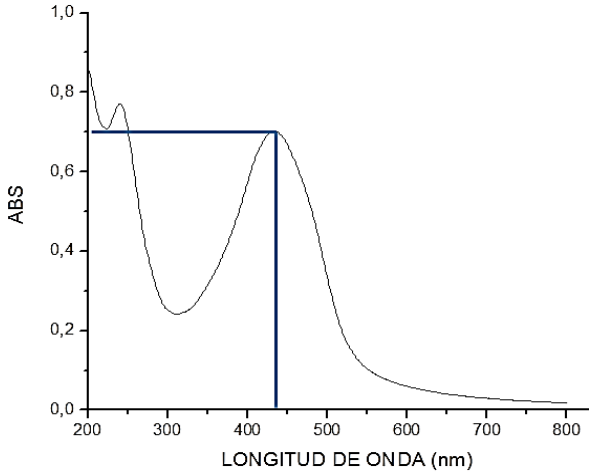


Figura 7. *Espectro UV-vis de la curcumina en medio ácido*

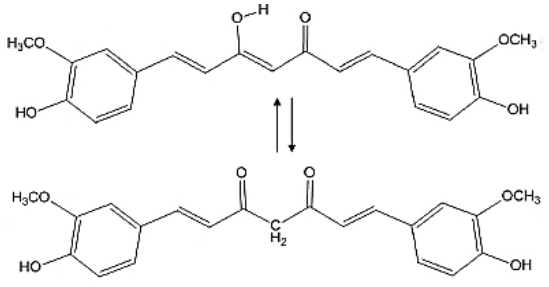


Figura 8. *Forma ceto-enólica de la curcumina en medio acuoso*

En la tabla 5 se expresa la variación de longitud de onda λ_{max} con respecto al pH en la escala colorimétrica.

Tabla 5. *Variación de longitud de onda y absorbancia con el cambio de pH*

Medio	longitud de onda λ_{max}(nm)	Absorbancia	color
Acuoso	631.0 426.0 243.0	0.1732 0.2253 0.3765	Amarillo Amarillo Amarillo
Ácido	432.0 240.0	0.7028 0.7708	Amarillo Amarillo
Básico	461.0 243.0 219.0	0.4070 0.2996 0.2883	Rojo Rojo Rojo

Sin embargo, en medio básico hay una longitud de onda λmax cuyo valor es de 461.0 desplazamiento batocrómico hacia el rojo de menor energía y una absorbancia de 0.4070, observándose el color rojo como color complementario con transiciones del tipo $\pi \longrightarrow \pi*$ (figura 10), predominando la especie molecular que se muestra a continuación en la figura 9:

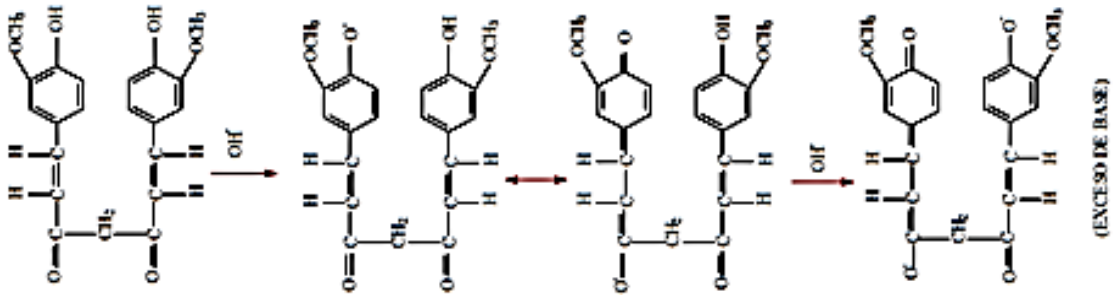


Figura 9. *Mecanismo de desprotonación de la curcumina en medio básico.*

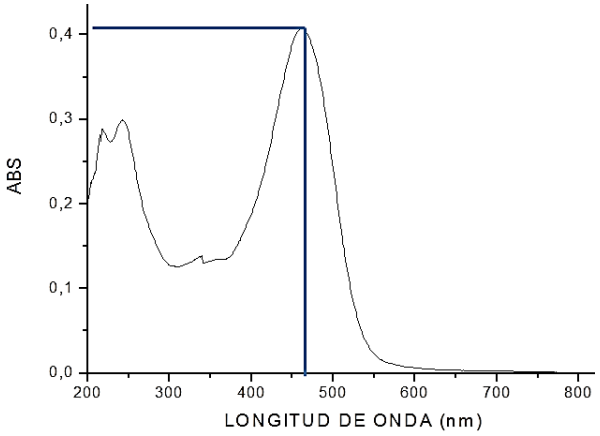


Figura 10. *Espectro UV-vis de curcumina en medio básico*

Con respecto a la caracterización mediante espectroscopia FTIR de la curcumina purificada (figura 11), se observan las principales bandas de los grupos funcionales que coinciden con la estructura de la curcumina en forma enólica, identificando la señal de tensión fuerte O-H a 3432 cm^{-1}, la señal de tensión del enlace C=O a 1650 cm^{-1} de intensidad media. Esta intensidad poco usual de esta banda, se debe a la

deslocalización de carga motivada al tautomerismo ceto-enólico que presenta la molécula de curcumina (figura 1). Por último Se observa también bandas de intensidad débil entre 2000 y 1900 cm^{-1} correspondiente a dobles enlaces C=C conjugados en el esqueleto molecular.

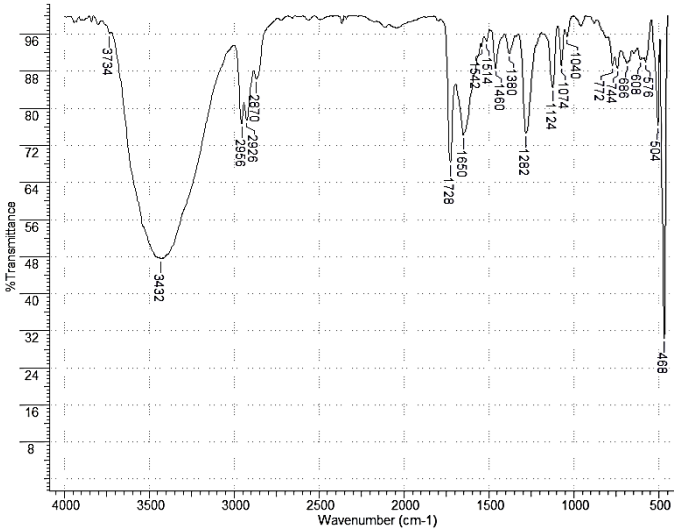


Figura 11. *Espectro FTIR para la curcumina purificada en líquido (forma enólica)*

La escala colorimétrica de pH se realizó con la finalidad de conocer el rango de pH de viraje, siendo útil entre pH 6-8. La tabla 6 muestra las proporciones de las soluciones de la escala colorimétrica con su valor de pH.

Tabla 6. *Variación de pH en función de la variación de las proporciones de ácido y base de la escala colorimétrica*

Solución	$V_{NaOH\ 0.1M}$ (mL)	$V_{HCl\ 0.1M}$ (mL)	Número de gotas de indicador	pH	Color de la solución
1	0	10	10	1.07	Amarillo
2	1	9	10	1.78	Amarillo
3	2	8	10	2.01	Amarillo
4	3	7	10	2.66	Amarillo
5	4	6	10	3.17	Amarillo
6	5	5	10	6.52	Naranja
7	6	4	10	10.66	Rojo
8	7	3	10	11.40	Rojo
9	8	2	10	11.54	Rojo
10	9	1	10	11.88	Rojo
11	10	0	10	12.59	Rojo

CONCLUSIONES

Se logró extraer curcumina a partir de los rizomas de cúrcuma, a través de un método sencillo con un rendimiento cercano al reportado en la bibliografía y de alta pureza, comprobada por métodos espectroscópicos y cromatográficos. De acuerdo a la región donde se encuentre el cultivo puede variar la concentración de la curcumina así como contenido de humedad. Este colorante resultó útil como indicador ácido-base en volumetrías ácido fuerte-base fuerte y no requiere de grandes cantidades del mismo ya que tiene alta sensibilidad.

REFERENCIAS

Farrufino M., Do Rosário A., Ledezma N, León C. (2008). Obtención de indicadores ácido-base a partir de sustancias naturales (vegetales) y determinación de sus rangos de pH. Universidad del Valle, Cochabamba-Bolivia.

Heredia, S. (2006). *Rev. Eureka. Enseñ. Divul. Cien.,* 3(1): 89-103.

Pineda M. (2009). Estudio de especiación química de los compuestos orgánicos diisopropiliminodiacetoamida y curcumina con iones de interés farmacéutico y clínico. Tesis doctoral de la Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Ríos, E., Duque, A., León, D. (2009). Caracterización espectroscópica y cromatográfica de curcumina extraída de los rizomas de Cúrcuma (cúrcuma longa l.) Cultivada en el departamento del Quindío, Rev. Invest. Univ. Quindio (19): 18-22.

Shrikant, M., Palanivelu, K. (2008) *Ann Indian Acad Neurol.* Jan-Mar, 11(1): 13–19.

Wickenberg, J., Lindstedt, S., Hlebowicz, J. (2010). *Nutrition Journal,* 9:43.

Síntesis racémica de 1-(10-nitro-9-antril)etanol

García Martínez Cirilo

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Área de Química, Departamento de Ciencias Básicas, San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas,
México, D.F., CP 02200.

gmc@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 29 de Agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Con el fin de evaluar el incremento en la acidez relativa del hidrógeno bencílico causada por el grupo nitro en los agentes quirales de solvatación análogos de ariletanol, se realizó la síntesis racémica de 1-(10-nitro-9-antril)etanol en dos pasos. En el primero se efectuó la nitración de 9-acetilantraceno con nitrato de acetilo y se obtuvo 28% de 10-nitro-9-acetilantraceno. En el segundo paso se redujo el grupo carbonilo presente en 10-nitro-9-acetilantraceno con hidruro de boro sodio para obtener 1-(10-nitro-9-antril)etanol. El incremento de la acidez del hidrógeno bencílico, se estimó al comparar los desplazamientos químicos de la señal de dicho hidrógeno bencílico observado en los espectros de RMN de protón de 1-(10-nitro-9-antril)etanol y 9-antriletanol racémicos.

Palabras clave: 9-acetilantraceno, derivados de antriletanol, agentes quirales de solvatación, síntesis racémica.

ABSTRACT

In order to evaluate the enhancement in relative acidity of benzylic hydrogen caused by nitro group in arylethanol analogous, the two-step racemic synthesis of 1-(10-nitro-9-anthryl)ethanol was carried out. Commercially available 9-acetylanthacene was treated with acetyl nitrate to give 10-nitro-9-acetylanthracene in 28% yield. This compound was then reduced with sodium borohydride in methanol-THF solution to afford 1-(10-nitro-9-anthryl)ethanol in 32% yield. Acidity enhancement of benzylic hydrogen was estimated by comparison of its chemical shift observed in proton NMR spectra of 1-(10-nitro-9-anthyl)ethanol and 9-anthryletanol, they both in racemic form.

Key words: 9-acetylanthracene, anthrylethanolderivatives, chiral solvating agents, racemic synthesis.

INTRODUCCIÓN

La estructura molecular de los enantiómeros puros de 1-feniletanol (**1***S* y **1***R*), ha servido como modelo para desarrollar agentes quirales de solvatación con carácter ácido. El reemplazo del grupo fenilo por 1-naftilo o por 9-antrilo se hace con el fin de aumentar el efecto de la anisotropía magnética responsable de la no-equivalencia de desplazamientos químicos en el espectro de RMN de protón de solutos racémicos (Pirkle, 1966; Pirkle *et al*., 1977). En un estudio teórico reciente acerca de la acidez del etanol y sus derivados arilfluorados, se encontró que la acidez del hidrógeno de tipo bencílico es proporcional al tamaño del anillo aromático (Ramírez *et al*., 2009). Desafortunadamente los valores de p*Ka* estimados para los hidrógenos de tipo bencílico en la serie estudiada, exceden el límite de detección instrumental y por el momento no es posible determinar experimentalmente dichos valores. Al respecto, se creyó conveniente realizar un estudio preliminar con 1-(9-antril)etanol (**2**), y 1-(10-nitro-9-antril)etanol (**3**) en forma racémica, a fin de evaluar el efecto del grupo nitro en la acidez relativa de los hidrógenos de tipo bencílico. El compuestos **3** es producto nuevo obtenido por reducción de 10-nitro-9-acetilantraceno (**4**), el cual a su vez se obtuvo por nitración de 9-acetilantraceno (**5**). Los avances en el procedimiento de síntesis y la elucidación estructural se discuten en la presente contribución.

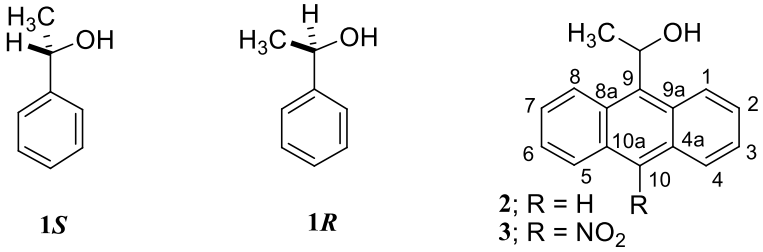


Figura 1. *Estructura de los agentes quirales de solvatación de la primera generación y numeración del anillo de antraceno*

METODOLOGÍA

Preparación de 10-nitro-9-acetilantraceno (4). Variante del procedimiento de nitración publicado por Barker *et al*., 1995. En un matraz esférico de 50 mL con atmosfera de nitrógeno y embudo de adición se preparó, a 24 °C, una solución de nitrato de acetilo mezclando 4.42 g de nitrato cúprico y 16 mL de anhídrido acético recién destilado. Mientras se agitaba esta mezcla, se transfirió al embudo de adición una solución de 1.01 g de **5** disuelto en 4 mL de anhídrido acético (la calidad del sustrato **5** se corroboró por RMN de protón antes de uasrlo). La solución del reactivo se enfrió a 0 °C y luego se le goteó despacio la solución del sustrato **5**. La mezcla de reacción se mantuvo en agitación durante 20 minutos y luego se agregó agua para hidrolizar el anhídrido acético. Después de neutralizar el ácido acético formado, los productos de reacción se extrajeron con diclorometano. La separación y purificación de los productos se efectuó por recristalización fraccionada y cromatografía flash.

Preparación de 1-(10-nitro-9-antril)etanol (3). Procedimiento similar al empleado para reducir 9-trifluoroacetilantraceno (Pirkle *et al*., 1977) y 9-acetilfenantreno (Banoglu y Dufel, 1999). En un matraz esférico de 25 mL con barra de agitación magnética, se pusieron 72 mg del producto **4**, obtenido como se describe arriba, y se disolvieron con mezcla de metanol-tetrahidrofurano (5:3 en volumen). A la solución resultante se le agregaron cuatro porciones de 52 mg c/u de borohidruro de sodio a intervalos de 16 h y se agitó a 25 °C durante 64 h. La mezcla de metanol-tetrahidrofurano se evaporó, el residuo se hidrolizó y el material orgánico se extrajo con diclorometano (2x30 mL c/u). El crudo de reacción libre de disolvente se sometió al proceso de separación por cromatografía flash (hexano-acetato de etilo 3:1).

Metodología de análisis. Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Fischer-Jones; el análisis de infrarrojo en fase sólida, se efectuó con un espectrofotómetro Bruker vector 33 con accesorios de Attenuated Total Reflectance (ATR); el de resonancia magnética nuclear, se efectuó en un espectrómetro Bruker Avance DPX de 300 MHz en soluciones de concentración promedio de 0.02 M del soluto disuelto en cloroformo deuterado.

RESULTADOS

La preparación del compuesto **3** se llevó a cabo como se muestra en la figura 2.

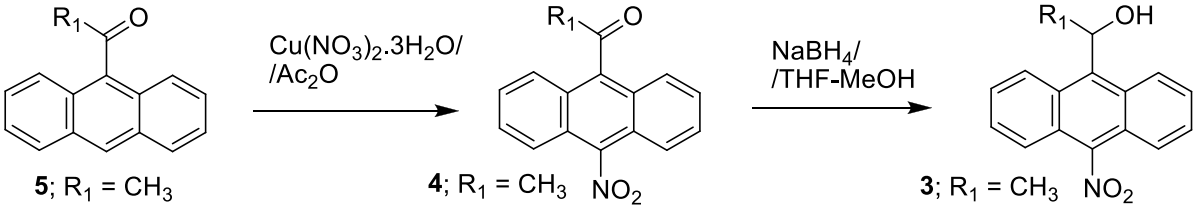


Figura 2. *Preparación de 1-(10-nitro-9-antril)etanol (**3**)*

Con la metodología mencionada arriba se obtuvieron 23 mg del producto **3** (sólido amorfo de color anaranjado, p. f. 122-123 °C). El análisis espectroscópico arrojó los siguientes datos: IR: ν_{max} 3481, 1515, 808 y 765 cm^{-1}. RMN de ^1H: □ 1.950 (3H, d, J=6.8 Hz, CH_3), 2.304 (1H, sa, OH), 6.513 (1H, c, J=6.7 Hz, $CH_{bencílico}$), 7.608 (4H, m, H_2, H_3, H_6 y H_7), 7.873 (2H, dd, J=7.9 y 1.4 Hz, H_4 y H_5), 8.785 (2H, d, J=8.7 Hz, H_1 y H_8). En la nitración de **5** se aislaron tres componentes principales, los cuales se caracterizaron como 10-nitro-9-acetilantraceno (**4**, 28% de rendimiento, cristales amarillos, de diclorometano-hexano, p. f. 193-195 °C. IR: □$_{max}$ 1695, 1531, 1518, 806, 773 y 671 cm^{-1}. RMN de ^1H: □ 2.830 (3H, s, CH_3), 7.646* (2H, t, J=7.6 Hz, H_3 y H_6), 7.691* (2H, t, J=7.7 Hz, H_2 y H_7), 7.918 (2H, d, J=8.2 Hz, H_4 y H_5), 7.950 (2H, d, J= 8.7 Hz, H_1 y H_8); 10-nitro-9-acetiloxi-9-acetildihidroantraceno (**6**, 21% de rendimiento, cristales planos amarillentos, p. f. 162-170 °C. IR: □$_{max}$ 1746, 1723, 1555, 1239, 765, 712 y 639 cm^{-1}. RMN de ^1H: □ 1.785 (3H, s, CH_3), 2.106 (3H, s, CH_3), 7.714-7.414 (8H, m, H_1-H_8), 6.760 (1H, s, H_{10}); y 9-nitro-10-acetiloxi-9-acetildihidroantraceno (**7**, 16% de rendimiento, cristales amarillentos, p. f. 182-184 °C. IR: □$_{max}$ 1740, 1722, 1556, 1220, 768, 730 y 639 cm^{-1}. RMN de ^1H: □ 1.872 (3H, s, CH_3), 2.026 (3H, s, CH_3), 7.692-7.490 (8H, m, H_1-H_8), 6.964 (1H, s, H_{10}). Las estructuras moleculares de los productos principales que se muestran en la figura 3, se corroboraron por difracción de rayos X.

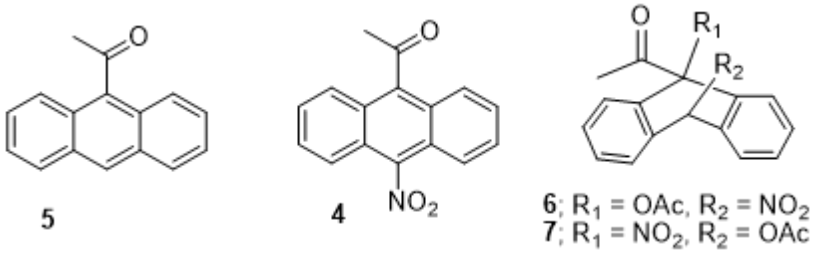


Figura 3. *Estructura de los productos de nitración del sustrato inicial **5***

DISCUSIÓN

Nitración. Con las precauciones mencionadas arriba se efectuó la nitración de **5** varias veces para garantizar la reproducibilidad del experimento. En todas las corridas, el producto deseado **4** se obtuvo

en rendimiento modesto pero fue el componente principal, y los aductos **6** y **7** fueron los productos secundarios. La sustitución de H-10 por el grupo nitro en el sustrato, se infiere por la ausencia de la señal de H-10 en los espectros de RMN de ^{1}H y por la aparición de la banda característica del grupo nitro en el espectro de infrarrojo (ν_{max} = 1531 y 1525 cm^{-1}). La proporción molar promedio de los aductos **6**/**7** fue de casi de 2:1. La nitración generó otros productos que están fuera del objetivo del presente estudio y por lo tanto se ignoraron. En teoría, la rearomatización del aducto **6** daría el producto **4** (Zhang *et al*., 2008), y pensando en mejorar el rendimiento químico, se realizó un solo experimento para rearomatizar el aducto **6**; sin embargo, la reacción procedió con bajo rendimiento y habrá que buscar las condiciones apropiadas.

Se sabe que el nitrato cúprico reacciona exotérmicamente con anhídrido acético y forma nitrato de acetilo. Algunos autores (Dal y Lancaster, 2005; Thaker y Bhattacharya, 1976) han propuesto que el nitrato de acetilo en solución puede disociarse parcialmente en iones acetato y nitronio, como se muestra en la figura 4.

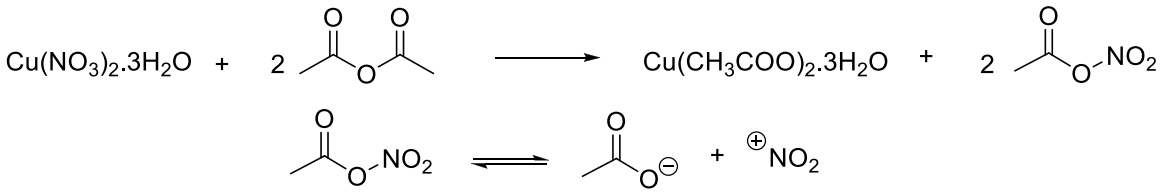


Figura 4. *Formación de nitrato de acetilo*

En principio, si el ion nitronio existiera en solución formaría el complejo de adición con el carbono más nucleofílico del sustrato **5**. Aunque el grupo acetilo en C9 es desactiivante, se podría anticipar que el sustrato **5** experimentaría la adición en C9 y C10 en virtud de que los intermediarios carbocatiónicos resultantes serían de tipo dibencílico y por lo tanto, de alta estabilidad termodinámica. De acuerdo con la proporción de los productos aislados, el carbono C9 dispersaría mejor la carga negativa y parecería más estable que el cabocatión en C10. El carbocatión en C9 podría rearomatizarse mediante la pérdida del protón en C10 y dar 10-nitro-9-acetilantraceno o bien, podría estabilizarse con el ion acetato para formar el aducto **6**. Si la reacción procediera a través del carbocatión en C9, el ion acetato completaría la adición ingresando a C10 ya sea por el mismo lado lado o por el lado opuesto al grupo nitro. En consecuencia, el aducto **6** debería estar constituido por la mezcla de configuración relativa *cis* y *trans*; sin embargo, las estructuras de rayos X de **6** y **7**, corresponden exclusivamente a los isómeros de configuración *cis*. Este resultado apunta hacia el mecanismo de adición concertada en el que los iones nitronio y acetato, o viceversa, se enlazan con los carbonos C9 y 10 al mismo tiempo. La adición *syn* de nitrato de acetilo se ha observado en alquenos de cadena abierta (Bordwell y Biranowski, 1967) y en el 2-furoato de metilo (Kolb *et al*., 1984) pero no en un sustrato de antraceno monosustituido en C9 con un grupo electroatractor.

Reducción del grupo carbonilo. La reducción del grupo carbonilo de **4** se realizó con borohidruro de sodio en metanol-THF. Fue necesario agitar la mezcla de reacción durante tiempos más largos que los reportados para el 9-acetilantraceno y 9-trifluoroacetilantraceno (Pirkle *et al*., 1977). La resistencia del sustrato **4** hacia la reducción del grupo carbonilo, es probablemente causada por el "efecto bloqueador" de los hidrógenos *peri* en C1 y C8, pues estos se ubican en cada cara del grupo carbonilo. Otra característica desfavorable para la reducción, es la posible cetalización y enolización del metilo (Stewart y Teo, 1980). En virtud de que nuestro interés se centró en el producto **3**, se decidió postergar el aislamiento, purificación y caracterización estructural de los productos colaterales. La caracterización estructural del alcohol **3** se hizo con base en los espectros de RMN de protón y de IR; en el primero se observó la señal característica del hidrógeno de tipo bencílico en 6.51 ppm y en el segundo, la banda

del grupo OH (ν_{max} 3105 cm^{-1}). El producto **3** es de alta estabilidad termodinámica pues permanece inalterable durante varios meses a la temperatura promedio de 25 °C.

Efecto del grupo nitro en la acidez del hidroxilo y bencilo del compuesto 3. Una manera práctica de estimar la acidez relativa de un átomo de hidrógeno que forma parte de una molécula orgánica, es mediante su desplazamiento químico (□) en un espectro de RMN de protón. En términos generales, el desplazamiento químico en campo bajo se correlaciona con la desprotección electrónica del átomo o grupo de átomos de hidrógenos que produce la señal en cuestión; o sea, como incremento de la acidez. Con este precedente, se obtuvieron los respectivos espectros de RMN de 9-antriletanol **2** y su homólogo **3** conteniendo el grupo nitro en C10. Se tuvo la precaución de obtener cada espectro en el mismo disolvente, a la misma concentración y en el mismo espectrofotómetro. En el espectro de **2**, se observó la señal cuádruple atribuida al hidrógeno bencílico en 6.500 ppm; mientras que en el del producto **3,** dicha señal se observó en 6.512 ppm. La pequeña diferencia de desplazamiento químico (12 partes por billón) sería el incremento en la acidez del hidrógeno bencílico por efecto del grupo nitro.

El análisis estructural de **4** obtenido por difracción de rayos X, muestra al grupo nitro en C10 casi ortogonal al plano del anillo de antraceno. Esta desviación de la coplanaridad es probablemente causada por la interacción estérica de los oxígenos del grupo nitro con los hidrógenos en C4 y C8. La ausencia de coplanaridad evita la conjugación de orbitales *p*; por lo tanto, la deslocalización electrónica causada por el grupo nitro es prácticamente nula.

CONCLUSIONES

Con el estudio realizado se demuestra que la nitración de 9-acetilantraceno con nitrato de acetilo ocurre mediante el mecanismo de adición *syn* 1,4 en los carbonos 9 y 10 del sustrato **5**, seguido de la eliminación. Este hecho cuestiona la disociación de nitrato de acetilo en solución de ácido acético y anhídrido acético, propuesta por algunos autores. La dificultad de reducir al grupo carbonilo de **4** con borohidruro de sodio, se podría atribuir al efecto bloqueador de los hidrógenos *peri* en C1 y C8, dado que la estructura de **4** determinada por difracción de rayos X, muestra al agrupo acetilo casi ortogonal al plano del anillo aromático. En el producto final **3**, los hidrógenos *peri* en C4 y C6 causan la no-coplanaridad del grupo nitro y el anillo de antraceno; la falta de coplanaridad anula el efecto electroatractor del grupo nitro y causa un modestísimo aumento en la acidez del hidrógeno bencílico.

REFERENCIAS

Banoglu, E., Duffel M. W. (1999). Important peri-interactions on the stereospecificity of rat hydroxysteroid sulfotransferase STa with 1-arylethanols. *Chem. Res. Toxicol*. 12: 278-285.

Barker, S. D., Wilson, K., Norris, R. K. (1995). The nitration of □- and □-acylnaphtahlenes. *Aust. J. Chem*., 48: 1969-1979.

Bordwell. F. G., Biranowski J. B. (1967). Nitrations with acetyl nitrate. V. Nitration of some cis-trans-acyclic alkene pairs. *J. Chem. Soc.* 32: 629-634.

Dal E., Lancaster Ll. (2005). Acetyl nitrate nitrations in [bmpy][N(Tf)2] and [Bmpy][OTf], and the recycling of ionic liquids. *Org. Biomol. Chem*. 3: 682-686.

Kolb, V. M., Darling, S. D., Koster, D. F., Meyers, C. Y. (1984). Nitration of methyl 2-furoate with acetyl nitrate. On the configurations of six isolated intermediary adducts. J. Org. Chem. 49: 1636-1639.

Pirkle, W. H. (1966). The nonequivalence of physical properties of enantiomers in optically active solvents. Differences in nuclear magnetic resonance spectra. I. J. Am. Chem. Soc. 88, 1837.

Pirkle, W. H., Sikenga, D. L., Pavlin, M. S. (1977). Nuclear magnetic resonance determination of enantiomeric composition and absolute configuration of □-lactones using chiral 2,2,2-trifluoro-1-(9-anthryl)ethanol. J. Org. Chem., 42: 384-387.

Ramírez, R. E., García-Martínez, C., Méndez, F. (2009). Influence of fluorine atoms and aromatic rings on the acidity of ethanol. J. Phys. Chem. A, 113: 10753-10758.

Stewart, R., Teo, K. C. (1980). The reduction of aryltrifluoromethyl ketones by sodium borohydride. The Hydride transfer process. Can. J. Chem. 58: 2491-2496.

Thanker, B. T. Bhattacharya, P. K. (1976). Nitration of binary and tertiary Sciff base complexes of Cu(II). Bull. Chem. Soc Jpn. 49: 2845-2848.6.

Zhang W., Ma H., Zhou L., Sun Z., Du S., Miao H., Xu J. (2008). Organocatalytic oxidative dehydration of dihydroarenes by dioxygen using 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone and NaNO2. *Molecules* 13: 3236-3245.

QUÍMICA DEL PETRÓLEO

Efecto del número ácido en las fracciones típicas de un aceite crudo mexicano

Cárdenas Bear César, Peralta Robledo Ricardo Emmanuel *,
Moreno Montiel Noemí, Sánchez Minero José Felipe

Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, ESIQIE, UCyEH,
Departamento de Ingeniería Química Petrolera, México, D.F. CP 07738.

*peralta_team@hotmail.com

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

El efecto de la acidez que presentan las fracciones típicas (IBP-177, 177-274, 274-340 y >340°C) de aceites crudos extraídos en territorio nacional fue estudiada en este trabajo. Para ello, se determinó el número de acidez total (TAN) de acuerdo con el método ASTM D664. Los resultados muestran que conforme disminuye la gravedad API del aceite crudo se incrementa su acidez, observándose una tendencia casi lineal. Sin embargo, esta función no puede ser extendida a las fracciones destiladas, ya que la fracción de 274-340 °C (gasóleo) alcanza una mayor acidez con respecto a las demás, incluyendo el residuo atmosférico (>340 °C), lo cual indica que los compuestos ácidos tienen mayor afinidad por el gasóleo atmosférico.

Palabras clave: acidez, aceite crudo, destilados.

ABSTRACT

The effect of the acidity that present the typical fractions (IBP-177, 177-274, 274-340 y >340°C) of crude oils from México was studied. Thus, the total acid number (TAN) was determined according with ASTM D664. The results show an increase in the acidity when the API gravity decrease, and this trend is almost lineal. However, this function can´t be extended for the distillated fractions since the cut from 274-340 °C (gasoil) reaches a higher acidity in comparison with other fractions, including the atmospheric residue (>340 °C), which indicate that the acid compounds have a higher affinity for the atmospheric gasoil.

Key words: acidity, crude oil, distillates.

INTRODUCCIÓN

El aceite crudo es una mezcla compleja de compuestos formados principalmente por carbono e hidrogeno (hidrocarburos), así como compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno y organométalicos. En particular, la concentración típica de oxigeno es del orden de 0 a 1.5% peso (Wauquier J.-P, 2004), lo cual indica que existen diversos compuestos oxigenados, principalmente asociados a ácidos orgánicos o nafténicos, ya sean de tipo alifático, cíclico o aromático (Sun y Shi, 2012; Laredo *et al.*, 2004). En los últimos años, la acidez del aceite crudo y sus derivados, se ha convertido en un tema de gran interés debido a que los grupos ácidos reducen la calidad del aceite durante su transporte y refinación, provocando problemas severos a los sistemas actuales de refinación (Pabón, 2008; Speight, 2014). En la industria petrolera, el método más utilizado para determinar la acidez a un hidrocarburo es la titulación potenciométrica de acuerdo con el método ASTM D664, la cual establece la cantidad requerida de hidróxido de potasio (KOH) para neutralizar un gramo de muestra. Así, se ha establecido que aquellos aceites con un número ácido total (TAN) menor a 0.5 mg KOH/g pueden ser procesados sin ningún problema, mientras que los aceites que presentan un TAN mayor a 0.5 mg KOH/g se consideran ácidos y por lo tanto, pueden presentar problemas de corrosión (Aderson *et al.*, 2013). a partir de lo anterior, en este trabajo se analizó el efecto que presentan estos compuestos ácidos sobre un aceite crudo extraído en territorio nacional, así como sus fracciones típicas: nafta (IBP-177°C), queroseno (177-274°C), gasóleo (274-340°C) y residuo atmosférico (>340°C). La determinación de la acidez se realizó de acuerdo con el método ASTM D664.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para este trabajo se seleccionaron ocho aceites crudos de diferente gravedad API (36.9, 36.0, 28.6, 27.6, 25.3, 23.3, 21.0 y 11.5°API). Estos crudos pertenecen a diferentes activos localizados en territorio nacional y fueron etiquetados como MX, en donde X representa un número progresivo para identificar cada muestra: 36.9°API (1), 36.0°API (2), 28.6°API (3), 27.6°API (4), 25.3°API (5), 23.3°API (6), 21.0°API (7) y 11.5°API (8).

Posteriormente, se llevó a cabo la destilación de dichos aceites crudos (ASTM D86), obteniéndose cuatro fracciones típicas, las cuales corresponden a una nafta (IBP-177°C), un queroseno (177-274°C), un gasóleo (274-340°C) y un residuo atmosférico (>340°C). Estas muestras en conjunto con el aceite crudo fueron caracterizadas para establecer su gravedad API (ASTM D7042), masa molecular (ASTM D2224) y número de acidez total (ASTM D664).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta el TAN de los diferentes aceites crudos en función de su gravedad API y masa molecular. Los resultados muestran que conforme disminuye la gravedad API del aceite crudo se incrementa su acidez (Figura 1a). Así, para el aceite de 36.9°API su TAN es de 0.08 mg KOH/g, mientras que para el aceite de 11.5°API su TAN es de 0.66 mg KOH/g. En particular, este último aceite presenta un valor superior a 0.5 mg KOH/g, lo cual sería indicativo de problemas de corrosión durante su procesamiento, siendo probablemente necesaria su dilución con otro aceite crudo de menor TAN.

Por otro lado, en la Figura 1b se observa que el valor de TAN de un aceite crudo es directamente proporcional al valor de su masa molecular. De esta forma, conforme aumenta su masa molecular se incrementa su TAN, observándose una tendencia casi lineal. Estos resultados son similares a lo reportado por Feitosa y Marsaioli (2012) y Speight (2014), los cuales señalan que los ácidos nafténicos se encuentran presentes en los compuestos de mayor masa molecular, lo cual está directamente relacionado con una disminución en el valor de gravedad API del aceite crudo.

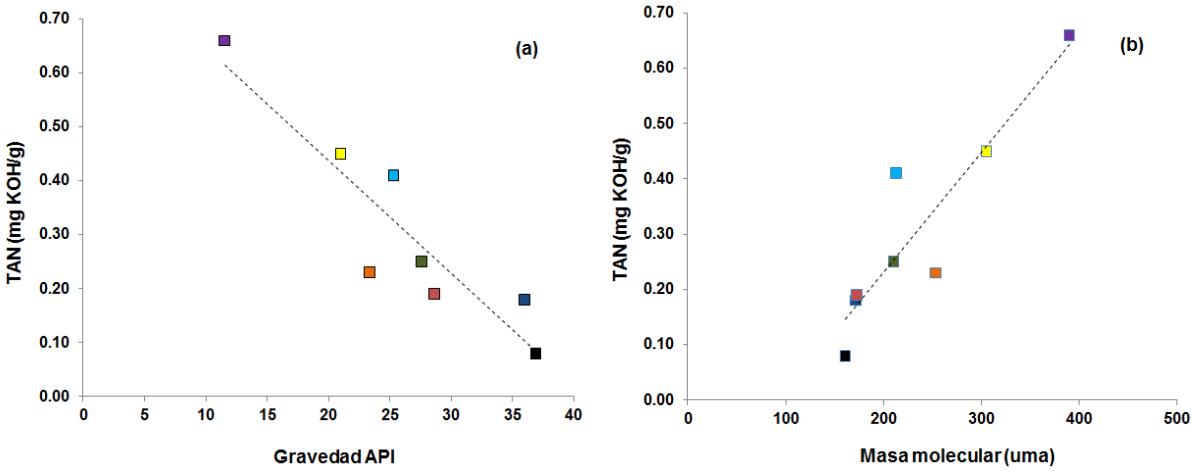


Figura 1. *Comportamiento de la gravedad API y la masa molecular en función del TAN de cada aceite crudo: M1 (—), M2 (—), M3 (—), M4 (—), M5 (—), M6 (—), M7 (—) y M8 (—).*

Por otro lado, en la Figura 2 se muestran los valores de TAN y masa molecular para las fracciones típicas de los aceites crudos evaluados. En la Figura 2a se observa que no existe una funcionalidad entre la gravedad API y el TAN de dichas fracciones. En contraste, la Figura 2b si presenta cierta funcionalidad entre la masa molecular y el TAN. Así, se puede establecer que conforme incrementa la masa de una fracción destilada hasta 200 uma, el valor del TAN aumenta linealmente, observándose que aquellas estructuras químicas con masa molecular promedio en el orden de 180-200 uma son las que presentan un mayor TAN. En seguida, conforme se incrementa la masa molecular por arriba de 200 uma, se observa una disminución en el valor de TAN, lo cual es indicativo de que las fracciones más pesadas del aceite crudo (residuo atmosférico) no contienen la mayor concentración de grupos ácidos.

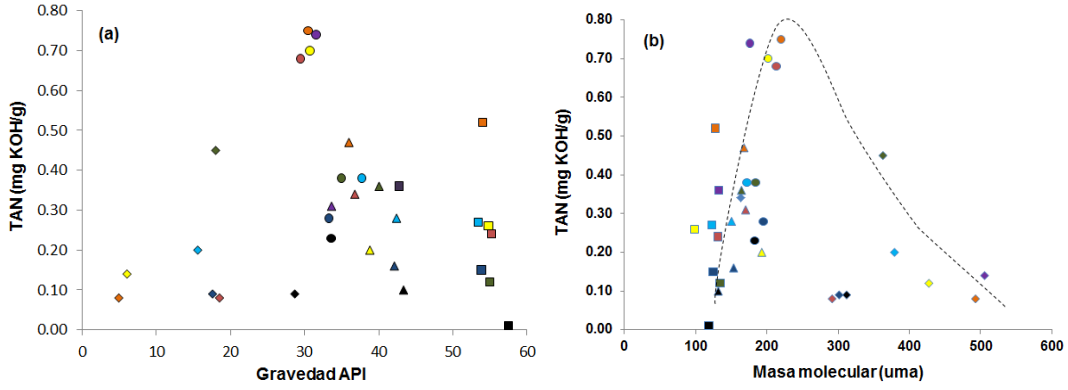


Figura 2. *Comportamiento de la gravedad API y del peso molecular del petróleo en función del TAN de las siguientes fracciones: (□) Nafta,(□) Queroseno, (○) Gasóleo y (◊) Residuo, obtenidos de las diferentes aceites crudos: M1 (—), M2 (—), M3 (—), M4 (—), M5 (—), M6 (—), M7 (—) y M8 (—).*

Finalmente, en la Figura 3 se muestra el valor de TAN como una función de la fracción destilada de cada aceite crudo. Los resultados confirman que la fracción de gasóleo atmosférico es la que presenta una mayor concentración de grupos ácidos. Previamente, Speight (2014) reporto que los ácidos

nafténicos pueden tener un intervalo de ebullición de 200 a 400 °C, siendo este el intervalo en donde se encuentra la fracción de gasóleo atmosférico establecida para este trabajo (274-340 °C).

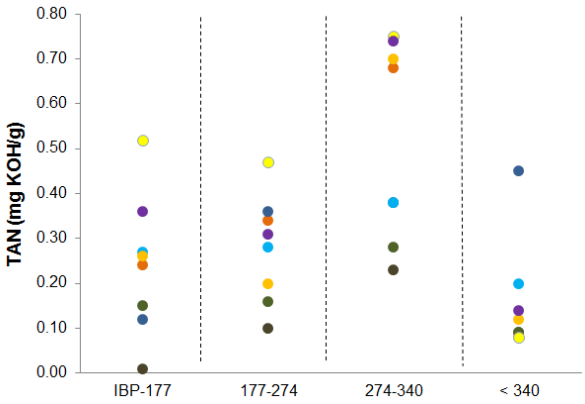


Figura 3. *Comportamiento del TAN en función de las diferentes fracciones de los aceites crudos: M1 (—), M2 (—), M3 (—), M4 (—), M5 (—), M6 (—), M7 (—) y M8 (—).*

En suma, estos resultados permiten esclarecer que la fracción de residuo atmosférico no presenta la mayor concentración de grupos ácidos. Por otra parte, la fracción de gasóleo atmosférico presenta un valor superior de TAN, lo cual es un indicio de que la mayor cantidad de ácidos nafténicos se encuentran en esta fracción, presentando en algunos casos valores que superan el máximo establecido para su procesamiento (0.5 mg KOH/g).

CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó el efecto que pueden producir los grupos ácidos en el aceite crudo y sus respectivas fracciones. Los resultados muestran que conforme disminuye la gravedad API del aceite crudo se incrementa su acidez (TAN), observándose una tendencia casi lineal. Sin embargo, esta función no puede ser extendida a las fracciones destiladas, ya que la fracción de 274-340°C (gasóleo) alcanza una mayor acidez con respecto a las demás, incluyendo el residuo atmosférico (>340°C), lo cual indica que los compuestos ácidos tienen mayor afinidad por el gasóleo atmosférico. Por otro lado en los aceites crudos existe una relación directamente proporcional entre el TAN y la masa molecular, indicando que a mayores valores de TAN, se presentan altos valores de masa molecular. La tendencia que exhiben los aceites crudos, no se extrapola en las fracciones destiladas, probablemente como resultado de la influencia del intervalo de la masa molecular de las fracciones, donde solo el gasóleo está dentro del intervalo de masa molecular de los ácidos nafténicos y consecuentemente esta fracción es la que presenta los mayores valores de TAN.

REFERENCIAS

Aderson K., Goodrich P., Hardcare C., Hussain A., Rooney D.W., Wassell D. (2013). Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids, *Fuel*, 108: 715-722.

Feitosa G., Marsaioli A. G. (2012). Processos naturais de biodegradação do petróleo em reservatorios, *Quim. Nova*, 35: 1628-1634.

Laredo G.C., López C.R., Álvarez R.E., Cano J.L. (2004). Naphthenics acids. Total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils, *Fuel*, 83:1689-1695.

Sun Y., Shi L. (2012). Basic ionic liquids with imidazole anion: New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number, *Fuel*, 99:83-87.

Speight J. G. (2014). High Acid Crudes, Ed. Elsevier, p. 1-29.

Wauquier J.-P. (2004), el refino del petróleo, petróleo crudo, productos petrolíferos, esquemas de fabricación., Ed. Díaz de Santos, p. 1-15.

Pabón M.C., (2008). Determinación de la corrosividad por un ácido nafténico en un acero ASTM-106 grado B en condiciones fluidinámicas mediante gravimetría, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

Análisis de la miscibilidad y desplazamiento del petróleo utilizando CO_2

Hernández Vargas Iván, Durán Valencia Cecilia, López Ramírez Simón

Universidad Nacional Autónoma de México, Unida de Servicios a la Industria Petrolera
Avenida Universidad No. 3000, Universidad Nacional Autónoma de México, D.F. CP 04510.

ihvargas12@gmail.com

Fecha de aceptación: 28 de Julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

La extracción terciaria del petróleo (aceite) consiste en modificar el equilibrio fisicoquímico en el sistema agua-aceite-roca, uno de los objetivos es el de reducir las fuerzas capilares que mantienen al aceite atrapado en el medio poroso. En condiciones favorables, el CO_2 que se inyecta al yacimiento, alcanza la miscibilidad con el aceite, resultado de un proceso dinámico a múltiple contacto. En esta condición las fuerzas capilares desaparecen, logrando una mayor extracción de aceite. El CO_2 es un gas abundante y económico, el cual al mezclarse reduce también la densidad y viscosidad del aceite, lo que favorece su extracción. Por lo anterior para asegurar un diseño adecuado del proceso, es necesario encontrar las condiciones en la que el CO_2 alcanza la miscibilidad. En este trabajo se realizaron una serie de pruebas las cuales muestran que la presión mínima de miscibilidad entre el petróleo y el CO_2 depende principalmente de la composición de ambas sustancias.

Palabras clave: miscibilidad, capilaridad, recuperación terciaria, recuperación mejorada.

ABSTRACT

A tertiary oil extraction modifies the physicochemical equilibrium in the oil-water-rock system, one of the objectives is to reduce the capillary forces that keep the oil trapped in the porous medium. Under favorable conditions, CO2 is injected into the reservoir reaches the miscibility with the oil, the result of a dynamic process multiple contact. In this condition the capillary forces disappear, achieving greater oil extraction. CO2 is an abundant and cheap gas, which when mixed also reduces the density and viscosity of the oil, which promotes removal. Therefore to ensure proper process design is necessary to find conditions in which the CO2 reaches miscibility. In this paper a series of tests which show that the minimum miscibility pressure between the oil and CO2 depends mainly on the composition of both substances were performed.

Key words: miscibility capilarity, tertiary oil extraction, enhanced oil recovery.

INTRODUCCIÓN

El uso de tecnologías que aumenten la producción de aceite es un tema de gran interés en la actualidad ya que este se utiliza como materia prima para varios procesos industriales, además de proporcionar varias sustancias que se utilizan como fuente de energía. Utilizando los conocimientos que se tienen sobre las propiedades fisicoquímicas de las rocas en el yacimiento, así como de las propiedades del aceite se pueden implementar modelos que predicen la movilidad de este, es por eso que se debe de recurrir a información obtenida en laboratorio para tener una mejor comprensión del comportamiento real que tendrá el aceite en el yacimiento.

Se sabe que las propiedades del aceite varían en función de la composición de este, es decir que un petróleo rico en hidrocarburos ligeros tiene menor densidad y viscosidad comparado a un petróleo rico en hidrocarburos más pesados. Basándose en este hecho se puede deducir que es conveniente "diluir" el petróleo con componentes ligeros para así enriquecer este y reducir su viscosidad y densidad, lo cual favorece al desplazamiento del aceite y generara un mayor rendimiento en la extracción del hidrocarburo. En este trabajo se propone al CO_2 como diluyente ya que además de ser una sustancia afín al aceite, es abundante y económico. Como se mencionó, las propiedades del aceite variaran según su composición, por lo que las mejores propiedades posibles se obtendrán al saturarlo con nuestro diluyente, es por esto que se buscara que el CO_2 sea miscible en el aceite.

La miscibilidad es una condición que se tiene entre dos sustancias cuya característica es que sin importar la proporción en la que se mezclen ambas sustancias se tendrá una sola fase homogénea, esto favorece a la extracción del petróleo ya que aseguramos un cambio uniforme en las propiedades de este, además de la desaparición de las fuerzas capilares de la roca. Se puede llegar a la condición de miscibilidad de dos maneras, una de ellas es la miscibilidad a contacto simple, este tipo de miscibilidad se obtienen cuando ambas sustancias se encuentran en las condiciones adecuadas y al primer contacto se formara la mezcla miscible, y la segunda forma de obtener la condición de miscibilidad es las que se conoce como miscibilidad a contacto múltiple; esta miscibilidad consiste en el enriquecimiento paulatino y mutuo de componentes entre ambas sustancias hasta llegar a las condiciones de miscibilidad, en nuestro caso particular el CO2 disolvería algunos de los componentes ligeros del aceite, mientras que el aceite se enriquece poco de CO2, esto hasta que se llegue a una composición que favorezca la miscibilidad (mientras más se parezcan las sustancias las condiciones de miscibilidad dejan de ser tan demandantes, por ejemplo las condiciones de miscibilidad entre el alcohol etílico y el agua)

Cuando la presión del yacimiento está significativamente debajo de la PMM, el efecto primario de la inyección del CO2 es el hinchamiento y la reducción de viscosidad del aceite. El hinchamiento puede causar que parte del aceite residual llegue a ser móvil y recuperable, sin alcanzar el beneficio completo que se observa en un desplazamiento miscible. Generalmente, la presión requerida para alcanzar la miscibilidad entre el CO2 y el aceite es relativamente alta, por lo que el uso del CO2 para recuperar aceite adicional en estos yacimiento, incluye la estimulación individual del pozo, proceso conocido como Huff and puff. En este proceso, el CO2 se inyecta, se deja añejar y la mezcla CO2-aceite obtenida se produce en el mismo pozo. Mientras que en un proceso miscible, el CO2 se inyecta continuamente a través de un pozo inyector para desarrollar un frente miscible que empuja al aceite a los pozos productores. El desplazamiento miscible en el laboratorio resulta en recuperaciones cercanas al 100 %, el desplazamiento a escala de yacimiento recupera menos, debido a la heterogeneidad del medio, la inestabilidad viscosa en el frente de los fluidos, la diferencia de densidades entre los fluidos, provocando la irrupción temprana del CO2 en los pozos productores.

El experimento realizado busca la Presión Mínima de Miscibilidad (PMM), esta condición indica la mínima presión a la que a condiciones dadas de composición y temperatura el CO2 será miscible en el petróleo.

METODOLOGÍA

El experimento consiste en un sistema conformado por un tubo delgado, el cual ayuda a simular un desplazamiento de fluido en una sola dimensión con efectos de mezclado muy bajos, este tubo se lleva a temperatura de yacimiento (70°C) y se llena con aceite de propiedades y composición conocidas, una vez saturado se desplaza CO_2 por el tubo con un gasto fijo, la mezcla de CO_2 aceite es posteriormente "flasheada" y se mide el volumen desplazado de aceite determinando así la efectividad del proceso.

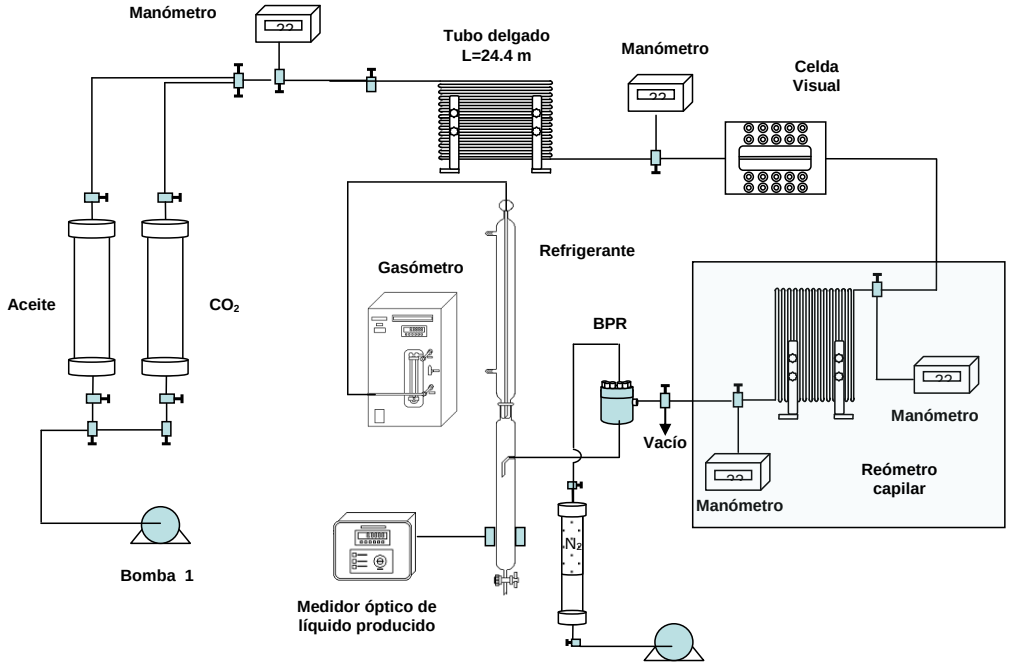


Figura 1. *Diagrama del sistema de medición experimental de PMM.*

En el diagrama se observa el sistema que está compuesto por una bomba que desplaza el aceite y el CO2 a lo largo de un tubo delgado en el cual se miden las presiones de entrada y salida, posteriormente la mezcla formada pasa por una celda visual y un reómetro capilar, los cuales ayudan a entender como varían las propiedades de la mezcla en función de la presión y el tiempo, y para asegurar que se mantenga cierta presión en el sistema se agrega una válvula BPR la cual se conecta a un recipiente en el cual se separa el líquido del gas, a los cuales se midió el volumen para determinar el rendimiento de desplazamiento de aceite.

Para determinar la viscosidad se utiliza un viscosímetro electromagnético. El principio de operación del viscosímetro electromagnético tipo pistón es simple. La figura 11 muestra un diagrama del viscosímetro SPL440. El pistón (P) se sumerge en una cámara de medición (MC) que se llena con el fluido a ser analizado; este viscosímetro contiene dos bobinas magnéticas (C) "A" y "B" dentro de un tubo cilíndrico (B), las cuales están colocadas alrededor de la MC. El Pistón de acero inoxidable dentro de la MC recorre (forzado magnéticamente) una distancia fija a través del fluido. Cuando la MC se llena con el fluido, la bobina "B" se activa y la fuerza magnética ejercida sobre P lo atrae hacia la base de la MC; de esta manera, obliga a que el fluido fluya alrededor del P hacia la apertura del detector. En forma simultánea, la bobina "A" se activa para monitorear magnéticamente el movimiento del pistón, P, corriente abajo. Cuando el pistón, alcanza el fondo de la MC, la bobina "A" se activa y al mismo tiempo la bobina "B" se utiliza para monitorear el desplazamiento del pistón corriente arriba. Cuando el pistón alcanza el extremo superior de la MC, la bobina "B" se activa de nuevo y el proceso se repite. Ya que

la medición del movimiento del pistón se hace en las dos direcciones (hacia abajo y hacia arriba), se supone que las variaciones en el tiempo de travesía debido a la vibración, orientación y flujo no presentan ningún efecto considerable. A lo largo del ciclo, la temperatura del fluido se mide mediante una sonda de temperatura colocada en la base de la MC. Esta tecnología analiza el tiempo de travesía bidireccional del pistón y el tiempo requerido para que éste recorra la distancia fija, la cual se relaciona directamente a la viscosidad absoluta del fluido contenido en el interior de la MC. Por consiguiente, a medida que el fluido dentro de la MC sea más viscoso, el movimiento del pistón será más lento.

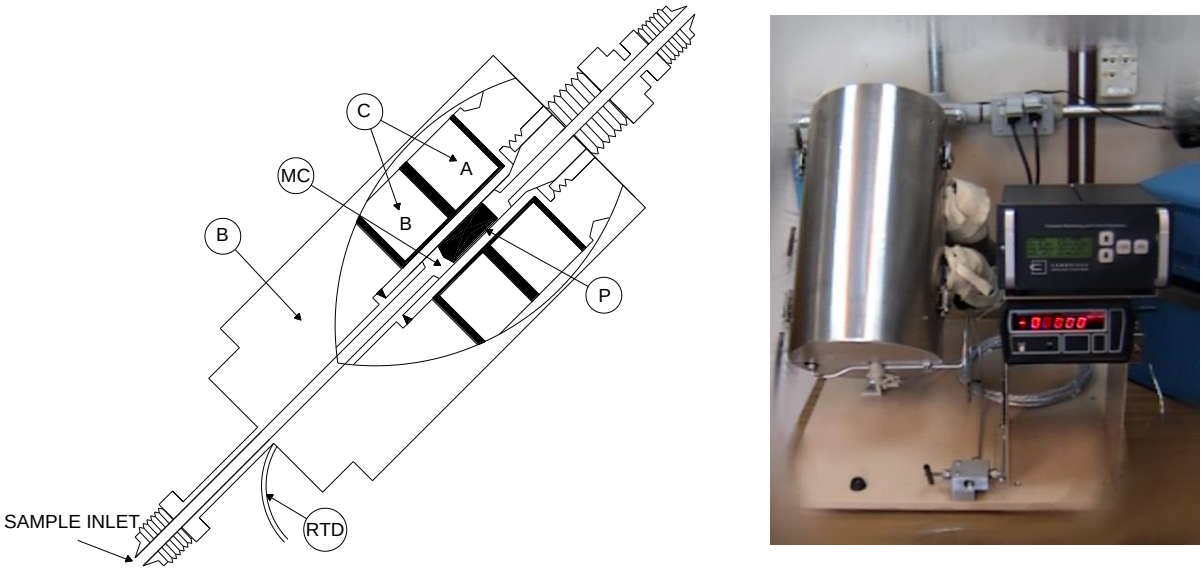


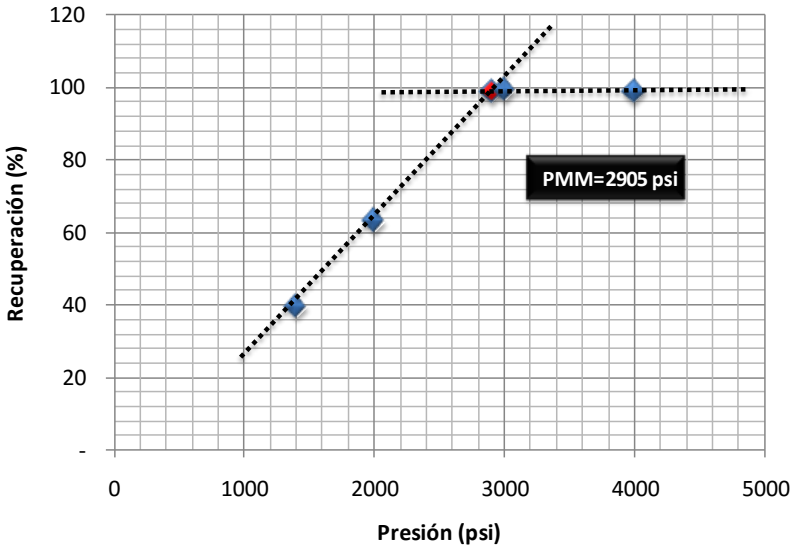
Figura 2. *Viscosímetro electromagnético.*

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar la presión mínima de miscibilidad se realizó el experimento anteriormente descrito a presiones de 1400, 2000, 3000, 4000 y 4700 psi, y se considera la condición de miscibilidad cuando se llega a obtener un 90% del aceite originalmente retenido en el tubo.

Tabla 1. *Porcentaje de recuperación de aceite en función de la presión de inyección.*

Presión	Recuperación (%)
1400	39.41
2000	63.17
3000	99.33
4000	98.76

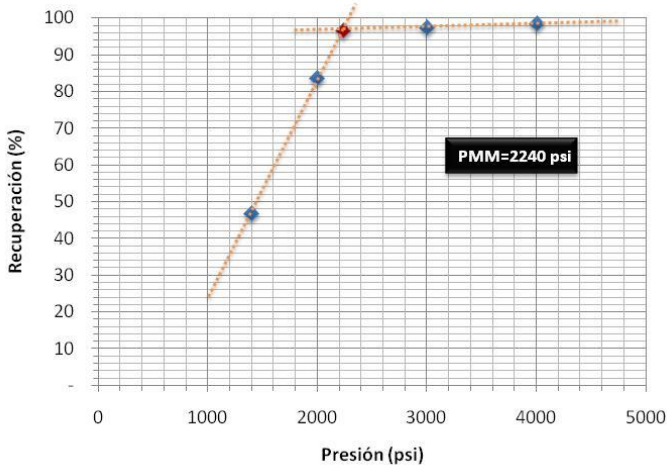


Gráfica 1. *Determinación grafica de la PMM.*

Para medir el efecto de la composición, se enriqueció el aceite anterior con componentes ligeros e intermedios, esto bajo la suposición de que se tendrá un mejor desplazamiento.

Tabla 2. *Porcentaje de recuperación de aceite en función de la presión de inyección.*

Presión	Factor de recuperación (%)
1400	46.73
2000	83.60
3000	97.44
4000	98.58

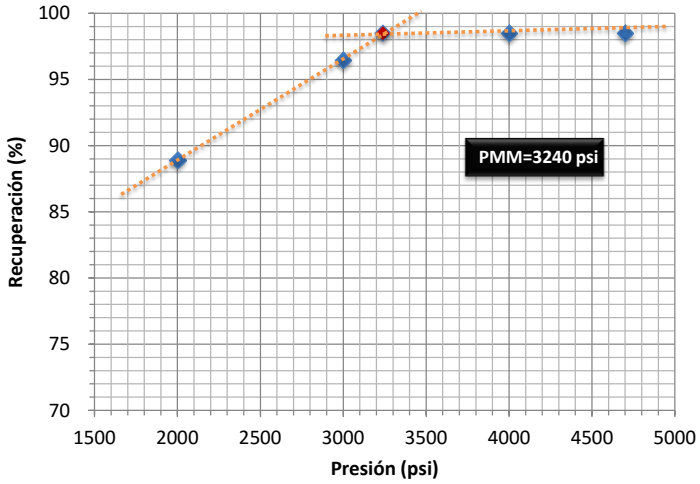


Gráfica 2. *Determinación grafica de la PMM.*

Por último se probó el efecto contrario, es decir probar un aceite con carencia de compuestos ligeros, esto para reafirmar la suposición de que un aceite con estas características presentara un peor desplazamiento.

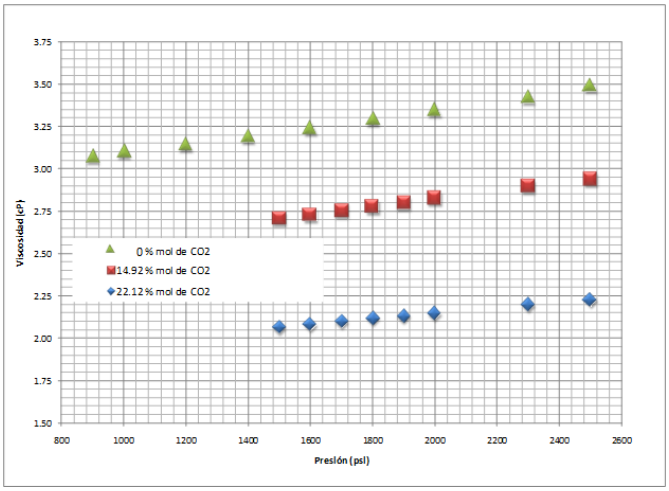
Tabla 3. *Porcentaje de recuperación de aceite en función de la presión de inyección.*

Presión	Factor de recuperación (%)
2000	88.92
3000	96.44
4000	98.53
4700	98.47



Gráfica 3. *Determinación grafica de la PMM.*

Se tomaron varias muestras en los cuales se absorbió una cantidad dada de CO_2, y se le fue medida la viscosidad, dando los siguientes resultados.



Gráfica 4. *Reducción de la viscosidad en función de CO2 disuelto.*

CONCLUSIONES

Los resultados muestran de forma clara que la presión mínima de miscibilidad depende de forma muy importante de la composición del aceite, por lo que un estudio previo es necesario para poder utilizar de manera eficiente este tipo de tecnologías.

Los aceites ricos en compuestos ligeros son los que tienen la PMM más baja, pero de igual manera, son estos aceites los que escasean cada vez más, por lo que una de opción viable para reducir la PMM sería la de "contaminar" el CO_2 con metano o hidrocarburos ligeros, ya que esto generaría un disminución considerable en la PMM.

Aun sin llegar a la PMM la inyección de CO_2 tiene sus ventajas al bajar la viscosidad del aceite, lo cual aumenta su movilidad y en consecuencia el rendimiento de extracción.

REFERENCIAS

Influence of Viscous and Buoyancy Forces on the Mobilization of Residual Tetrachloroethylene during Surfactant Flushing Kurtd Pennell, Garya Pope y Lindam Abriola, School of Civil and Environmental Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia 30332, Department of Petroleum Engineering, University of Texas atAustin, Austin, Texas 78712, and Department of Civil and Environmental Engineering, The University of Michigan,Ann Arbor, Michigan 48109

QUÍMICA TEÓRICA

La densidad electrónica como campo escalar en la generación de gráficas moleculares

Domínguez Soria Víctor Daniel, Aguilar Pliego Julia

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

vdds@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 3 de Septiembre de 2015 Fecha de publicación: 23 de Septiembre de 2015

RESUMEN

Se implementó el método de González-Schlegel para la generación de gráficas moleculares. El método resultó ser un procedimiento robusto y eficiente para este propósito. Se ejemplifica que con la implementación de este método, la generación de gráficas moleculares de campos escalares como la densidad elctrónica pueden llevarse a cabo de manera correcta. La estabilidad de la generación de estas gráficas fue probada en sistemas particulares tamaños considerables en los cuales moléculas pequeñas pueden ser introducidas.

Palabras clave: densidad electrónica, campo escalar, gráfica molecular

ABSTRACT

The Gonzalez-Schlegel method for the generation of molecular graphs was implemented and it resulted to be a robust and efficient method for this purpose. Examples show that the implementation of this new algorithm allows the correct generation of molecular graphs of molecular scalar fields as the electronic density. The stability of the molecular graph generation was tested in particular systems like large sized systems in which small molecules can be introduced.

Key words: electron density, scalar field, molecular graph

INTRODUCCIÓN

En la década de los 60, Hohenberg y Kohn (Hohenberg y Kohn, 1964) enuncian dos postulados a partir de los cuales es posible demostrar que toda la información de cualquier sistema se encuentra en la densidad electrónica ***ρ(r)***. La densidad electrónica ***ρ(r)*** es un campo escalar ya que esta representa la probabilidad de encontrar un electrón en un punto ***(r)*** del espacio. A través de su análisis topológico es posible relacionar este campo con conceptos químicos tales como: átomo, enlace y estructura molecular. La densidad electrónica puede ser evaluada en el punto caracterizado por el vector de posición ***r*** **con** la expresión:

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i}^{occ} |\psi_i(\boldsymbol{r})|^2 \qquad (1)$$

Donde $\psi_i(\boldsymbol{r})$ representan los orbitales moleculares ocupados (*occ*). La densidad tiene asociado un campo vectorial denominado como el gradiente de la densidad, el cual se define de la siguiente forma:

$$\nabla\rho(\boldsymbol{r}) = \frac{\partial\rho(\boldsymbol{r})}{\partial x}\hat{\imath} + \frac{\partial\rho(\boldsymbol{r})}{\partial x}\hat{\jmath} + \frac{\partial\rho(\boldsymbol{r})}{\partial x}\hat{k} \qquad (2)$$

La topología de la densidad es analizada a través de la caracterización de sus puntos críticos (PC). Por medio de la caracterización y clasificación de los PC, la topología de ***ρ(r)*** queda definida (Bader, 1995). Un PC es un lugar cuyo vector de posición lo denotaremos por $\boldsymbol{r}_c$. Existen varios tipos de PC y quedan clasificados por su rango (R) y su firma (S). Para conocer estos valores de estas variables es necesario el cálculo de los elementos de la matriz hessiana ***(H)*** evaluados en el PC. Los elementos de ***H*** corresponden a las segundas derivadas de ***ρ*** *y* pueden escribirse como:

$$H_{ij} = \frac{\partial^2\rho(\boldsymbol{r_c})}{\partial r_{ci}\partial r_{cj}} \qquad (3)$$

Donde r_{ci} *y* r_{cj} son las coordenadas *x*, *y*, ó *z del* PC. Una vez conocidos los elementos H_{ij}, con el objetivo de obtener sus valores propios *λ*, la matriz hessiana ***H*** es diagonalizada ($\boldsymbol{H}^D$).

$$\boldsymbol{H}^D = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix} \qquad (4)$$

De esta manera el rango (R) y la firma (S) del PC vienen dados por el número de valores propios distintos de cero y por la suma algebraica de los signos de cada valor propio, respectivamente. En este sentido, es claro que existen sólo 4 tipos posibles de PC. Estos se clasifican empleando la notación (R,S) como:

- (3,+3) Mínimo local
- (3,+1) Punto de silla con dos valores propios positivos
- (3,-1) Punto de silla con dos valores propios negativos
- (3,-3) Máximo local

De este conjunto de PC, los PC (3,-1) son particularmente interesantes (puntos azules en la estructura de la Figura 1.A). A partir de este tipo de PC surge una serie de puntos en los cuales el valor de la densidad electrónica aumenta su valor de punto a punto. El conjunto de estos puntos forma una línea la cual sigue un camino ascendente, mismo que converge en las posiciones de los PC (3, -3), usualmente llamados atractores. Los PC (3,-3) corresponden a la posición en las que la densidad es un máximo, y de manera general esta posición coincide con las posiciones nucleares. En la literatura a la línea que surge de un PC (3,-1) y conecta a un par de atractores (línea blanca a partir de puntos azules) se le conoce con el nombre de línea de interacción atómica (Bader y Essén, 1984). Esta línea

y su correspondiente PC (3,-1) indican un acumulamiento de densidad entre una pareja de atractores. Por esta razón, a los PC (3,-1) se les conoce como puntos críticos de enlace y a la línea de interacción como *bond path* o camino de enlace. Una gráfica molecular entonces es definida como la unión de líneas de interacción atómica en un sistema electrónico. Esta gráfica molecular coincide con la conectividad representada en la estructura de una molécula (Figura 1B).

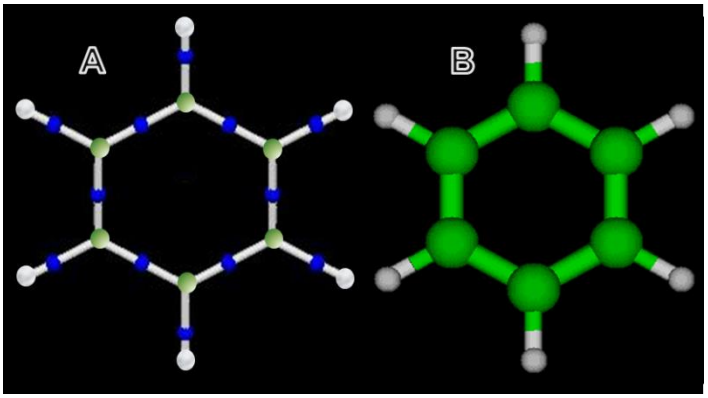


Figura 1. *Líneas de interacción atómica en una gráfica molecular (1A) y molécula de benceno (1B, átomos de carbono e hidrógeno representados por esferas verdes y blancas, respectivamente)*

En este trabajo se mostrará la forma en la que son generadas las líneas de interacción atómica en un sistema multielectrónico con el método de González- Schlegel [], estas líneas serán comparadas con las correspondientes obtenidas con el método de Euler para mostrar algunos de los problemas encontrados en la generación de estas gráficas con el método de Euler dentro del programa deMon2k (deMon2k).

METODOLOGÍA

Para generar las líneas de interacción atómica en un sistema multielectrónico es necesario conocer y caracterizar los PC de $\rho(\mathbf{r})$. Este procedimiento se puede realizar a través de algoritmo conocido como *marching-cube*, los detalles de la implementación de este procedimiento en el programa deMon2k pueden encontrarse en las referencias (Leboeuf et al. 1999 y Calaminici et. al, 2007). una vez ubicados y caracterizados los PC, debemos considerar que el primer paso dentro de cualquier método, capaz de generar una línea de interacción atómica, es el de dejar atrás el punto crítico $\boldsymbol{r}_c$ (3,-1). De esta manera un nuevo punto $\boldsymbol{x}_k$ se obtiene por medio de la ecuación (5), en donde se ha dado un paso de tamaño *s en* la dirección del vector propio $\boldsymbol{e}_\lambda$ correspondiente a valor propio λ más negativo. como se puede notar, la información necesaria (dirección de $\boldsymbol{e}_\lambda$ y valor de λ) para dar este primer paso es obtenida de la caracterización de los PC por medio de diagonalización de la matriz hessiana $\boldsymbol{H}$ en el punto crítico $\boldsymbol{r}_c$ (3,-1) correspondiente.

$$x_k = r_c - s\boldsymbol{e}_k \qquad (5)$$

En la Figura 2 el punto $\boldsymbol{x}_k$ *y el* primer segmento de la línea de interacción atómica son ilustrados por el punto en color naranja y el segmento de línea en azul entre el punto crítico $\boldsymbol{r}_c$ *y* $\boldsymbol{x}_k$, respectivamente.

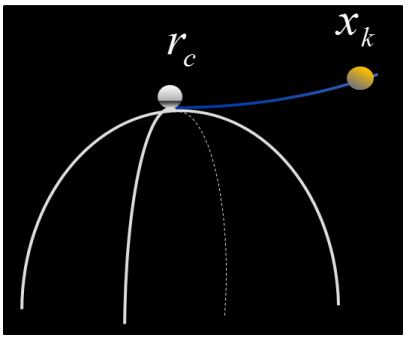


***Figura 2**. Primer paso de la generación de la línea de interacción atómica*

A partir de este nuevo punto $\boldsymbol{x}_k$ es posible hacer uso del método de Euler o el procedimiento propuesto por González y Schlegel (GS) (González y Schlegel, 1989) para obtener las líneas de interacción atómica entre cada par de atractores. En el caso del método de Euler, el siguiente punto en la línea de interacción atómica se calcula solamente dando un paso de tamaño *s* siguiendo al vector gradiente (g_k) evaluado en el punto $x_k$empleando la expresión:

$$x_{k+1} = x_k + s\frac{\nabla\rho(r)_k}{|\nabla\rho(r)_k|}$$

Por otra parte, partiendo del punto $\boldsymbol{x}_k$, en el procedimiento de GS se propone que el segmento de la línea de interacción atómica que existe entre cada par de puntos $\boldsymbol{x}_{k+1}$ **y** $\boldsymbol{x}_k$ se encuentra formado por el arco de un círculo y que en dichos puntos ***x*** **los** gradientes $\nabla\rho$ son tangentes a la trayectoria (Figura 3A). Considerando el hecho que se trabaja en un espacio tridimensional, GS además proponen que esta pareja de puntos se encuentran sobre la superficie de una esfera en donde el círculo se encuentra inscrito (Figura 3B).

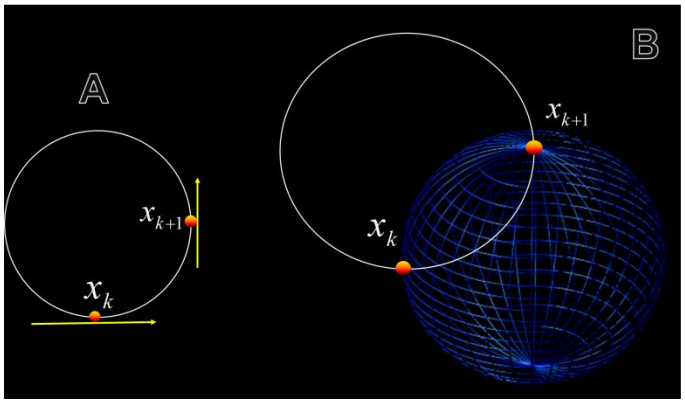


***Figura 3**. Esquema inicial en el procedimiento de GS*

En este punto, el procedimiento propuesto por GS comienza por calcular el centro $\mathbf{x}_c$ *de la* esfera con radio *s/2* en la que los puntos $\boldsymbol{x}_k$ *y el* nuevo punto xk_{+1} se encuentran sobre la superficie. Empleado la información del gradiente $\boldsymbol{g}_k$ evaluado en el último punto conocido de la línea de interacción ($\boldsymbol{x}_k$), el centro de la esfera $\boldsymbol{x}_c$ es calculado con la siguiente expresión:

$$x_c = x_k - \frac{sg_k}{2|g_k|} \qquad (6)$$

Tomando en cuenta la información generada con el procedimiento de GS, el siguiente punto $\boldsymbol{x}_{k+1}$ de la línea de interacción atómica es el resultado de la minimización de la función $\Phi(r)$ en la superficie de la esfera, donde $\Phi(\mathrm{r})$ es una aproximación de la densidad electrónica $\rho(r)$ del sistema. Para llevar a cabo la minimización, GS recurren a la expansión en series de Taylor a segundo orden de $\Phi \approx \rho$:

$$\Phi = \Phi_l + g_l \Delta x_l + \frac{1}{2}\Delta x_l H_l \Delta x_l \qquad (7)$$

En esta expansión el vector $\Delta \boldsymbol{x}_l$ actúa como el vector de desplazamiento entre cada par de puntos $\boldsymbol{x}_l$ sobre la superficie de la esfera. Además del cálculo del vector de desplazamiento, el proceso de minimización requiere del cálculo del vector $\boldsymbol{y}_l$, el cual es un vector de posicionamiento respecto al centro de la esfera $\boldsymbol{x}_c$. La minimización de $\Phi(r)$ requiere que ninguno de los vectores de posicionamiento $\boldsymbol{y}_l$ queden fuera de la superficie de la esfera, dando como resultado que los puntos $\boldsymbol{x}_l$ *y el* punto siguiente de la línea de interacción $\boldsymbol{x}_{k+1}$ permanezcan sobre la esfera. En lo sucesivo, con la finalidad de simplificar el esquema que representa la minimización de $\Phi(r)$, se ha hecho un corte de la esfera sobre el cual el resto del procedimiento de GS es ilustrado. Este corte queda representado por la parte en azul en la Figura 4.

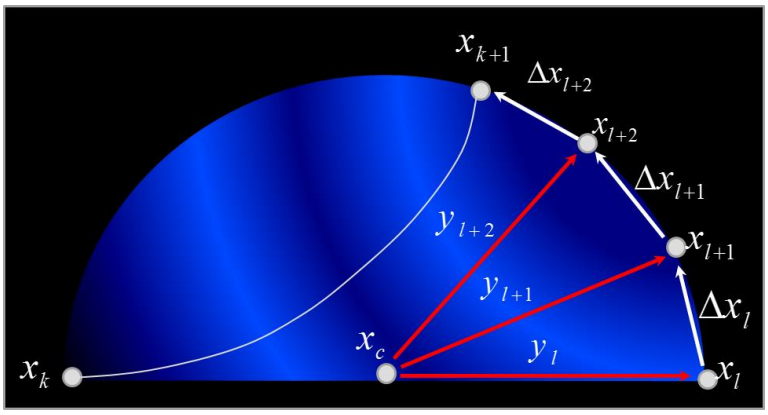


Figura 4. *Esquema del procedimiento de GS para la minimización de $\Phi(r)$ sobre la superficie de la esfera*

Ya que el centro de la esfera $\boldsymbol{x}_c$ ha sido calculado, el procedimiento de GS continúa con el cálculo del primer punto sobre la superficie de la esfera $\boldsymbol{x}_l$ como:

$$x_l = x_c - \frac{sg_k}{2|g_k|} \qquad (7)$$

y la posterior evaluación del gradiente ***g*** **y** la matriz hessiana ***H*** **en el** punto $\boldsymbol{x}_l$. Una vez que los vectores $\boldsymbol{x}_c$ *y* $\boldsymbol{x}_l$ han sido calculados, el primer vector de posicionamiento $\boldsymbol{y}_l$ es calculado como la diferencia:

$$y = x_l - x_c \qquad (8)$$

Con esta información y debido a que la minimización de Φ se encuentra restringida a que:

$$\boldsymbol{y}_{l+1}\boldsymbol{y}_{l+1} = \left|\frac{s}{2}\right|^2 \qquad (9)$$

Es posible escribir el Lagrangiano de Φ como:

$$L(\eta) = \Phi - \frac{1}{2}\eta\left(y_{l+1}y_{l+1} - \left(\frac{S}{2}\right)^2\right) \quad (10)$$

Es posible escribir el Lagrangiano de Φ como:

Por por construcción, de la Figura 4 se puede notar que:

$$y_{l+1} = y_l + \Delta x_l \quad (11)$$

Ahora bien, sustituyendo la ecuación (11) en la ecuación (10), derivando respecto a $\Delta \boldsymbol{x_l}$ e igualando a cero, se obtiene que el multiplicador de Lagrange η es evaluado como:

$$[y_l - (H_l - \eta I)^{-1}(g_l - \eta y_l)][y_l - (H_l - \eta I)^{-1}(g_l - \eta y_l)] = \left(\frac{S}{2}\right)^2 \quad (12)$$

Como se puede notar de la ecuación 12, el cálculo de η sólo puede llevarse a cabo por medio de un procedimiento numérico, en este caso se utilizó el procedimiento de Newton-Rhapson para obtener η como raíz de la ecuación 12. Una vez que el valor de η es conocido, claramente se puede notar que el vector de desplazamiento $\Delta \boldsymbol{x_l}$ puede ser calculado con la siguiente expresión:

$$\Delta \boldsymbol{x_l} = -(g_l - \eta y_l)(H - \eta I)^{-1} \quad (13)$$

Con esta información es posible obtener el nuevo punto $\boldsymbol{x}_{l+1}$ en la superficie como:

$$\boldsymbol{x_{l+1}} = x_l + \Delta x_l \quad (14)$$

El procedimiento de minimización sigue con el cálculo del nuevo vector de posicionamiento $\boldsymbol{y}_{l+1}$ con la ecuación (11) o termina si la norma del vector t, calculado como:

$$t = g_l - \frac{g_l y_l}{|y_l|} y_l \quad (15)$$

Es menor que una tolerancia fijada. Una vez que el procedimiento de minimización en la esfera ha llegado a su fin, el vector $\boldsymbol{x}_{k+1}$ adquiere las coordenadas del último vector $\boldsymbol{x}_l$ calculado durante la minimización. Si este último vector representa a un punto suficientemente cercano a cualquiera de los PC'S (3,-3) se considera que la línea de interacción atómica ha llegado a un atractor, en el caso contrario se prosigue con el procedimiento anteriormente descrito.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A través de la implementación del procedimiento de GS ha sido posible la solución de los problemas presentados en la generación de gráficas moleculares con el método de Euler. A continuación se presentan los casos en los cuales el método de Euler no fue capaz de generar la gráfica molecular del sistema. En las siguientes figuras los resultados obtenidos con el método de GS se presentan a la derecha y aquellos obtenidos con el método de Euler a la izquierda. En la Figura 5A se muestran las gráficas moleculares del cúmulo de Li_7 generadas con ambos métodos. Si bien con los dos métodos las gráficas moleculares a simple vista parecen ser las mismas, existe una diferencia en la parte curva de la línea de interacción. En la Figura 5B se muestra un acercamiento de la parte curva de las líneas de interacción atómica en donde se puede apreciar que la generación de esta parte de la gráfica molecular con el método de Euler produce una línea que no se encuentra bien definida. En contraste, la definición de la gráfica molecular producida con el método de GS muestra que las líneas de

interacción atómica son líneas suaves. El comportamiento oscilatorio generado por el método de Euler no se presenta.

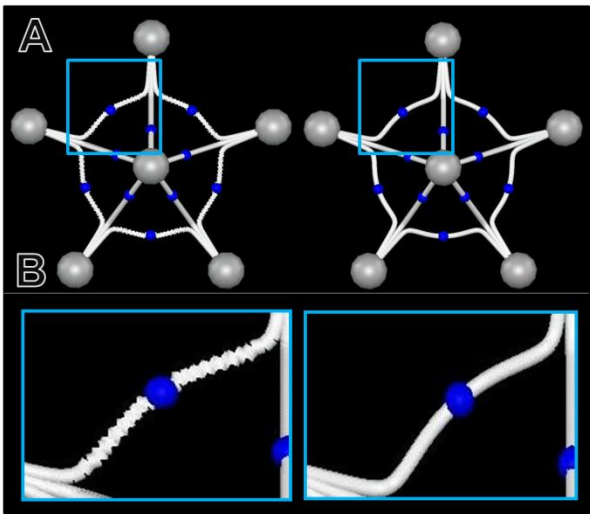


Figura 5. *Gráficas moleculares del cúmulo de Li_7 generadas con el método de Euler (izquierda) y de GS (derecha)*

En la Figura 6 podemos observar la comparación de las gráficas moleculares obtenidas para la molécula de $C_{13}H_{18}O_2$ empleando ambos métodos. En este sistema las diferencias entre los resultados de ambos métodos son claras; en contraste con el cúmulo de Li_7, en este caso el método de Euler no es capaz de generar la conectividad existente en la molécula.

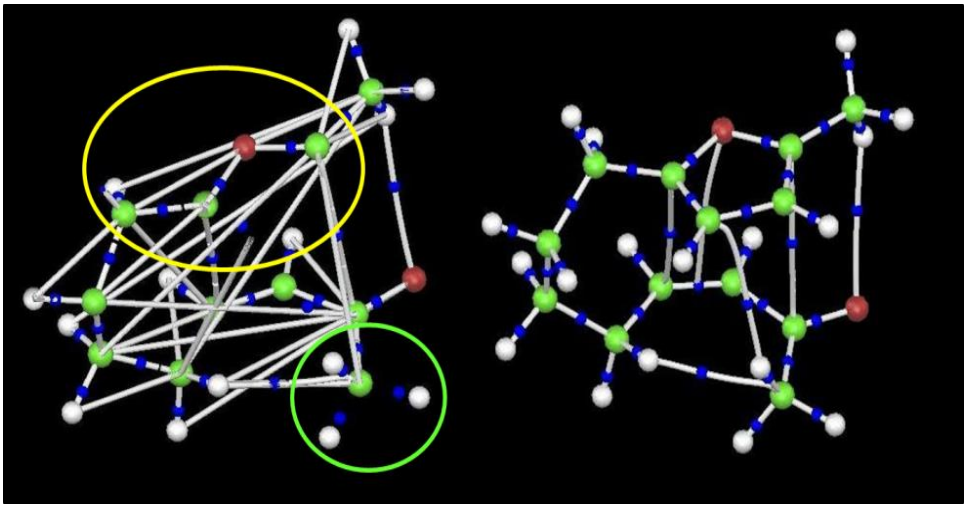


Figura 6. *Gráficas moleculares del $C_{13}H_{18}O_2$ generadas por el método de Euler (izquierda) y de GS (derecha)*

Si se observa la gráfica molecular obtenida por el método GS podemos notar que los problemas observados en la gráfica obtenida con el método de Euler han sido resueltos por completo. Como ejemplo de esto, podemos enfocarnos en el caso del átomo de oxígeno (esfera roja) en el círculo amarillo. En esta parte podemos observar que no todas las “líneas de interacción” generadas que convergen a dicho átomo incluyen, como debería ser, un punto crítico de enlace (punto azul), es decir, existen “líneas de interacción” entre dos átomos que no deberían estar enlazados pues no existe punto crítico de enlace entre ellos. Un caso aún más preocupante es el que se puede observar en el área rodeada por el círculo verde. En este caso sucede lo contrario a lo mencionado anteriormente. Existen

puntos críticos de enlace entre átomos de hidrógeno (esferas blancas) y un átomo de carbono (esfera verde), lo cual daría como resultado que entre estos átomos existiera una línea de interacción atómica, sin embargo el procedimiento de Euler no es capaz de generar dicha línea. Ambos problemas son resueltos al emplear el método de GS.

Finalmente, una vez que los problemas presentados en la generación de las gráficas moleculares fue resuelto, se planteó la generación de la gráfica molecular de un modelo del fulereno C_{60} con la intención probar la estabilidad del método de GS en sistemas de mayor tamaño. En la Figura 7 se muestra la gráfica molecular generada para el fulereno C_{60} en la que las esferas grises y azules representan las posiciones atómicas y los puntos críticos de enlace.

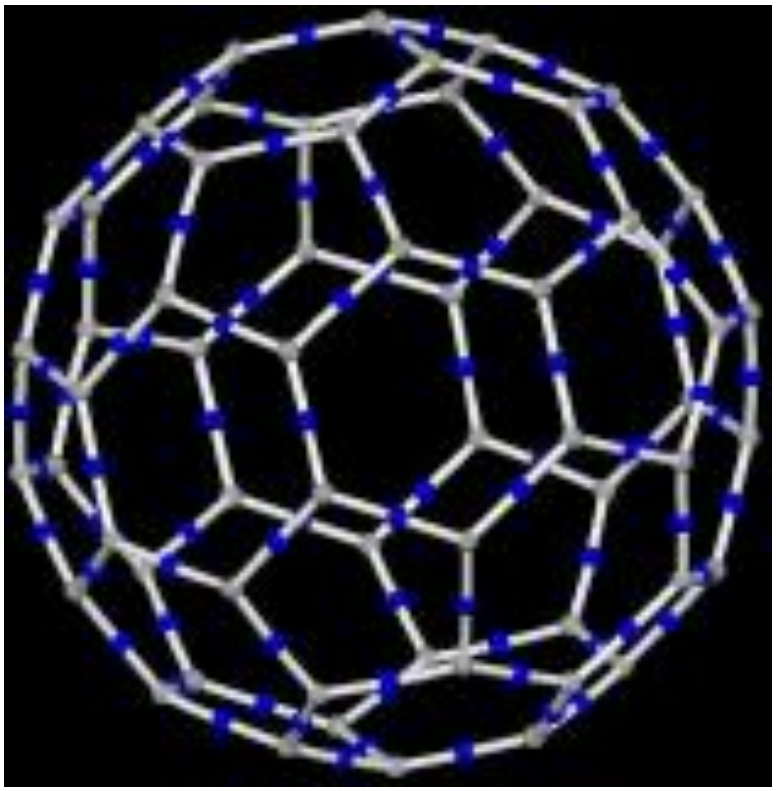


Figura 7. *Gráfica molecular del fulereno C_{60} generada con el procedimiento de GS*

CONCLUSIONES

Los problemas encontrados en la generación de las gráficas moleculares de la densidad al implementar el método de Euler fueron resueltos con la implementación del procedimiento de González-Schlegel.

La calidad de las líneas de interacción atómica de las gráficas moleculares de la densidad mejora al emplear el método de González-Schlegel

Sólo son generadas las líneas de interacción atómica esperadas.

Todos los puntos críticos de enlace forman parte de una línea de interacción atómica cuando ésta es generada con el procedimiento de González-Schlegel.

Se demostró que el procedimiento de González-Schlegel es capaz de generar las gráficas moleculares de la densidad de sistemas que presentan cavidades como el fulereno C_{60}.

REFERENCIAS

Bader R. F.W. (1995). Atoms in molecules. 2nd Ed. Oxford University Press.

Bader R.F.W., Essén H., (1984), *J. Chem. Phys.* 80, 1943.

Calaminici P., Domínguez-Soria V.D., Geudtner G., Köster A.M., (2007). *Journal of Computational Methods in Sciences and Enginnering* 2, 1.

deMon2k, A.M. Köster, P. Calaminici, M.E. Casida, V.D. Domínguez-Soria, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, A. Ipatov, F. Janetzko, J. Martín del Campo, S. Patchkovskii, J.U. Reveles, D.R. Salahub, A. Vela, B. Zuniga-Gutiérrez, (2008). The international deMon developer community.

González C., Schlegel H.B., (1989). *J. Chem. Phys.* 90, 2154

Hohenberg P., Kohn W., (1964). *Phys. Rev.* 136, B864.

Leboeuf M., Köster A.M., Jug K., Salahub D.R., (1999). *J. Chem. Phys.* 111, 4893.

Sección 4. QUÍMICA DE LA VIDA

Contenido

BIOQUÍMICA 1070

Assessment of major depressive disorder model in rat 1071

Desplegamiento térmico de colágeno bovino tipo I 1080

Síntesis de tetrasulfoftalocianina de Fe (III) y su interacción con lisozima 1088

BIOTECNOLOGÍA 1097

Producción de conidios en sustratos sólidos y mutación del hongo entomopatógeno *Hirsutella citriformis* mediante metanosulfonato de etilo 1098

Producción, diseño y evaluación de formulados de *Bacillus thuringiensis serovar. israelensis* contra larvas de *Aedes aegypti* 1106

Actividad biológica de compuestos de azufre derivados del 2-aminobenzimidazol 1114

Síntesis de un lípido catiónico derivado de un aminoácido básico y su caracterización química y biológica para la transferencia de genes 1122

Evaluación de la actividad antioxidante *in vitro* de los extractos de cuatro plantas medicinales 1128

Diseño *in silico* de un vector de expresión que contiene un poli-mir-122 para el tratamiento del hepatocarcinoma por terapia génica 1134

Diseño y construcción de una secuencia esponja anti-mir-33 dirigida a hepatocitos para terapia génica contra la hipercolesterolemia 1140

Aplicación de materiales híbridos en pera (*Pyrus communis L.*) contaminada con fuego bacteriano 1146

MICROBIOLOGÍA 1155

Efecto de dos recubrimientos antimicrobianos sobre la inhibición de *Salmonella spp.* .. 1156

Efecto de los extractos de plantas medicinales en los cultivos de *Trypansoma cruzi*, causante de la tripanosomiasis americana 1166

Epidemiological study of enteric infections in children by comparing different countries 1171

Testing parameters used in risk quantification of enteric infections 1176

Estudio y aplicación de la microalga *Neochloris oleoabundans* para producir biodiésel 1181

Actividad antibacteriana, hemolítica y coagulante del veneno crudo de la serpiente *crotalus atrox in vitro* 1190

Extracto de saponinas de *Microsechium helleri* con efecto antimicrobiano contra *Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus* y *Candida albicans* 1197

Caracterización de bacterias halófilas aisladas de un cultivo a cielo abierto tipo raceway de espirulina 1205

Actividad ligninolítica de hongos aislados de suelo contaminado con hidrocarburos crecidos en tres soportes ligninocelulósicos 1214

QUÍMICA DE ALIMENTOS 1220

Acidez total e índice de acidez de once mayonesas comerciales 1221

Índice de saponificación de mayonesas determinado mediante dos métodos analíticos a escala diferente 1227

Análisis de la deslignificación de bagazo de agave por organosol 1233

Determinación de condiciones ácido-térmicas para la eliminación de oxalato de calcio en fibras de bagazo de agave con destino a la industria alimentaria 1240

Desarrollo de un electrodo selectivo basado en polipirrol para la determinación de iones citratos en bebidas no alcohólicas 1247

QUÍMICA DE MEDICAMENTOS Y SALUD 1254

Cuantificación y caracterización electroquímica de diclofenaco en electrodo de grafito . 1255

Optimización del método de cuantificación voltamperométrico de naproxeno usando un electrodo de pasta de carbono 1264

Susceptibilidad de dos especies de protozoarios parásitos a compuestos derivados de tioureas 1273

Derivados de isoniazida sintetizados en laboratorio: estudio de su efecto sobre dos protozoarios de importancia médica. 1281

A neural network modeling of the immunogenic activity of tumor derived peptides 1291

Efecto anti-tumoral de dos triterpenos aislados de una planta medicinal 1300

QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES 1306

Actividad antioxidante de B -caroteno en un modelo de estrés oxidativo inducido por insecticida organofosforado en *Cyprinus carpio* 1307

Efecto del extracto hidroalcohólico de *Dracocephalum moldavica L.* como antidepresivo probado en ratones Cd-1 1315

Estudio de *Agastache mexicana ssp. mexicana* usado en el tratamiento de la epilepsia . 1322

Efecto prebiótico de la fibra y quitina de *Acheta domesticus* sobre *Lactobacillus bulgaricus* 1329

Determinación del mecanismo de inhibición de la síntesis de colesterol por extractos de *Eryngium heterophyllum* 1339

Extracción y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón blanco 1344

Determinación de la pérdida de agua de frutas y verduras por medio de termogravimetría 1351

BIOQUÍMICA

Assessment of major depressive disorder model in rat

López Morán Evoli Noemí[1], Brambila Colombres Eduardo Miguel[1], Flores Gonzalo[2], Herrera Camacho Irma[3], Morales Medina Julio César[4], Aguilar Alonso Patricia[1]

[1]Posgrado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.

[2]Instituto de Fisiología Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.

[3]Centro de Química, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla 14 sur y Av. San Claudio, s/n Puebla, Pue., México, CP 72570.

[4]Cinvestav-Tlaxcala. Ex-Hacienda San Juan Molino Carretera Estatal Tecuexcomac-Tepetitla Km 1.5, Ixtacuixtla de Mariano Matamoros, Tlaxcala, CP 90700.

agapmx@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 30 de junio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El trastorno depresivo mayor (MDD) es una enfermedad caracterizada por la presencia de dos o más episodios depresivos consecutivos, es un factor de riesgo para cometer suicidio. La mayoría de las terapias antidepresivas se basan en el mantenimiento de la serotonina (5-HT) en la hendidura sináptica. El modelo debulbectomía olfatoria bilateral (OBX) tiene características similares al trastorno depresivo humano. El objetivo de este trabajo es caracterizar a la bulbectomía olfatoria como un modelo de depresión en ratas. Los resultados obtenidos muestran cambios fisiológicos y conductuales que son comparables a la depresión humana, las ratas bulbectomizadas disminuyeron de peso comparadas con los grupos control y cirugía sin extracción, la presencia de la hiperactividad es reducida después de 21 días de tratamiento con antidepresivos, la respuesta alterada a los estímulos adversos y la disminución del acicalamiento puede ser comparado con síntomas de depresión en humanos.

Palabras clave: MDD, receptor 5-HT1A, OBX, SSRI.

ABSTRACT

Major depressive disorder (MDD) is a disease characterized by the presence of two or more depressive episodes. It is a risk factor to commit suicide. The most common antidepressant therapies are based on maintaining serotonin (5-HT) in the synaptic cleft. The bilateral olfactory bulbectomy (OBX) in rat model have characteristics similar to human depressive disorder. The aim of this work is to characterize olfactory bulbectomy as a depressive major model in rats. These results show physiological and behavioral changes that are comparable to human depression; bulbectomized rats have decreased weight compared to control and surgery without extraction groups, the presence of hyperactivity is reduced after 21 days of treatment with antidepressants (SSRI), altered response to adverse stimuli and a decrease of grooming can be equated a symptom of depression in humans.

Key words: MDD, receptor 5-HT1A, OBX, SSRI.

INTRODUCCIÓN

El trastorno depresivo es una enfermedad que afecta al organismo principalmente el cerebro y se ve reflejado en el ánimo y la manera de pensar. Se considera como un desorden del talante y es la forma más común del sufrimiento mental, millones de personas en todo el mundo sufren de ésta enfermedad, ya que no importa la raza, sexo, clase social, nacionalidad o cultura (DSM-IV 2000).

La depresión no es un desorden unitario y muchos expertos están de acuerdo que podría ser considerado como un síndrome (DSM-IV 2000) comprendiendo un espectro de varios síntomas, haciendo en la investigación animal uno de los mecanismos más difíciles pero posibles de estudio (Berton y Nestler, 2006).

Hay modelos crónicos para estudiar la eficacia de los antidepresivos, como son desamparo aprendido, estrés crónico y modelos de trauma en la etapa temprana de vida, sin embargo, El modelo de bulbectomía olfatoria en rata (OBX) es uno de los preferidos para estudiar la depresión, debido a que el hecho de remover los bulbos olfatorios resulta en cambios conductuales reminiscentes de varios síntomas en la depresión, incluyendo disfunciones en el aprendizaje, la memoria, conducta de evasión alterada y anhedonia (Kelly *et al*., 1997).

Los seres humanos se distinguen por ser ampliamente visuales, sin embargo, la mayoría de los animales especialmente los roedores dependen del sentido del olfato para desarrollarse y reconocer su entorno (Leinwand and Calasani, 2011). El sistema olfativo es muy importante en la regulación neuroendocrina, el control de emociones como respuestas agresivas o predatorias, y otras funciones cotidianas como el reconocimiento de alimento, áreas y compañeros en las que se encuentran (Song y Leonard, 2005).

La bulbectomía olfatoria es un modelo que se puede utilizar tanto en ratas adultas como en ratas neonatas aunque el resultado puede diferir por la edad y la cepa por lo que se propuso caracterizar al modelo de depresión mayor mediante bublectomía olfatoria bilateral en ratas.

La bulbectomía induce hiperactividad en campo abierto y es uno de los parámetros usados de manera frecuente para asegurar el efecto de los antidepresivos (Kelly *et al*., 1997; Song y Leonard, 2005) típicamente los antidepresivos no influencian la hiperactividad inducida por la OBX, este cambio solo ocurre después de una administración subcrónica (Song y Leonard, 2005).

El objetivo de este trabajo es caracterizar a la bulbectomía olfatoria como un modelo de depresión en ratas de la cepa Wistar.

METODOLOGÍA

Se solicitó al bioterio Claude Bernard ratas macho de la cepa Wistar (250-300g de peso). Fueron clasificadas en 5 grupos, cada uno de 15 animales seleccionados aleatoriamente: control (C), cirugía (S), OBX, OBX con vehículo (OBX+V) y OBX con la administración del antidepresivo (OBX+A); se mantuvieron en condiciones óptimas de temperatura y humedad, con ciclos de luz y obscuridad 12/12 (Oba *et al*., 2013; Wann *et al*., 2009) con acceso a agua y alimento *ad libitum*. Se seleccionaron aleatoriamente 15 animales por grupo. Se realizaron pruebas conductuales de todos los grupos en la primera fase después de la cirugía y en la segunda fase después del tratamiento. Una vez terminado el tratamiento se procedió al sacrificio de los animales para la extracción de cerebros (se conservaron en formalina 10%PBS). Todos los procedimientos siguieron la norma NOM-062-ZOO-1999.

Cirugía bulbectomía bilateral en rata (OBX)

La anestesia se llevó a cabo con una mezcla de ketamina/xilazina 0.2 ml/100 g de peso. Una vez anestesiado el animal se rasuró el pelo de la cabeza procurando no arrasar los bigotes ni lesionar los ojos. Se posicionó al animal en el aparato estereotáxico y se realizó el embrocado de la piel del cráneo con benzal al 20%. Se les hizo una incisión justo en medio de la cabeza, separando la piel para dejar expuesto el periósteo que se retiró por fricción con el bisturí. Se utilizó peróxido de hidrógeno para contrarrestar el sangrado excesivo secando con algodón. Una vez que se ha retirado el periósteo, se localizó la sutura de Bregma (Kelly *et al*., 1997), se realizaron dos huecos de 2 mm de diámetro, para extraer los bulbos olfatorios se removió el tejido con una pinza de microcirugía y posteriormente se succionó con una cánula adaptada y se rellenaron los huecos con una esponja quirúrgica, se procedió a suturar la piel. Se desmontó a la rata del aparato y se le administraron 0.05 ml/100 g de ketoprofeno (analgésico) y 0.3 ml/100 g de solución salina isotónica, se colocaron en un colchón cálido para su recuperación. Una vez que pasó el efecto del anestésico se le administró a la rata 1 ml de solución glucosada y se mantuvo en vigilancia constante. Se les administraron como medida profiláctica 40000 UI/Kg de Penicilina vía intramuscular evitar infecciones (Oba *et al*., 2013; Wann *et al*., 2009; Slotkin *et al*., 1999).

Los grupos que fueron administrados posteriormente con antidepresivos recibieron el mismo proceso quirúrgico.

Los animales del grupo cirugía (Sham) también fueron sometidos al proceso de exposición de los bulbos olfatorios pero sin extraer el tejido.

Pruebas conductuales.

Tres semanas posteriores al día de la cirugía (Slotkin *et al*., 1999) se evaluaron a los animales. Para obtener resultados preliminares de que la extracción de los bulbos olfatorios fue exitosa se realizó la prueba de discriminación olfatoria con un estímulo oloroso (galletas con chispas de chocolate) (Riezen *et al*., 1977). Se realizó la prueba de evitación a la luz colocando al animal en una caja especial con una división especial que permita tener una zona de oscuridad y otra de luz. Como parte de la caracterización del modelo se realizó la prueba de conducta motora a campo abierto evaluando acicalamiento, defecación, conducta erguida, conducta inmóvil, exploración interna y externa (Kelly *et al*., 1977; Wann *et al*., 2010). Posterior a las pruebas se procedió a la administración del antidepresivo.

Administración del fármaco: El antidepresivo Fluoxetina de la familia IRSS se administró en rata 0.8mg/Kg durante 21 días vía oral, el vehículo que se utiliza es metilcelulosa 1%, donde se obtuvieron los grupos C (control), S (sham), OBX (bulbectomia), OBX-V (bulbectomía y vehículo)y OBX-F (bulbectomía y fluoxetina).

Al final de las 3 semanas de administración se volvieron a realizar las pruebas conductuales en todos los grupos. Todos los animales fueron monitoreados en la temperatura corporal, así como pesados diariamente desde 3 días antes de la cirugía hasta el día de la eutanasia.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

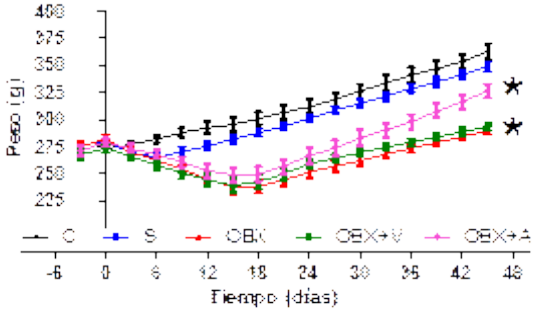


Figura 1. *Efecto de la bulbectomía olfatoria bilateral sobre el peso en ratas de la cepa Wistar. C= control, S= cirugía, OBX= bulbectomizado, OBX+V= bulbectomizado más vehículo, OBX+A= bulbectomizado más fluoxetina. n=10 por grupo. ANOVA de una vía, *p<0.001.*

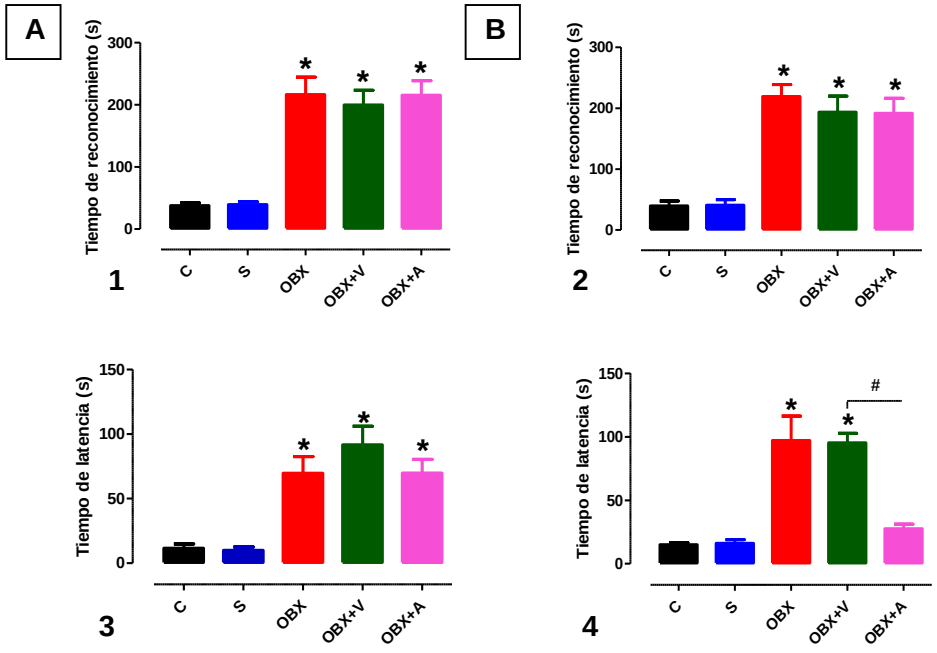


Figura 2. *Prueba de discriminación olfatoria (Gráfica 1,2). A) Fase uno de selección. B) Fase dos, posterior al tratamiento con antidepresivos. ANOVA de una vía, post-hoc Bonferroni, *p<0.001.*

Prueba de evitación a la luz (Gráficas 3 y 4). A) Fase uno de selección. B) Fase dos, posterior al tratamiento con antidepresivos. ANOVA de una vía, post-hoc Bonferroni, *p<0.001. t-student OBX+V y OBX+A, #p<0.05. n=10.

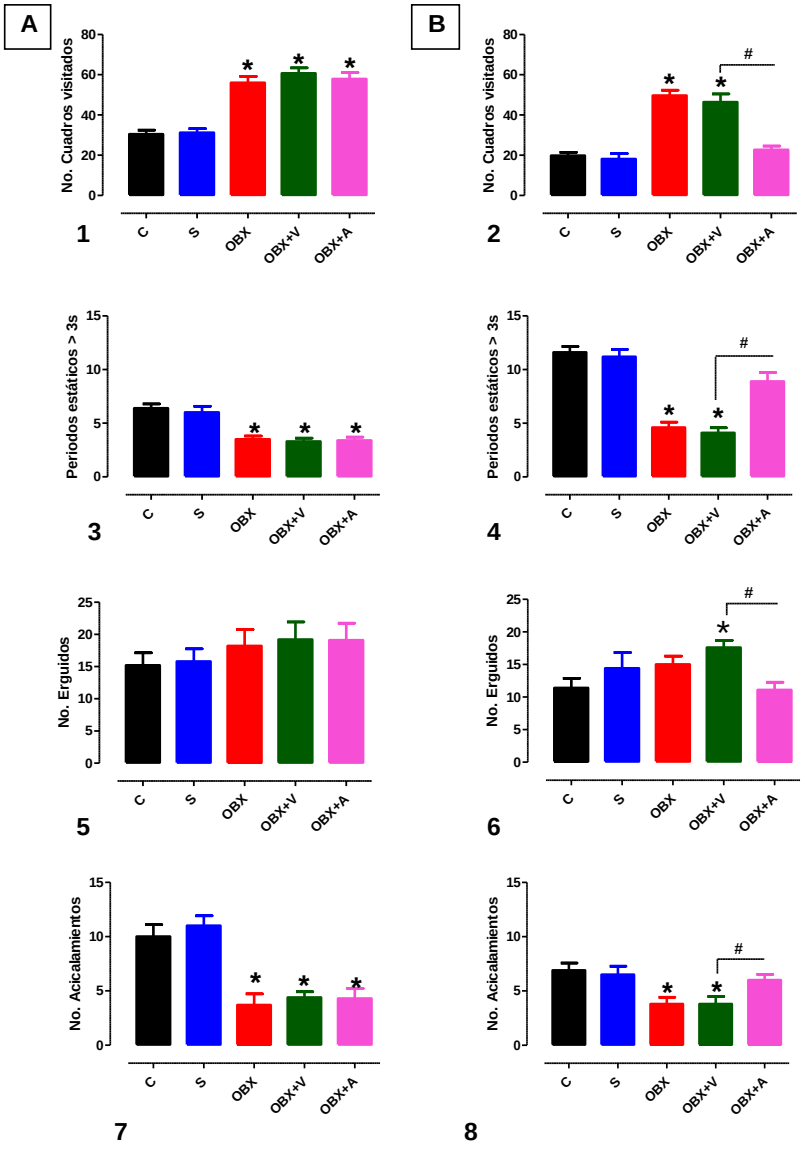


Figura 3. *Actividad horizontal en el modelo OBX antes y después del tratamiento con antidepresivos. Representada por el número de cuadros visitados en un periodo de tiempo (Gráficos 1 y 2). A) Fase 1. B) Fase 2. ANOVA de una vía, post-hoc Bonferroni, *p<0.001.t-student OBX+V y OBX+A, #p<0.05. n=10.*

*Actividad estática en el modelo OBX antes y después del tratamiento con antidepresivos. Representada por el número de periodos estáticos mayores a 3 segundos (Gráficos 3 y 4). A) Fase 1. B) Fase 2. ANOVA de una vía, post-hoc Bonferroni, *p<0.001.t-student OBX+V y OBX+A, #p<0.05. n=10.*

*Actividad vertical en el modelo OBX antes y después del tratamiento con antidepresivos. Representada por el número de erguidos en un periodo de tiempo (Gráficos 5 y 6). A) Fase 1. B) Fase 2. ANOVA de una vía, post-hoc Dunett, *p<0.05.t-student OBX+V y OBX+A, #p<0.05. n=10.*

*Acicalamiento en el modelo OBX antes y después del tratamiento con antidepresivos (Gráficos 7 y 8). A) Fase 1. B) Fase 2. ANOVA de una vía, post-hoc Bonferroni, *p<0.001.t-Student, OBX+V y OBX+A, #p<0.05. n=10.*

La técnica de bulbectomía olfatoria bilateral en rata descrita por Kelly y colaboradores (1997) fue modificada para ratas de la cepa Wistar con las siguientes coordenadas: 6.4 mm hacia la parte anterior de Bregma con una lateralidad de 2.5 mm para cada bulbo olfatorio (Paxinos y Watson, 1998), debido a

que en ese protocolo se utilizaban ratas de la cepa Sprague Dawley (SD) y al realizar la cirugía en coordenadas anteriores se encontró lesión en la corteza frontal, por otro lado coordenadas posteriores dañan el epitelio y conducto olfatorio, que compromete la respiración adecuada del animal y puede morir por bronco-aspiración. A pesar de los cuidados profilácticos algunos animales con cirugía adquirieron infección ótica que se propagó hacia núcleos cerebrales; dichos animales presentaron una conducta típica de giros y fueron descartados del experimento, quedando una n=10 animales por grupo.

Para valorar la evolución a la cirugía los animales fueron pesados constantemente. En la figura 1 se observa una disminución de peso durante los primeros días post operatorios tanto para el grupo cirugía como para el grupo OBX, esto debido a que el daño físico que reciben les impide alimentarse de manera adecuada. A partir del día seis el grupo cirugía comenzó a ganar peso y recuperarse rápidamente, sin embargo el grupo OBX continuó disminuyendo de peso hasta el día 15 posterior a la cirugía, lo que indica que le cuesta más trabajo conseguir su alimento; por esto mismo su recuperación fue mucho más lenta que la del grupo S.

El análisis de varianza de los datos obtenidos arrojó que los grupos C y S no tienen diferencia significativa entre sí, en cambio se encontró diferencia estadísticamente significativa con una disminución marcada en los grupos OBX y OBX+V. Estos resultados eran esperados y concuerdan con lo reportado por Kelly y colaboradores (1997) y Slotkin y colaboradores (1999) donde mencionan que los animales bulbectomizados tienen un peso menor respecto al sham (cirugía) y la mayor diferencia se encuentra en las primeras dos semanas posterior a la cirugía; sin embargo existe discrepancia con lo reportado (Aswar *et al*., 2012) pues ellos expresan que las ratas que fueron bulbectomizadas tienden a aumentar de peso en mayor medida que las ratas sham, una probable causa de esta discrepancia tiene que ver con el acceso al alimento (que dejan al alcance de los animales en lugar de colocarlo en la rejilla) y otra con la generación del modelo depresivo que se aborda en la prueba de discriminación olfatoria.

Otro parámetro físico que se tomó en cuenta es la temperatura corporal. Los animales sometidos a cirugía presentaron una disminución de la temperatura durante las primeras horas post operatorias que fue contrarrestada con el colchón cálido. Hasta el momento no se han reportado suficientes datos que contengan análisis sobre la temperatura corporal de ratas en este modelo; ha sido descrito, sin embargo, que la temperatura disminuye durante el proceso quirúrgico y se mantiene baja durante las primeras horas post cirugía como parte de una respuesta normal en otros procesos quirúrgicos (Lee *et al*., 2014) y en la bulbectomía olfatoria (Vinkers *et al*., 2009), en ese mismo estudio encuentran un incremento de la temperatura corporal persistente a partir del segundo día post cirugía y lo asocian con el incremento del ritmo cardíaco, cabe mencionar que la hiperactividad de las ratas y las variaciones climáticas pueden influir en este fenómeno, por lo que se requieren más datos para confirmar la presencia de cambios significativos en este parámetro.

Tres semanas después del día de la cirugía se evaluaron a los animales en diferentes pruebas conductuales, éstas consistieron en: prueba de discriminación olfatoria (o prueba de anosmia), prueba de evitación a la luz y análisis de la conducta motora en el modelo de campo abierto. Se escogió ese tiempo debido a que se ha reportado que existen cambios conductuales significativos a partir del día 10 (Kelly *et al*., 1997; Song y Leonard, 2005) y se ha evaluado a los animales OBX en periodos cercanos a tres semanas.

El sistema olfatorio de los mamíferos tiene la habilidad de detectar tanto moléculas volátiles como algunas no volátiles; en los roedores este sentido es vital pues participa en múltiples procesos de reconocimiento destacando: reconocimiento materno, búsqueda de alimento y conducta social (Sanchez y Kendrick, 2009; Slotkin *et al*., 1999) realizan el test de anosmia utilizando técnicas en las que se incentiva a los animales con sustancias olorosas; en el primer caso se expone a los grupos a consumir leche con chocolate mostrando que las ratas OBX no tienen predilección entre agua y leche con chocolate a diferencia de las ratas control; en el segundo caso se ponen a prueba a los animales con

sensidiscos impregnados con diferentes aromas y se valora la cantidad de aciertos que tienen las ratas para hallar cada sensidisco y se encontró una menor cantidad de aciertos en ratas bulbectomizadas respecto a su control.

El estudio de la funcionalidad olfatoria fue necesario para discernir una cirugía que llevada a cabo de manera exitosa y continuar con los análisis posteriores, por ello se realizó la prueba de discriminación olfatoria, pues sin los bulbos olfatorios se espera que los animales bulbectomizados no perciban olores. En la figura 2 (gráfica A1) se observan los resultados de dicha prueba; como era esperado el grupo OBX tuvo un periodo más largo para encontrar la primera galleta respecto a los grupos C y S. Esta diferencia de tiempo propone que los animales han sido bulbectomizados exitosamente al día 21.

El cerebro adulto contiene al menos tres zonas de regeneración celular, una de ellas es el bulbo olfatorio (Suita *et al*., 2012) por esta razón era importante corroborar que no existiera una reconexión que ayudara a los animales a oler. Se encontró en el día 45 de la figura 2 (gráfica B2) que los animales siguen sin reconocer los estímulos olorosos, y que esto se observa aún con el tratamiento con fluoxetina. En el análisis de la craneotomía se confirmó la extracción de los bulbos olfatorios, descartando ablaciones parciales. Como parte de la caracterización del modelo de bulbectomía olfatoria se propuso evaluar la conducta de evasión a la luz de tipo pasiva. Para esta prueba se realizó el protocolo tomado de Masuda 2013 que fue utilizado para ratas normales y que en este experimento fue implementado para todos los grupos (C, S, OBX, OBX+V y OBX+A).

En la figura 2 (gráfica A3) se observa que las ratas bulbectomizadas mostraron un mayor tiempo de latencia para entrar en la zona de oscuridad incrementando 377.4% ± 124% respecto al grupo control y 732% ± 216% respecto del grupo cirugía, además de que pasaban de una zona a otra aleatoriamente, incrementando el tiempo de permanencia en la zona de luz. Este resultado coincide con lo observado (Slotkin *et al*., 1999); este dato se asocia a la conducta depresiva que provoca alteraciones en el aprendizaje propias del modelo. Después de la administración con fluoxetina mostrado en la figura 2 (gráfica B4) el periodo de latencia para pasar a la zona de oscuridad disminuye drásticamente y de igual modo el paso de una zona a otra en el aparato de prueba, lo que se correlaciona con la disminución de la movilidad del animal, y que es un efecto notorio en los animales OBX administrados con fluoxetina.

En el análisis de la conducta motora en el modelo de campo abierto se evaluaron los siguientes rubros: 1) actividad horizontal, 2) conducta inmóvil, 3) actividad vertical y 4) acicalamiento (Slotkin y cols., 1999; Wang y cols., 2010). En la figura 3 (gráfica A1) se observa que los grupos OBX, OBX+V y OBX+A en la primer fase de estudio presentan hiperactividad, esto se denota con el aumento de número de cuadros visitados (Aswar *et al*., 2012; Breuer *et al*., 2007; Kelly *et al*., 1997; Morales *et al*., 2013; Slotkin *et al*., 1999; Song y Leonard, 2005; Rinwa *et al*., 2013; Vinkers *et al*., 2009; Wang *et al*., 2010), éste cambio conductual ha sido reportado desde los 14 días después de realizada la cirugía (Burke *et al*., 2013); en la figura 3 (gráfica B2) se observó que el tratamiento con fluoxetina disminuye esa hiperactividad y el grupo OBX+A no presenta diferencias estadísticamente con los grupos C y S; en contra parte a este incremento de la actividad ambulatoria se encontró disminuida la conducta inmóvil de la figura 3 (gráfica A3), sin embargo tras el tratamiento con el antidepresivo el grupo OBX+A, al disminuir su conducta ambulatoria, incrementó en los periodos estáticos en la figura 3 (gráfica B4). La actividad vertical, medida por el número de erguidos, no arrojó diferencias estadísticamente significativas en ninguna de las fases de la figura 3 (gráfica A5 y A6) este dato no corresponde a ninguno de los reportes existentes sobre el modelo de bulbectomía olfatoria, en los que se menciona el incremento del número de erguidos (Morales *et al*., 2013; Rinwa *et al*., 2013; Slotkin *et al*., 1999; Song y Leonard, 2005; Yang *et al*., 2014), esto probablemente tenga relación con el tipo de cepa que se trabaja.

Una de las características de los pacientes con depresión mayor es la falta de aseo y cuidado personal; los roedores, de manera normal, tienden a acicalarse constantemente; en este trabajo se encontró cierto nivel de desinterés en el acicalamiento, al disminuir este parámetro notablemente en la primera fase de

la prueba en la figura 3 (gráfica 7A y 8B). Los datos encontrados coinciden con lo reportado por Rinwa y colaboradores en 2013, pero difieren con otros autores (Aswar *et al*., 2012; Kelly *et al*., 1997).

Se sugiere que el estado depresivo promueva desinterés en el acicalamiento y por ello esta conducta se vea disminuida. A pesar de que los resultados de la prueba en campo abierto no se han asociado directamente a la remoción de los bulbos olfatorios (Song y Leonard, 2005), se han asociado en si al proceso depresivo y se reafirma a éste como modelo para estudiar el trastorno depresivo mayor. Un aspecto importante es que, a pesar de que como parte de la caracterización del modelo incluye la reversión de la hiperactividad tras la administración de antidepresivos (Song y Leonard, 2005), lo que se mide con esas pruebas es la actividad motora (Sugimoto *et al*., 2010), dato que se ha corroborado en otros estudios utilizando fluoxetina (Marquez *et al*., 2013) y no otros parámetros que puedan equipararse con síntomas de la depresión.

CONCLUSIONES

Las ratas OBX tienen un peso menor, hiperactividad y reducción en el número de acicalamientos respecto a ratas control y cirugía sin extracción. Éstas características se presentan a los 21 días y se mantienen hasta los 45 días posteriores a la cirugía.

El tratamiento con Fluoxetina en dosis de 0.8 mg/Kg/día durante tres semanas mejora las conductas motoras (disminuyendo la hiperactividad) y el peso de ratas OBX.

Estos resultados sugieren que el modelo OBX es adecuado para simular el TDM y que el tratamiento sólo con fluoxetina en dosis 0.8 mg/Kg/día durante tres semanas no mejora todas las conductas depresivas.

REFERENCIAS

Aswar U. M., Kaishetti P. P., Shelker S. M., Bhosale S. H., Bodhankar S. L., Murumkar P. 2012. Effect of newly synthesized 1, 2, and 4- triazinol [5, 6b] indole-3-thione derivatives on olfactory bulbectomy induced depression in rats. *Asian Pac J Trop Biomed,* 2: 92-8.

Berton O, Nestler EJ. 2006. New approaches to antidepressant drug discovery: beyond monoamines. *Nat Rev Neurosci*. 7: 137-51.

Breuer M. E., Groenink L, Oosting R. S., Westerberg H. G., Olivares B. 2007. Long-therm behavioral changer after cessation of chronic antidepressant treatment in olfactory bulbectomized rats. *Biol Psychiatry.* 61: 990-995.

Burke N. N., Geoghegan E, Kerr D. M., Moriaty O., Finn D. P., Roche M. 2013. Altered neuropathic pain behaviour in a rat model of depression is associated with changes in inflammatory gene expression in the amygdala. *Genes Brain Behav.* 12: 705-13.

Kelly J. P., Wrynn AS, Leonard BE. 1997. The olfactory bulbectomized rat as a model of depression: an update. *Pharmacol Ther,* 74: 299-316.

Lee S, Hong Y, Lee S. R., Chang K. T., Hong Y. 2014. Comparison of surgical methods of transient middle cerebral artery occlusion between rats and mice. *J Vet Med Sci*.

Leinwand S. G., Chalasani S. H. 2011. Olfactory networks: from sensation to perception. *Curr Opin Genet Dev.* 6: 806-811.

Marquez J. M., Arauz A., Ruiz-Sandoval J. L., Cruz-Estrada E. L., Huerta-Franco M. R., Aguayo-Leytte G., Ruiz-Franco A., Silos H. 2013. Fluoxetine for motor recovery after acute intracerebral hemorrhage

(FMRICH): study protocol for a randomized, double bllind, placebo-controlled, multicenter trial. *Trials* 14: 77.

Masuda A., Narijiyo K., Someya N., Aou S. 2013. Multisensory interaction mediates the social transmission of avoidance in rats: dissociation from social transmission of fear. *Behav Res Brain*, 252: 334-8.

Morales J. C., Juárez I. Venancio-García E, Cabrera S. N. Menard C., Yu W., Flores G., Mechawar N., Quirion R. 2013. Impaired structural hippocampal plasticity is associated wiht emotional and memory deficit in the olfactory bulbectomized rat. *Neuroscience*, 236: 233-243.

Oba A., Nakagawasai O., Onogi H., Nemoto W., Yaoita F., Arai Y., Tan-No K., Tadano T. 2013. Chronic fluvoxamine treatment changes 5-HT2A/2C receptor-mediated behavior in olfactory bulbectomized mice. *Life Sci.* 92: 119-124.

Paxinos G., Watson C. 1998. The rat brain in the stereotaxic coordinates. Editorial Academic Press:pp 1, 2, 121.

Riezen H. V., Schieden H., Wren A. F. 1977. Olfactory bulb ablation in the rat: behavioural changes and their reversal by antidepressant drugs. *Br. J. Pharmac*, 60: 521-528.

Rinwa P., Kumar A., Garg S. 2013. Suppression of neuroinflammatory and apoptotic signaling cascade by curcumin alone and in combination with piperine in rat model of olfactory bulbectomy induced depression. *PLoS One*, 8: 1-10.

Sanchez-Andrade G., Kendrick K. M. 2009. The main olfactory system and social learning in mammals. *Behav Brain Res.* 200: 323-35.

Slotkin T. A., Miller D. B., Furmagalli F.McCook E. C., Zhang J., Bissette G., Seidler F. J. 1999: modeling geriatric depression in animals: biochemical and behavioral effects of olfactory bulbectomy in young versus aged rats. *J Pharmacol Exp Ther*. 289: 334-45.

Slotnick B., Cockerham R., Pickett E. 2004. Olfaction in olfactory bulbectomized rats. *J Neurosci*, 24: 9195-9200.

Song C., Leonard B. E.. 2005. The olfactory bulbectomised rat as a model of depression. *Neurosci Biobehav Rev*, 29: 627-47.

Sugimoto Y., Furutani S., Kajiwara Y., Hirano K. Yamada S., Tagawa N., Kobayashi Y., Hotta Y., Yamada J. 2010. Involvement of the 5-HT(1A) receptor in the anti-immobility effects of fluvoxamine in the forced swimming test and mouse strain differences in 5-HT(1A) receptor brinding. *Eur J Pharmacol.* 629: 53-7.

Suita Y., Horne M. K., Stanic D. 2012. Reduced Proliferation in the Adult Mouse Subventricular Zone Increases Survival of Olfactory Bulb Interneurons. *PLoS ONE* 7:e31549.

Vinkers C. H., Breuer M. E., Westphal K. G., Korte S. M., Oosting R. S., Olivier B., Groenink L. 2009. Olfactory bulbectomy induces rapid and stable changes in basal and stress-induced locomotor activity, heart rate and body temperature responses in the home cage. *Neuroscience,* 159: 39-46.

Wann B. P., D' Anjou Bah T. M. Webster H. H., Godbout R., Rousseau G. 2009. Effect of olfactory bulbectomy on adenylyl cyclase activity in the limbic system. *Brain Res Bull*, 79: 32-6.

Wang W., Qi Wj, Xu Yang, Wang J. Y., Lou F. 2010. The differential effects of depression on evoked and spontaneous pain behaviors in olfactory bulbectomized rats. *Neurosci Lett,* 472: 143-147.

Yang S. J., Yu H. Y., Kang D. Y., Ma Z. Q., Qu R., Fu Q., Ma S. P. 2014. Antidepressant-like effects of salidroside on olfactory bulbectomy-induced proinflamatory cytokine production and hyperactivity of HPA axis in rats. *Pharmacol Biochem Behav*, 124: 451-7.

Desplegamiento térmico de colágeno bovino tipo I

Tello Solís Salvador Ramón[1*], Schiavon Nieto Sandra[1],
Gómez Lizárraga Karla Karina[2], Piña Barba María Cristina[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química.
Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, México, D.F., CP 09340.

[2]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Investigaciones en Materiales.
Ciudad Universitaria, México, D.F., CP 04510.

*srts@xanum.uam.mx

Fecha de aceptación: 06 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se estudió el desplegamiento térmico del colágeno tipo I de tendón bovino, en solución ácida a pH_{final} 3.5, a diferentes velocidades de calentamiento, por el monitoreo de la elipticidad. Se observó que el desplegamiento térmico del colágeno tipo I, de forma global cumple con un proceso irreversible y se encuentra bajo control cinético. Las curvas de transición térmica, a diferentes velocidades de calentamiento, presentaron una forma bifásica que implica la existencia de un intermediario estable durante la desnaturalización, por lo que se propone que el mecanismo del desplegamiento térmico del colágeno tipo I, sigue un proceso en el que intervienen tres estados, podría ajustarse al modelo de Lumry-Eyring (Tello-Solís, 1995; Tello-Solís y Hernández-Arana, 1995): $N_3 \leftrightarrows 3\ I \rightarrow 3D$, donde N es el estado nativo, que en este caso es un trímero, I un estado intermediario y D el estado desnaturalizado irreversiblemente.

Palabras clave: colágeno, dicroísmo circular, desnaturalización térmica.

ABSTRACT

In this work the thermal unfolding of collagen type I bovine tendon was studied in acidic solution at pH_{final} 3.5, at different heating rates, by monitoring the ellipticity. It is observed that thermal unfolding of type I collagen, on a global basis meets an irreversible process and is under kinetic control. Thermal transition curves at different heating rates, showed a biphasic manner, which implies the existence of a stable intermediate during denaturation. It is proposed that the mechanism of the thermal unfolding of type I collagen, is a process in which three states are involved. The process is described by Lumry-Eyring model (Tello-Solís, 1995; Tello-Solís and Hernández-Arana, 1995): $N_3 \leftrightarrows 3\ I \rightarrow 3D$, where N is native state, I is an intermediary state and D is irreversible denaturated state.

Key words: collagen, circular dichroism, thermal denaturation.

INTRODUCCIÓN

Proteínas fibrosas

Las proteínas fibrosas contienen esencialmente estructuras secundarias regulares, como son, α-hélices y láminas plegadasβ. Como consecuencia de sus formas de varilla o de láminas, muchas proteínas fibrosas tienen funciones estructurales más que dinámicas. Ejemplos de proteínas fibrosas son el colágeno, la fibroína de la seda y la α-queratina (Mathews *et al*., 2002; McKee y McKee, 2003; Nelson y Cox, 2005).

Colágeno

El colágeno es la proteína más abundante de los vertebrados. La sintetizan las células del tejido conjuntivo que la segregan al espacio extracelular (Labastida-Pólito, 2009).

El colágeno incluye diversas proteínas que poseen diferentes funciones. Las moléculas de colágeno de la piel, los huesos, los tendones, los vasos sanguíneos y la córnea son genéticamente distintas y proporcionan a estas estructuras muchas de sus propiedades, por ejemplo, la fuerza tensora de los tendones y la transparencia de la córnea (Mathews *et al*., 2002; McKee y McKee, 2003; Nelson y Cox, 2005).

El colágeno está formado por tres hélices polipeptídicas arroladas hacia la izquierda, las cadenas se mantienen unidas mediante puentes de hidrógeno (Nelson y Cox, 2005).

Las moléculas de colágeno tipo I, que se encuentran en los dientes, el hueso, la piel y los tendones, tienen aproximadamente 300 nm de longitud y 1.5 nm de grosor. Existen 21 familias principales de moléculas de colágeno, siendo el más abundante el colágeno tipo I. Por ejemplo, en el ser humano el colágeno tipo I se encuentra aproximadamente en un 90 %.

La composición de aminoácidos del colágeno es característica. La glicina constituye aproximadamente un tercio de los residuos de aminoácido. La prolina y la 4-hidroxiprolina representan hasta el 30 % de la composición de los aminoácidos de una molécula de colágeno. La secuencia de aminoácidos del colágeno está formada principalmente por un gran número de tripletes que se repiten con la secuencia Glicina-X-Y, donde X y Y son frecuentemente prolina e hidroxiprolina.

Desnaturalización estructural

Al proceso por el cual es alterada la conformación nativa de una proteína se le denomina desnaturalización, y puede ser inducido por: pH, fuerza iónica, sales inorgánicas, disolventes orgánicos y variación en la temperatura (Tello-Solís, 1995). El proceso de desnaturalización puede estudiarse observando los cambios que ocurren en diferentes propiedades de la proteína, tales como características espectroscópicas (por ejemplo, disminución de la elipticidad por cambio de pH o aumento de temperatura), o actividad biológica.

En el estudio de la estabilidad estructural de las proteínas, los principales resultados obtenidos indican que la desnaturalización de polipéptidos globulares pequeños (masa molecular menor a 35 000 Da), es generalmente un proceso reversible de una sola etapa, que involucra dos estados termodinámicos estables, el estado nativo (N) y el estado desnaturalizado (D): N $\leftrightarrows$ D (Tello-Solís, 1995; Tello-Solís y Hernández-Arana,1995; Tello-Solís y Romero-García, 2001).

En estos casos es posible caracterizar termodinámicamente el proceso de desnaturalización a través de la determinación de los cambios de entalpía, energía libre, entropía y capacidad calorífica.

El proceso de desnaturalización puede estudiarse en condiciones de equilibrio, bajo las cuales la transición es reversible; la información que se obtiene a partir de estos estudios se utiliza también, para interpretar el proceso de adquisición de la estructura nativa.

Para proteínas de masa molecular mayor a 35 000 Da se ha observado que el proceso de desnaturalización térmica es más complejo, ya que se pueden detectar especies intermediarias estables. Además, dicho proceso incrementa su complejidad en el caso de proteínas fibrosas u oligoméricas.

Hoy en día, se ha determinado que enfermedades originadas por el sistema inmunológico, tales como, artritis reumatoide, esclerodermia, lupus eritomatoso sistémico, se conocen como enfermedades del colágeno o colagenósis. No se conoce cura para ellas porque es el propio sistema inmunológico del paciente el que las produce. Algunas hipótesis plantean que el sistema inmunológico afecta la estructura molecular del colágeno dando origen a la enfermedad, de ahí la importancia de la caracterización y estabilidad estructural de esta proteína.

En este trabajo se estudió el desplegamiento térmico del colágeno tipo I de tendón bovino, en solución ácida, a diferentes velocidades de calentamiento, por el monitoreo de la elipticidad, seguido por dicroísmo circular. Basados en los resultados experimentales, se propone la existencia de un intermediario estable durante el proceso de desplegamiento.

METODOLOGÍA

Colágeno de tendón bovino

Se utilizó colágeno de tendón bovino, la extracción se llevó a cabo según el método reportado por Gómez Lizárraga, 2010.Todos los demás reactivos utilizados, fueron de grado reactivo. Se usó rutinariamente agua destilada y desionizada.

Determinación de proteína

La concentración de proteína se determinó por el método de Lowry (Komsa-Penkova *et al.,* 1996).

Espectroscopía de dicroísmo circular (DC)

Los espectros de DC se obtuvieron en un espectropolarímetro JASCO J-715 equipado con un controlador de temperatura tipo Peltier PTC-348. Los espectros de la disolución de colágeno en ácido acético a un pH $_{final}$ 3.5 (0.100 mg/mL), en la región del UV-lejano de 190-260 nm (zona de estructura secundaria), se realizaron en una celda 0.2 cm de trayectoria óptica.

El espectro de dicroísmo circular es reportado como elipticidad por residuo medio [$\theta_{m.w.r}$] en función de la longitud de onda. [$\theta_{m.w.r}$] fue calculada utilizando una masa molar de 91 g/mol por residuo (Ogawa *et al.,* 2003).

Desplegamiento térmico a diferentes velocidades de barrido

El desplegamiento térmico del colágeno bovino en ácido acético a un pH $_{final}$ 3.5 (0.100 mg/mL), se siguió por el cambio en la elipticidad a 197 nm. El cambio de temperatura en la muestra (de 25 a 70 ºC), fue controlado con el sistema Peltier, a velocidad de barrido constante. Se seleccionaron velocidades de calentamiento de 1 a 5 °C/min (con una precisión de $\pm$ 0.02 °C/min). La reversibilidad de la transición se estudió, también, por el cambio en la elipticidad a 197 nm, enfriando en cada caso la muestra, a la misma velocidad que se realizó el calentamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dicroísmo circular

En la figura 1, se presenta el espectro de DC del colágeno de tendón bovino, a pH_{final} 3.5 a 25 °C.

La región espectral estudiada (190 a 260 nm) corresponde a la zona en la que el espectro de DC de una proteína es un reflejo de su estructura secundaria. Las principales características espectrales observadas: una banda positiva centrada a 223 nm y una banda negativa más pronunciada a 197 nm, indican que la proteína presenta el patrón estructural típico de colágeno tipo I, es decir, colágeno triple hélice (Labastida-Pólito *et al.* 2009). El colágeno triple hélice es una estructura lineal compuesta de tres hélices polipeptídicas tipo poliprolina II orientadas a izquierdas, que están enrolladas una sobre la otra para formar una triple hélice a derechas (Frank *et al.,* 2003). Las estructuras primarias de las cadenas tipo poliprolina II se caracterizan por la unidad tripeptídica repetitiva Gly-X-Y. Donde X y Y puede ser cualquier residuo de aminoácido, aunque la formación de la triple hélice es favorecida por la presencia de residuos de prolina e hidroxiprolina en las posiciones X y/o Y (Feng *et al.,* 1997)

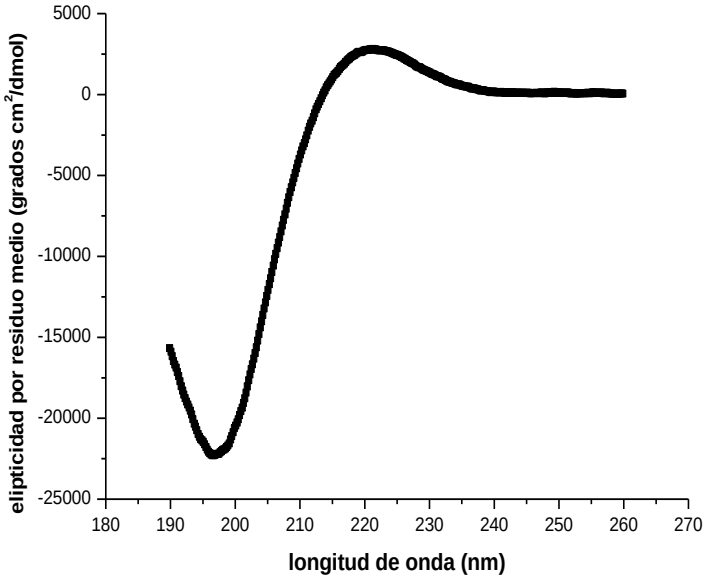


Figura 1. *Espectro de dicroísmo circular a 25 °C de colágeno tipo I de tendón de bovino en ácido acético* pH_{final} *3.5.*

En la figura 2, se presentan los espectros de DC del colágeno tipo I de tendón bovino, a pH_{final} 3.5 a diferentes temperaturas, se puede observar que al incrementar la temperatura, hay cambios importantes en la elipticidad de las dos bandas espectrales principales, 223 y 197 nm, lo que implica que hay una pérdida de la estructura secundaria. La desnaturalización térmica es irreversible, ya que no se recuperó la estructura secundaria después de calentar a 80 °C y enfriar a 25 °C.

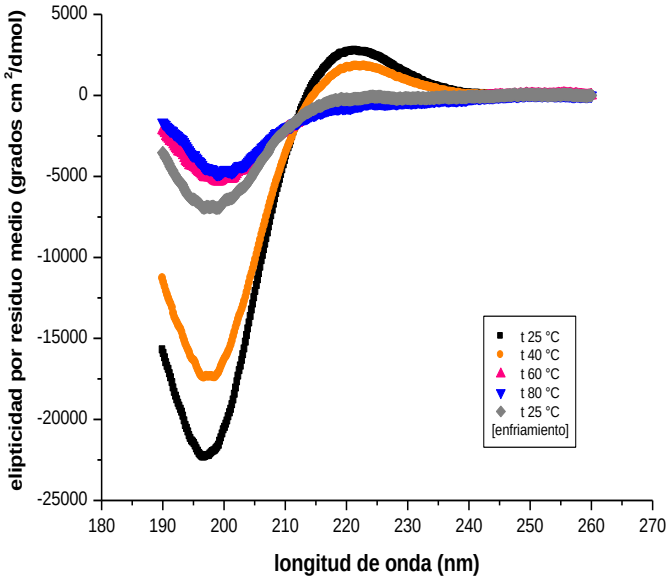


Figura 2. *Espectros de dicroísmo circular, en función de la temperatura, de colágeno tipo I de tendón de bovino en ácido acético pH_{final} 3.5.*

Desplegamiento térmico

Se estudió el desplegamiento térmico del colágeno tipo I de tendón bovino a un pH_{final} 3.5, seguido por el cambio en la elipticidad a 197 nm, a diferentes velocidades de barrido. En la figura 3, se muestran las curvas de desplegamiento térmico para velocidades de barrido en un intervalo de 1 a 5 °C/min, se puede observar con claridad una dependencia de las curvas de transición con respecto a la velocidad de barrido, lo que implica que el proceso se encuentra bajo control cinético. El proceso desplegamiento-replegamiento fue irreversible.

Las curvas de transición térmica, del colágeno tipo I de tendón bovino obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, y seguidas mediante el registro continuo de la elipticidad a 197 nm, se transformaron en fracciones de proteína desnaturalizada (f_D), mediante el uso de la ecuación (1) (ver figura 4):

$$\mathbf{(1)} \qquad f_N = \frac{\theta_T - \theta_N}{\theta_D - \theta_N}$$

Donde θ_T es la elipticidad de la muestra a la temperatura T y θ_N y θ_D son las elipticidades del estado nativo y del estado desnaturalizado, respectivamente. Con:

(2) $f_N + f_D = 1$

Usando la ecuación (2) se calcula f_D, y se grafica en función de la temperatura para cada una de las velocidades de calentamiento (figura 4).

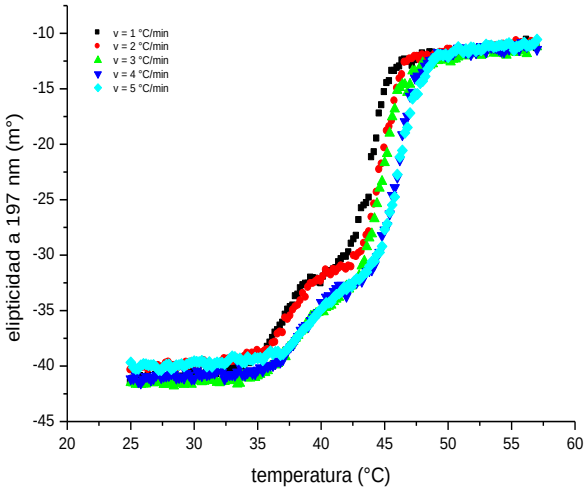


Figura 3. *Curvas de desnaturalización térmica (datos crudos), colágeno tipo I de tendón bovino en función de la temperatura, a diferentes velocidades de calentamiento, seguidas por el monitoreo de la elipticidad a 197 nm.*

En la figura 4, se puede observar una curva bifásica, en cada velocidad de calentamiento, por lo que, el desplegamiento térmico del colágeno tipo I de tendón bovino, ocurre mediante un mecanismo que consta de dos etapas, lo que implica la presencia de un intermediario en el proceso de desplegamiento. La primera etapa se presenta entre 35 y 45 ºC y la segunda etapa entre 39 y 46 ºC. La pérdida total de la estructura secundaria ocurre a 46 ºC para una velocidad de calentamiento de 1 ºC/min y 49 ºC para 5 ºC/min. Se observa una pequeña meseta en las curvas de transición, después de terminar la primera etapa, que implica la presencia de un intermediario estable. Entonces, el desplegamiento térmico del colágeno bovino tipo I, sigue un proceso en el que intervienen tres estados: un estado nativo (N), que en este caso es un trímero helicoidal, un estado intermediario estable (I) y el estado desnaturalizado irreversiblemente (D).

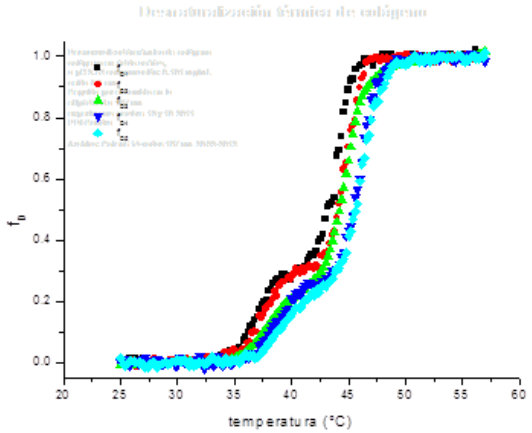


Figura 4. *Curvas de fracción desnaturalizada, de colágeno tipo I de tendón de bovino en función de la temperatura a diferentes velocidades de calentamiento.*

CONCLUSIONES

El desplegamiento térmico del colágeno tipo I de tendón bovino en ácido acético pH_{final} 3.5, de forma global cumple con un proceso irreversible y se encuentra bajo control cinético. Las curvas de desplegamiento térmico, a diferentes velocidades de calentamiento, presentaron una forma bifásica que implica la existencia de un intermediario estable durante la desnaturalización, por lo que se propone que el mecanismo del desplegamiento térmico del colágeno tipo I, sigue un proceso en el que intervienen tres estados, que podría ajustarse al modelo de Lumry-Eyring (Tello-Solís, 1995; Tello-Solís y Hernández-Arana, 1995):

$$N_3 \leftrightarrows 3\,I \rightarrow 3D$$

donde N, es el estado nativo, que en este caso es un trímero; I, un estado intermediario reversible con el estado nativo, esto es, la formación de 3 monómeros que corresponde a cada una de las cadenas alfa y D, el estado desnaturalizado irreversiblemente. Los resultados obtenidos para el desplegamiento térmico de colágeno tipo I de tendón bovino, en solución ácida, presentan el mismo comportamiento, esto es, el mismo mecanismo observado para la desnaturalización térmica de la matriz sólida (estudiado por calorimetría diferencial de barrido) (Gómez Lizárraga, 2010).

REFERENCIAS

Feng Y., Taulane J. P., Goodman M. (1997). Characterization of Triple Structures of Synthetic Collagen Analogs by Reverse-Phase High-Performance Liquid Chromatography. *Macromolecules,* 30: 2947-2952.

Frank S., Boudko S., Mizuno K., Schulthess T., Engel J., Bächinger H. P. (2003). Collagen Triple Helix Formation Can Be Nucleated at Either End. *J. Biol. Chem.*, 278: 7747-7750.

Gómez Lizárraga K. K. (2010). Obtención y caracterización de colágena tipo I a partir de tendón bovino. Tesis de Maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales. UNAM, Instituto de Investigaciones en Materiales, México.

Komsa-Penkova R., Spirova R., Bechev B. (1996). Modification of Lowry's Method for Collagen Concentration Measurement. *J. Biochem. Biophys. Methods*, 32: 33-43.

Labastida-Pólito A., Piña-Barba C., Romero-Valdovinos M. G., Tello-Solís, S. R. (2009). Physicochemical Properties of Collagen Sheet from Bovine Femur. *J. Applied Biomaterials & Biomechanics,* 7: 200-204.

Mathews C. K. van Holde K. E., Ahern, K. G. (2002). Bioquímica. 3ª edición. Pearson Adisson-Wiley. España.

McKee T., McKee J. R. (2003). Biochemistry. The molecular basis of life. 3th edition McGraww-Hill Co., New York, USA.

Nelson D. L., Cox M. M. (2005). Lehninger principles of Biochemistry. 4th edition. Freeman Co, New York, USA

Ogawa M., Moody M. W., Portier T. J., Jon Bell J., Schexnayder M. A., Losso J. N. (2003). Biochemical Properties of Black Drum and Sheepshead Seabream Skin Collagen. *J. Agric. Food Chem,* 51: 8088-8092.

Tello Solís S.R. (1995). Conformación y Estabilidad de Proteinasas Ácidas de: *Aspergillus*. Discriminación de la Irreversibilidad en la Desnaturalización Térmica de la Proteinasa Ácida de *Aspergillus saitoi.* Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. México

Tello-Solís S. R., Hernández-Arana A. (1995). Effect of Irreversibility on the Thermodynamic Characterization of the Thermal Denaturation of *Aspergillus saitoi* Acid Proteinase. *Biochemical Journal*, 311: 969-974.

Tello-Solís S. R., Romero-García B. (2001). Thermal Denaturation of Porcine Pepsin: A Study by Circular Dichroism*. Int. J. of Biol. Macrom*, 28: 129-133.

Síntesis de tetrasulfoftalocianina de Fe (III) y su interacción con lisozima

Vicente Escobar Jonathan Osiris[1], García Sánchez Miguel Ángel[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[1], Millán Pacheco César[2], Tello Solís Salvador Ramón[1]*

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, México, D.F. CP 09340.

[2]Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Facultad de Química, Cuernavaca, Morelos, México, CP 62209

*srts@xanum.uam.mx

Fecha de aceptación: 06 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las interacciones de proteínas con pequeñas moléculas son de importancia central, tanto para el diseño de nuevos compuestos farmacéuticos, como en una amplia variedad de procesos biológicos, por ejemplo, en terapia fotodinámica. Se ha encontrado que la lisozima ha sido ampliamente estudiada como agente anticanceroso, sin embargo, existen pocos reportes de su interacción con ftalocianinas. En este trabajo, se sintetizó una tetrasulfoftalocianina de Hierro (III) [μ-(OH) FeTSPc] y se estudió su interacción con lisozima por espectroscopia UV-vis en un regulador de fosfatos a pH 7. La tetrasulfoftalocianina se caracterizó por UV-vis (en la solución reguladora a pH 7) y FTIR, observándose la formación de un dímero. Se propone una estequiometría de unión entre la tetrasulfoftalocianina y la lisozima 1:1. A partir de este modelo se calculó la constante de unión y el cambio en la energía libre de Gibbs de unión (ΔG_u) a 25 ºC. Además, se realizaron estudios *in silico* del acoplamiento molecular o *docking*, entre la lisozima y la sulfoftalocianina, para el cálculo de ΔG_u computacional del confórmero más favorable, y así obtener un aproximación del sitio de unión entre μ-(OH) FeTSPc-lisozima.

Palabras clave: lisozima, tetrasulfoftalocianina de Fe (III), UV-vis, modelado.

ABSTRACT

Protein interactions with small molecules are of central importance, both for the design of new pharmaceutical compounds, and a wide variety of biological processes (photodinamic therapy). In this work, an Iron (III) tetrasulfophthalocyanine, [μ-(OH) FeTSPc], was synthesized and its interaction with lysozyme was studied by UV-Vis spectroscopy in a phosphate buffer at pH 7. Tetrasulfophthalocyanine was characterized by FTIR and UV-vis, showing the formation of a dimer. The results showed binding stoichiometry between tetrasulfophthalocyanine and lysozyme 1: 1. Considering this model the binding constant and the Gibbs free energy (ΔGu) of binding was calculated. In addition, docking studies were performed to calculate the absolute binding free energy between μ-(OH) FeTSPc and lysozyme.

Key words: lysozyme, Fe (III) tetrasulfophthalocyanine, UV-vis, docking.

INTRODUCCIÓN

Los macrociclos tetrapirrólicos son sustancias presentes en estructuras como la clorofila, el grupo hemo de la sangre y los citocromos que, debido a su naturaleza, íntimamente ligada con la vida, presentan notables propiedades físicas y químicas.

Desde mediados del siglo pasado se analizó la posibilidad de usar derivados del grupo hemo de la sangre para el tratamiento de diversas afecciones humanas. Así mismo, en las últimas décadas ha surgido un gran interés en el uso de porfirinas y compuestos relacionados, tales como, ftalocianinas y clorinas, para su uso como agentes terapéuticos (Costa y Sílvia, 2002), debido a su fuerte absorción en el infrarrojo cercano, su baja o nula toxicidad, la localización selectiva en tumores, generación eficiente de oxígeno singulete ($^1O_2$) y su alta eficiencia fotoquímica (Idowu *et al*., 2014). Los fotosensibilizadores son moléculas que pueden transferir su energía desde un estado excitado triplete a moléculas circunvecinas de oxígeno molecular, cuando son activados por luz de una longitud de onda específica (Nyokong, 2007). Esta transferencia de energía coadyuva a la formación de oxígeno singulete ($^1O_2$) y otras especies reactivas de oxígeno citotóxico que permiten la degradación de células cancerígenas mediante apoptosis o necrosis.

Las interacciones de proteínas con pequeñas moléculas son de importancia central tanto para el diseño de nuevos compuestos farmacéuticos, como en una amplia variedad de procesos biológicos (Tjelvar, *et al.* 2008). Por ejemplo, las enzimas, las cuales se unen a un sustrato y moléculas efectoras; proteínas transportadoras, tales como, hemoglobina o proteínas de almacenamiento como mioglobina, ambas se enlazan al oxígeno y muchas proteínas que actúan como reguladores uniéndose a iones hidronio.

La lisozima se encuentras en diversos fluidos biológicos y tejidos, incluyendo huevos de ave, en secreciones como lágrimas y saliva, y en secreciones cervicales. En 1963 se determinó la estructura primaria de la lisozima y en 1965 se publicó la estructura tridimensional por difracción de rayos X, de la lisozima obtenida del huevo de gallina**. La** lisozima posee una sola cadena de 129 aminoácidos, entrecruzada por cuatro puentes disulfuro. La estructura de la lisozima se compone de dos dominios o lóbulos, el dominio α con los residuos (1- 40 y 90-129) y el β dominio (41-89), unidos por una larga α-hélice donde se encuentra el sitio activo (Carrillo, 2013).

En este trabajo se sintetizó una tetrasulfoftalocianina de Hierro (III), [μ-(OH) FeTSPc], y se estudió su interacción con lisozima por espectroscopia UV-vis. Se propone una estequiometría de unión entre la terasulfoftalocianina y la lisozima 1:1. A partir de este modelo se calculó la constante de unión y el cambio en la energía libre de Gibbs de unión (ΔG_u) a 25 ºC. Además, se realizaron estudios *in silico* del acoplamiento molecular o *docking*, para el cálculo de ΔG_u computacional del confórmero más favorable, y así obtener un aproximación del sitio de unión entre μ-(OH) FeTSPc-lisozima. La importancia analizar este sistema, radica en la comprensión del mecanismo molecular de la interacción de la lisozima con la tetrasulfoftalocianina, que es una clave fundamental para contribuir al estudio de la terapia fotodinámica.

METODOLOGÍA

Síntesis y caracterización de μ-(OH) FeTSPc

La síntesis se llevó a cabo por el método reportado por García-Sánchez, 1993. El cual consiste en la condensación de ácido 4-sulfoftálico y urea, catalizada por molibdato de amonio, puestos en reflujo en nitrobenceno. El compuesto se lava con metanol y acetona y finalmente se sublima la urea remanente (figura 1). La especie μ-(OH) FeTSPc, se caracterizó por espectroscopia UV-vis (Cary, Varian) e IR (FTIR, Perkin-Elmer).

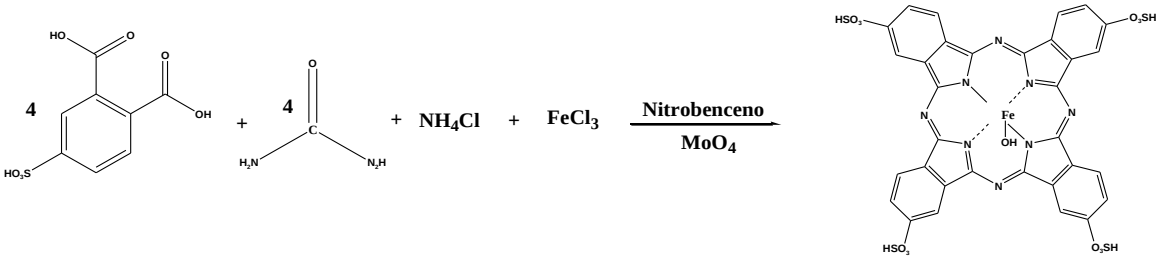


Figura 1. *Esquema de reacción de la síntesis de tetrasulfoftalocianina de Hierro (III)*

Interacción de lisozima- μ-(OH) FeTSPc, por UV-vis

Analizamos la interacción entre la lisozima (P) y la tetrasulfoftalocianina (L), asumiendo que las especies P y L reaccionan para formar el complejo lisozima-tetrasulfoftalocianina (PL), con una estequiometría 1:1, considerando que durante la interacción se alcanza el equilibrio (1):

$$P + L \leftrightharpoons PL$$

Por lo que, la constante de unión K_U en términos de concentraciones molares se representa por (2):

$$K_U = \frac{[PL]}{[P]\ [L]}$$

Consideramos una serie de disoluciones en las que se va añadiendo incrementos de L a una cantidad constante de P, donde P_0 es la concentración total de P (3):

$$[P]=P_0-[PL]$$

Ahora bien, la expresión de la constante de equilibrio, se puede reordenar como (4):

$$\frac{[PL]}{[L]} = K_U[P] = K_U(P_0-[PL])$$

La representación de [PL]/ [L] frente a [PL], tendrá una pendiente igual a $-K_u$ y se denomina gráfico de Scatchard (Weder *et al*., 1973).

Si se conoce [PL], se puede hallar [L], si L_0 es la concentración total de la tetrasulfoftalocianina, utilizando el balance de masas: $L_0 = [PL] + [L]$

Para conocer [PL] y [L] se utilizó espectroscopía UV-vis. P y PL absorben a la longitud de onda de 280 nm, pero L no. Las mediciones se hicieron en una celda de recorrido óptico de 1 cm. La absorbancia A de la muestra a 280 nm es la suma de las absorbancias de PL y P (5):

$$A=\varepsilon_{PL}[PL]+\varepsilon_P\,[P]$$

Donde ε_{PL} es la absortividad molar de PL y ε_P es la absortividad molar de P

Sustituyendo $[\mathrm{P}] = \mathrm{P}_0 - [\mathrm{PL}]$ se puede escribir (6):

$$A=\varepsilon_{PL}[PL]+\varepsilon_P\,P_0-\varepsilon_{PL}[PL]$$

Pero $\varepsilon_p P_0$ es A_0 la absorbancia inicial antes de añadir nada de L. Por lo tanto (7): $\mathrm{A} = [\mathrm{PL}](\varepsilon_{PL}-\varepsilon_P)+A_0$

Donde $\Delta\varepsilon$ es igual a $\varepsilon_{px} - \varepsilon_p$ y $\Delta A = A - A_0$ es la absorbancia observada menos la absorbancia inicial de P en cualquier punto de la valoración. Sustituyendo la expresión [PL] de la ecuación, se obtiene la ecuación de Scatchard (8):

$$\frac{\Delta A}{[L]} = K_U \Delta \varepsilon P_o - K_U \Delta A$$

La representación de ΔA/ [L] frente ΔA a es una línea recta de pendiente $-K_u$. La absorbancia de la disolución, medida mientras de valora P con L se puede utilizar para hallar la constante de equilibrio para la reacción de formación del complejo P-L.

Se realizó una titulación de lisozima (Sigma-Aldrich) 1.61 x 10^{-6} M (disuelta en fosfatos 5 mM pH 7), agregando cantidades crecientes de una solución "madre" de μ-(OH) FeTSPc 7.76 x 10^{-5} M (disuelta en fosfatos 5 mM pH 7). En cada adición se tomó la lectura del espectro UV-vis en un intervalo de 200 a 800 nm. Todas las mediciones se realizaron a una temperatura constante de 25°C, en un espectrofotómetro UV-vis HP equipado con un sistema de calentamiento tipo peltier.

En el espectro UV-vis de la especie μ-(OH) FeTSPc, se observó una tendencia lineal de la absorbancia en función del aumento de concentración a 635 nm ver figura 2. Por lo que, la determinación de la concentración de μ-(OH) FeTSPc libre, se realizó de manera independiente.

Estudios de acoplamiento (*docking*) de la interacción lisozima- μ-(OH)FeTSPc

La estructura cristalográfica de la lisozima con código *ID PDB 2LYZ.pdb* para los estudios de acoplamiento se obtuvo del *Protein Data Bank* y la estructura de μ-(OH)FeTSPc se construyó en *GaussView 5.0*. El *docking* se realizó con el programa *Autodock Vina* (Trott y Olson, 2010). A los mejores complejos se les realizó minimizaciones de energía con 100 pasos de *steepest descent* con el programa *CHARMM c35b2* y con el campo de fuerza *charmm36* parametrizado para proteínas.

Cálculos de energía de unión (ΔG_u)

Para la obtención de los mejores confórmeros en los estudios de *acoplamiento,* se utilizó el programa *PDB2PQR* (Dolinsky *et al.* 2004), el cual prepara los archivos cristalográficos para cálculos electrostáticos en un medio continuo, de acuerdo a la METODOLOGÍA de Baker, 2004. Los archivos de salida tienen un formato similar al *PDB*, e incorporan los datos de carga y radio atómicos, utilizando como campo de fuerza *CHARMM*.

Para evaluar la energía libre de unión para el complejo lisozima- μ-(OH)FeTSPc, se determinaron separadamente las contribuciones de tipo electrostático y no polar, como se muestra a continuación (9):

$$\Delta G_u = \Delta G_{u,elec} + \Delta G_{u,apol}$$

y a su vez (10):

$$\Delta G_{u,elec} = \Delta G_{u,sol} + \Delta G_{u,coul}$$

donde el ΔG_u es la energía de unión y está en función de la energía electrostática, $\Delta G_{u.elec}$, y de la energía no electrostática o no polar, $\Delta G_{u,apol}$. A su vez el $\Delta G_{u,elec}$ está en función de la energía de solvatación $\Delta G_{u\text{-}sol}$ (que es la energía necesaria para retirar el solvente del sitio activo para que se una el ligando a la proteína) y de la energía coulómbica, $\Delta G_{u,coul}$ (la energía de interacción entre las cargas de la proteína y las cargas del ligando). La componente electrostática se determinó resolviendo la ecuación no lineal de Poisson-Bolztman a través del programa *Adaptative Poisson-Bolztmann Solver (APBS)* descrito por Baker, 2004. La contribución al ΔG_u por parte de las interacciones no polares (ΔG_{u_nopol}) se evalúo como la energía liberada al ocultar el área de la interfase al solvente cuando se forma el complejo: dicha energía es proporcional al cambio en el área accesible al solvente y un parámetro semejante a la tensión superficial (γ), con un valor de 0.021 kJ $mol^{-1}Å^{-2}$ para el agua: $\Delta G_{u_nopol} = \gamma \Delta ASA_{interfase}$. Se empleó el programa *Visual Molecular Dynamics (VMD)*, para calcular el área de la interfase que queda oculta del solvente en el complejo, a partir de los archivos *PDB* del complejo y de las moléculas individuales.

Integrando las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas se determinó el ΔG_u de acuerdo a la ecuación (9).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis y caracterización de μ-(OH)FeTSPc

Es bien conocida la fuerte tendencia que presentan las ftalocianinas de dimerizarse en solución acuosa. En general, los procesos de agregación, reducen la absortividad del monómero libre, lo cual puede causar una desviación a la ley de Lambert–Beer, este decremento en la banda de absorción del monómero, puede ocurrir simultanáneamente con otros cambios, tales como un alargamiento y un cambio en el máximo de absorción o la formación de bandas adicionales relacionadas a la agregación de μ-(OH)FeTSPc. El espectro UV-vis del monómero presenta una banda de Soret cercana a los 350 nm y una banda de mayor intensidad Q cercana a los 670 nm (resultados no mostrados). En el espectro del dímero, figura 2, se observa un desplazamiento y ensanchamiento de la banda Q a 635 nm, además de un desplazamiento de la banda de Sor*et al* aumentar la concentración.

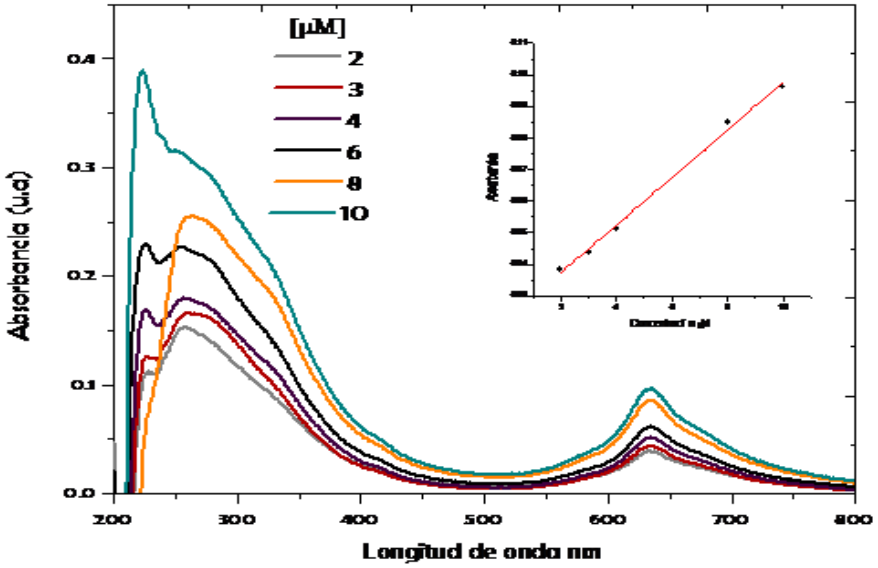


Figura 2. *Espectros UV-vis de μ-(OH)FeTSPc, formando un dímero en disolución reguladora de fosfatos 5 mM pH 7. En el inset se muestra la relación lineal entre la absorbancia y la concentración seguida a 635 nm.*

El espectro IR de sulfoftalocianinas se compone de gran parte de las bandas de asociadas a las vibraciones de los enlaces C=C del macrociclo aromático. Así mismo, se observa una gran banda asimétrica entre los 3700 y 2000 cm^{-1} que puede asociarse a las vibraciones del grupo hidroxi axial al complejo de Hierro y aquellos de los grupos sulfo ($HOSO_2^{-1}$) de la sulfoftalocianina (figura 3).

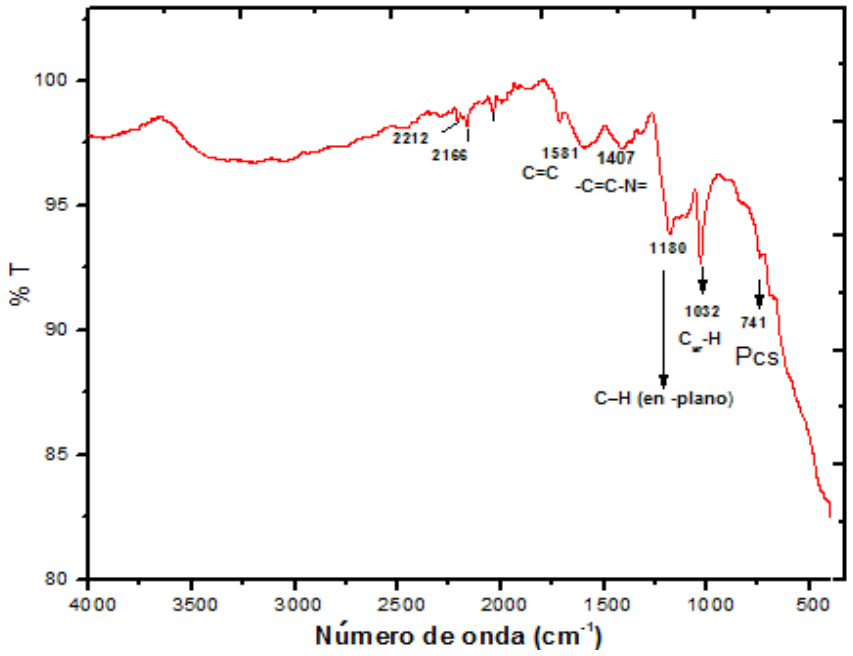


Figura 3. *Espectro FTIR de la μ-(OH)FeTSPc*

Interacción de lisozima- μ-(OH)FeTSPc

La máxima absorción de la lisozima se presentó a los 280 nm (figura 4) y se estableció que el aumento de absorbancia, tras la adición de cantidades crecientes de μ-(OH)FeTSPc, se debía a la formación del complejo (PL) (figura 5). Los datos de la representación de ΔA/[L] en función de ΔA se ajustaron a una recta con coeficiente de correlación R^2 0.998, por lo que se asume que la estequiometría de la interacción lisozima sulfoftalocianina es 1:1. La constante de unión Ku se obtuvo de la pendiente del gráfico de Scatchard (figura 6), el valor de Ku fue de 2.2 x10^4 (□□□ 240) M^{-1}, y con ΔG_u = – 24.9 kJ/mol, por lo que el complejo formado (PL), es termodinámicamente estable.

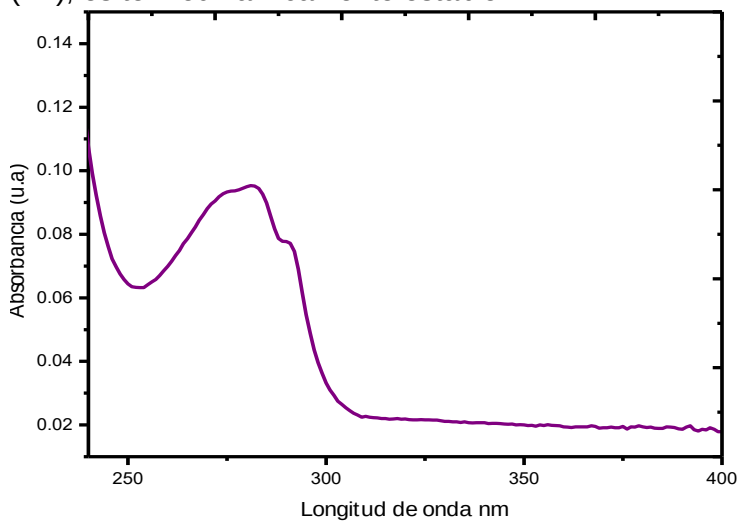


Figura 4. *Espectro UV-vis de lisozima en regulador de fosfatos 5 mM pH 7*

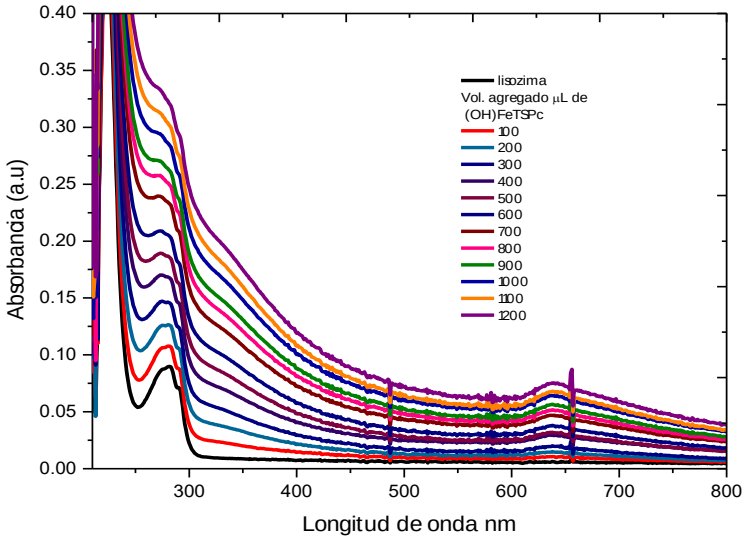


Figura 5. *Espectros UV-vis de la titulación de lisozima con µ-(OH)FeTSPc, (volumen agregado de 100 a 1200 µL)*

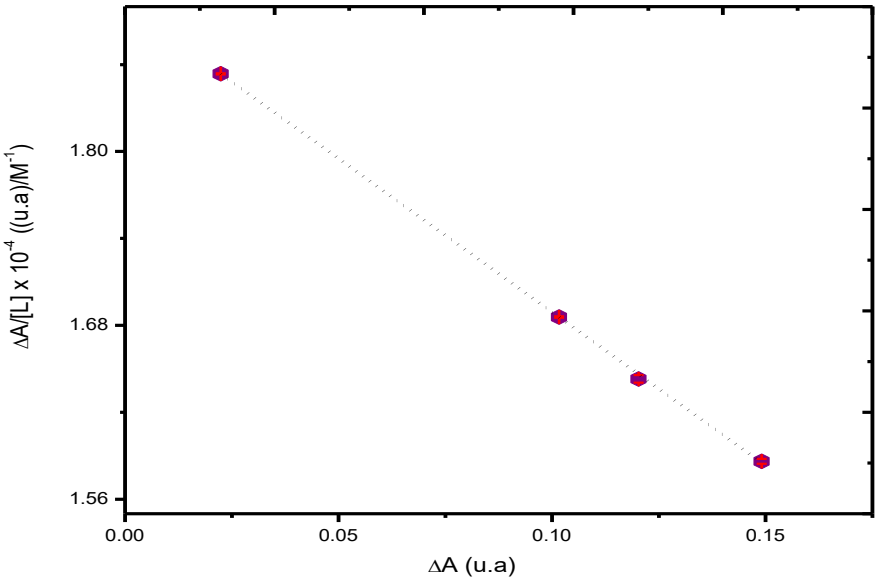


Figura 6. *Gráfico de Scatchrad para la determinación de la constante de unión lisozima-µ-(OH)FeTSPc*

Análisis de la interacción molecular lisozima-µ-(OH)FeTSPc a través de los cálculos de energía electrostática computacional

Se realizaron estudios de *docking* utilizando la estructura cristalográfica de *2LYZ.pdb* con el monómero de µ-(OH)FeTSPc, generándose veinte confórmeros. Posteriormente se determinaron cálculos de energía de unión (□Gu) para estos confórmeros a través de la contribución electrostática y no electrostática (Serratos-Álvarez, 2011). En la tabla 1 se presentan los cálculos de las contribuciones de los tres mejores modelos en la interacción lisozima-µ-(OH)FeTSPc.

Tabla 1. *Energías de unión (ΔG_u) para el sistema lisozima- μ-(OH)FeTSPc determinado por APBS and VMD.*

Sistema	ΔG_{solv} (kJ/mol)	ΔG_{coul} (kJ/mol)	ΔG_{np} (kJ/mol)	ΔG_u^* (kJ/mol)	Puentes de Hidrógeno a 5 Å
Modelo 1	63	-1332	-14	-1283	6
Modelo 2	236	-1211	-15	-990	3
Modelo 3	246	-1140	-16	-910	3

* $\Delta G_u = \Delta G_{solv} + \Delta G_{coul} + \Delta G_{np}$

En la tabla 1 se puede observar que las interaccones electrostáticas gobiernan la unión lisozima-ftalocianina, principalmente las interacciones coulómbicas y ligeramente las interacciones no polares. Consideramos que el modelo 1 es el más favorable, ΔG_u= -1283 kJ/mol, debido a que presenta más puentes de hidrógeno respecto a los modelos 2 y 3. Además, en el modelo 1 un átomo del oxígeno del SO_3^{2-} de μ-(OH)FeTSPc interactúa con la carga positiva del átomo de N de Lys 116, lo que establece un ambiente electrostático favorable, que se refleja en el valor del ΔG_u.

A continuación se muestran los posibles sitios de unión de la lisozima-μ-(OH)FeTSPc de los tres mejores confórmeros.

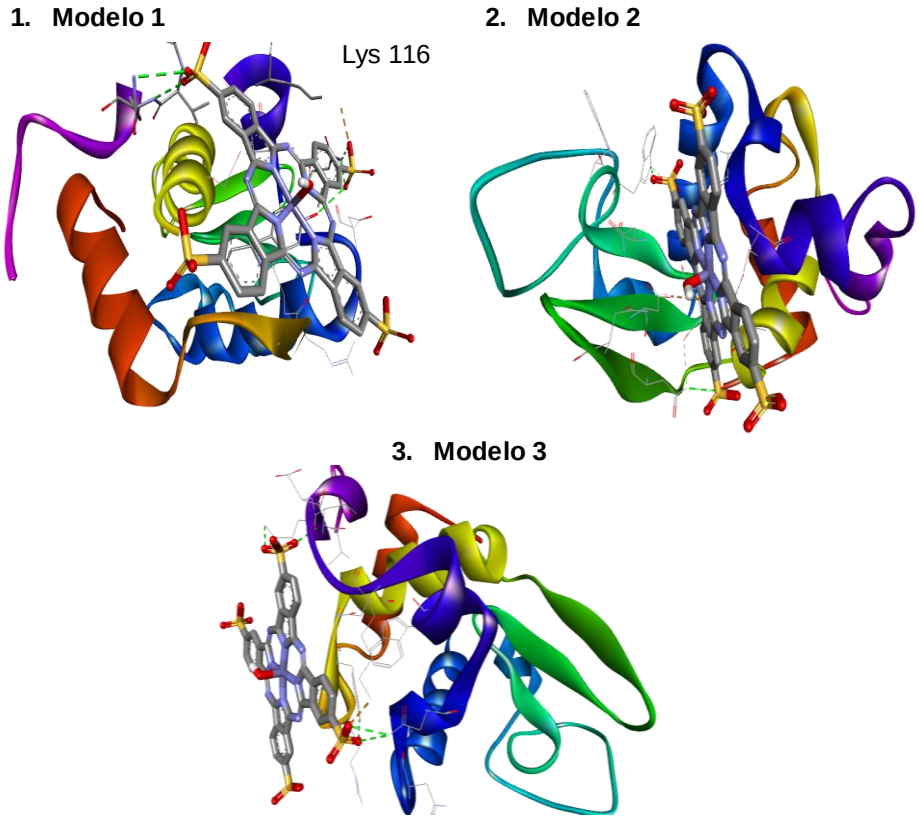


Figura 7 *. Resultados de los tres mejores confórmeros obtenidos por estudios* de acoplamiento de lisozima (ID PDB 2LYZ) con μ-(OH)FeTSPc. A) Modelo 1, B) Modelo 2 y C) Modelo 3.

CONCLUSIONES

Se sintetizó y caracterizó espectroscópicamente la especie μ-(OH)FeTSPc, la forma dimérica es la que predomina en solución, en un regulador de fosfatos 5 mM pH 7. Además, se estudió la interacción de la lisozima con μ-(OH)FeTSPc por espectroscopía ultravioleta-visible. La estequiometría de la interacción cumple con un modelo de unión en una relación molar 1:1. A partir de un gráfico de Scatchard, se calculó la constante de unión del complejo lisozima-tetrasulfoftalocianina. Por medio de un análisis computacional se confirmó que la interacción lisozima-μ-(OH)FeTSPc, es energéticamente favorable.

REFERENCIAS

Baker N. A. (2004). Poisson-Boltzmann Methods For Biomolecular Electrostatics. *Methods Enzymol,* 383: 94-118.

CarrilloW. (2013). Lysozyme: Antibacterial Activity And Allergenicity. *Actualización en Nutrición*, 14: 314-326.

Costa Y., Sílvia M. B. (2002). Spectroscopic Studies On The Interaction Of A Water Soluble Porphyrin And Two Drug Carrier Proteins. *Biophysical Journal,* 82: 1607–1619.

Dolinsky J., Li H., Jensen J. H., Baker N. A., Szczodrowski J., Nielsen P., Klebe G. (2004). Pdb2pqr: An Automated Pipeline For The Setup Of Poisson-Boltzmann Electrostatics Calculations. *Nucleic Acids Res,* 32: 665- 667.

García-Sánchez M. A. (1993). Síntesis y caracterización de complejos macrocíclicos mixtos lantanoides. Tesis de Maestria en Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México.

Idowu M. A., Arslanoğlu Y., Nyokong T. (2014). Spectral Properties And Photophysical Behaviour Of Water Soluble Cationic Mg (Ii) And Al (Iii) Phthalocyanines. *Cen Eur J Chem,* 12: 403-415.

Nyokong T. (2007) Effects Of Substituents On The Photochemical And Photophysical Properties Of Main Group Metal Phthalocyanines. *Coor. Chem. Rev,* 251: 1707-1722.

Serratos-Álvarez I. N. (2011). Evaluación De Las Interacciones Electrostáticas En Complejos Enzima-Inhibidor: La Triosafosfato Isomerasa Con Inhibidores Fosforilados, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México.

Tjelvar S.G.O., Williams M. A., Ladbury J. (2008). The Thermodynamics of Protein–Ligand Interaction and Solvation: Insights for Ligand Design. *J. Mol.Biol,* 384: 1002–1017.

Trott O., Olson J. A. (2010). Autodock Vina: Improving The Speed And Accuracy Of Docking With A New Scoring Function, Efficient Optimization, And Multithreading. *J Comput Chem,* 3: 455–461.

Weder H., Schildknecht J., Lutz A. R., Kesselbing P. (1973). Determination Of Binding Parameters From Scatchrads Plots. *Eur. J. Biochem,* 42: 475-481.

BIOTECNOLOGÍA

Producción de conidios en sustratos sólidos y mutación del hongo entomopatógeno *Hirsutella citriformis* mediante metanosulfonato de etilo

Cruz-Juárez Georgina[1], Maldonado-Blanco María Guadalupe[1], De la Torre-Zavala Susana[1], Elías-Santos Myriam[1], Rodríguez-Guerra Raúl[2], Sandoval-Coronado Carlos Francisco[1]

[1]Instituto de Biotecnología, Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma de Nuevo León Av. Pedro de Alba y Manuel L. Barragán s/n Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66450.

[2] Instituto de Investigaciones Forestales Agrícolas y Pecuarias, Campo Experimental General Terán, Carr. Montemorelos-China, Km 31, Gral. Terán, Nuevo León, México, CP 67400.

mgpemald@hotmail.com

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El Huanglonging (HLB) está ocasionando grandes pérdidas en cítricos causada por la bacteria *Candidatus liberibacter* y transmitida por el insecto *Diaphorina citri*. Una de las alternativas es el control del vector usando hongos entomopatógenos como *Hirsutella citriformis*, el cual presenta algunas desventajas como su lento crecimiento y baja conidiación. En este trabajo se determinaron como objetivos, obtener alta producción de conidios en varios sustratos vegetales así como conocer la concentración y tiempos de exposición de un agente mutagénico como el metanosulfonato de etilo (MSE) sobre la cepa silvestre necesarios para generar cepas mutantes al azar que mostraran características mejoradas. *H. citriformis* fue cultivada en dos sustratos vegetales arroz y avena y sometida a varias concentraciones de MSE y diferentes tiempos. Se obtuvo un total de 104 colonias mutantes las cuales se caracterizaron y seleccionaron en base a su velocidad de crecimiento radial, producción de conidios y germinación respecto a la cepa silvestre. Cuatro cepas mutantes fueron seleccionadas para futuros estudios.

Palabras clave: *Hirsutella citriformis,* metanosulfonato de etilo*,* mutagénesis

ABSTRACT

Huanglonging disease (HLB) is causing large losses in citrus which is caused by the bacterium *Candidatus liberibacter* and transmitted by the insect *Diaphorina citri*. One alternative is the control of vector using entomopathogenic fungi as *Hirsutella citriformis*, however this fungus has some drawbacks as slow growth and low conidiation. Therefore in this work objectives such as obtaining higher production of conidia in various plant substrates as well as to determine the concentration and exposure times of a mutagenic agent such as ethyl methane sulfonate (EMS) on the wild strain to generate mutant strains at random that showed improved features were performed. A total of 104 mutant colonies were obtained which were characterized and selected based on their rate of radial growth, conidia production and germination compared to the wild strain, these analysis allowed us to select four mutant strains for future studies including bioassays against the insect vector.

Key words: *Hirsutella citriformis*, ethyl methanesulfonate, mutagenesis.

INTRODUCCIÓN

En nuestro país la citricultura representa, una actividad de gran importancia dentro de la fruticultura. México figura como el quinto productor de cítricos en el mundo, sin embargo, en la actualidad el Huanglongbing (HLB), es una de las peores enfermedades de los cítricos que está causando grandes pérdidas a la citricultura nacional y mundial, originado por la bacteria *Candidatus liberibacter* y transmitido por el liviido *Diaphorina citri* Kuwayama (Bové, 2006). La presencia de la bacteria en México se registró en Julio de 2009 en Yucatán (SENASICA, 2009 y 2010) y a partir de allí se ha diseminado a otros estados como: Campeche, Chiapas, Colima, Guerrero, Hidalgo, Jalisco, Michoacán, Nayarit, Puebla, Quintana Roo, Sinaloa, Tabasco, Baja California Sur y Zacatecas (SENASICA, 2014). Una de las metodologías que ha recibido mayor atención para el control de este vector es el uso de depredadores y parasitoides (González-Hernández *et al.,* 2011) así como diversos hongos entomopatógenos como *Isaria fumosorosea* (Subandiyah *et al*., 2000), *Beauveria bassiana* (Rivero-Aragón y Grillo-Ravelo, 2000) e *Hirsutella citriformis* (Subandiyah *et al*., 2000; Étienne *et al*., 2001; Cabrera *et al*., 2004; Hall *et al*., 2012). *Hirsutella citriformis* ha sido encontrado infectando al vector *D. citri* de forma natural (Etienne *et al.* 2001). Estos investigadores señalaron que es común observar al hongo controlando psílidos, cuando la humedad relativa era mayor del 80%. En La Habana, Cuba se detectó la presencia de un hongo sobre los adultos de *Diaphorina citri* en plantaciones de *Citrus sinensis* (L) Osbeck (naranjo Valencia) y *Citrus paradisi* Macf (Toronjo) y se identificó a *Hirsutella citriformis* Speare como el responsable de un fuerte parasitismo (Cabrera *et al.,* 2004). En Tuxpan, Veracruz, México, se detectaron lívidos adultos infectados por *Hirsutella* sp., donde la tasa de infección fue del 21.1% durante el mes de marzo (González *et al*., 2008). *Hirsutella* es un hongo entomopatógeno, dentro de las más importantes especies está *Hirsutella citriformis* Speare (Meyer *et al*., 2007). Sin embargo *Hirsutella citriformis* tiene como desventajas su lento crecimiento y baja producción de conidios, esto le resta ventajas en comparación con otros agentes de control biológico de más rápido crecimiento, por lo cual se necesita mejorar estas características de interés para poder utilizarse eficientemente. Los químicos como EMS han sido exitosamente usados para introducir cambios de una sola base (Ribeiro *et al*., 2013) sin embargo, para obtener cepas competentes se debe elegir la concentración óptima de conidios, dosis y el tiempo de exposición ya que la frecuencia de mutaciones dependerá de las condiciones del tratamiento durante la mutagénesis. Para la mutación se eligió el conidio ya que es más uniforme que el micelio son los propágulos más viables empleados en programas de biocontrol y además porque se puede hacer la cuantificación. Se han estudiado distintas variables para mejorar la esporulación de hongos entomopatógenos; entre estas el uso de diferentes medios de cultivo. La mayoría de las especies de hongos son producidas en medios sólidos, donde el hongo crece como micelio superficial y produce conidios en hifas aéreas. Sustratos naturales como el arroz, trigo o avena constituyen medios de cultivo adecuados para ese propósito. En este trabajo se evaluó la producción de conidios en dos diferentes sustratos, avena y arroz, así como dos tipos de recipientes, plástico y vidrio, para determinar el más adecuado para obtener la mayor producción de conidios. Después se sometió a mutagénesis con el agente químico MSE y se determinaron las colonias mutantes sobrevivientes caracterizándolas en cuanto a crecimiento radial, producción de conidios, velocidad y porcentaje de germinación, características morfológicas y comparación con la cepa silvestre.

METODOLOGÍA

Cepa de *Hirsutella citriformis*

La cepa INIFAP-Hir 2, de *Hirsutella citriformis* originaria de Yucatán fue utilizada, obtenida de la colección del INIFAP (Campo General Terán, Nuevo León) la cual se cultivó sobre agar papa dextrosa más 1% de extracto de levadura (PDAY) durante seis semanas a temperatura de 25±2 °C.

Inóculo

El inóculo empleado para la siembra en los sustratos, avena y arroz se preparó partir de un cultivo monospórico del hongo en PDAY, con abundante crecimiento de sinemas (alrededor de seis semanas), se adicionaron 10 ml de agua destilada estéril al cultivo en agar y se realizó un raspado para el desprendimiento de los conidios, la suspensión obtenida fue transferida a tubos falcon, posteriormente se tomaron 20 µl de esta suspensión para el recuento de conidios en la cámara de Neubauer. Posteriormente se ajustó la concentración a $2.5x10^6$ conidios/ml empleando agua destilada estéril. De esta suspensión se tomaron 15 ml para inocular los recipientes conteniendo el arroz y la avena, en los dos diferentes recipientes, vidrio y plástico.

Producción de conidios en los sustratos sólidos

Se evaluaron dos sustratos: arroz entero y avena en grano tipo comercial y dos diferentes recipientes (vidrio y plástico). El arroz se lavó, posteriormente se precoció con la adición de 20 mL de aceite y 300 mL de agua en 500 g de arroz seco. El precocinar el arroz evita la formación de grumos durante la esterilización. Posteriormente se colocaron 50 g de arroz en cada recipiente, se esterilizaron en autoclave a 121 °C por 40 minutos (adaptado de Arzumanov *et al*., 2004). La avena se mantuvo en remojo durante 12 horas de acuerdo a la metodología reportada por Figueroa *et al.* (2007), para esto se pesaron 50 gramos de avena que se depositaron en matraces de 250 mL de capacidad conteniendo 100 mL de agua destilada, a las 12 horas el agua fue drenada por decantación y posteriormente se esterilizó en autoclave a 121 °C por 20 minutos por dos días consecutivos, los frascos fueron agitados para despegar los granos aglomerados. De cada sustrato y recipiente se prepararon 5 repeticiones. Posterior a la inoculación, los recipientes fueron incubados a temperatura de 25 ± 2 °C por 28 días, en periodos alternados de luz y oscuridad 14:10 de donde se tomaron muestras cada siete días, para determinar la producción de conidios.

Evaluación de la producción de conidios

Para esto se extrajo un gramo de cada sustrato y se colocó en un tubo falcon de 15 ml, el cual contenía 9 ml de agua destilada, se agitó en vortex durante un minuto, posteriormente se realizó el conteo de conidios colocando una alícuota de 20 µl en la cámara de Neubauer y se observó con un objetivo de 40x.

Preparación de la suspensión de conidios para la mutagénesis.

En base a los resultados obtenidos de producción de conidios, nuevamente se preparó una suspensión de estos a concentración de 1×10^7/ml a partir de una colonia monospórica del hongo con 6 semanas de incubación en PDAY, la cual fue sometida al proceso de mutagénesis.

Preparación de la solución stock de MSE

Esta fue preparada a una concentración inicial de 30,000 µg/ml en agua destilada estéril. El procedimiento se realizó en una cámara de extracción de humos. Posteriormente se esterilizó por filtración en membrana Millipore de 0.2 micras y se prepararon diluciones en agua destilada estéril.

Mutación de *Hirsutella citriformis* con el agente químico metanosulfonato de etilo (MSE)

Para desarrollar cepas mutantes con MSE, se tomaron alícuotas de 1 mL de la suspensión de conidias (10^7 conidia/mL) las cuales fueron colocadas en tubos Eppendorf (2 mL). Los tubos fueron centrifugados a 8000 rpm por 15 min. El pellet fue lavado dos veces con buffer de fosfatos 0.1M (pH7) y resuspendido en el mismo buffer. Un volumen apropiado del MSE fue agregado para obtener diferentes concentraciones (50, 300, 500,1000, 2000, 5 000 y 10 000 µg/ml). Se realizaron ensayos por triplicado en cada concentración. Las suspensiones fueron incubadas en agitación a 25 ± °C durante 30 y 60 minutos para las primeras tres concentraciones y 60 y 180 minutos para las últimas cuatro concentraciones, para obtención de diferentes números de colonias mutantes. Después de la incubación se tomaron 100 µL y se agregaron a un tubo Eppendorf conteniendo 900 µL de una solución de tiosulfato de sodio al 6%, para la inactivación del MSE, se agitaron y se incubaron por 30 minutos más. Las esporas fueron cosechadas por centrifugación y lavadas dos veces con agua destilada estéril, finalmente se tomaron 50 µL de esta suspensión y fueron transferidos a cajas Petri con medio PDAY, donde se sembraron por estría y se incubaron a la temperatura ya mencionada.

La estabilidad de las colonias mutantes se evaluó mediante subcultivos sucesivos en Agar PDAY durante cuatro rondas de esporulación.

Producción de conidios de las cepas mutantes

Se evaluó la producción de conidios utilizando el medio de cultivo PDAY, en el cual se sembraron las cepas mutantes y silvestres, dejando incubar durante seis semanas a 25 ± 2 °C. Al finalizar el tiempo se agregaron 10 mL de agua estéril a cada caja y se contaron los conidios producidos tomando una alícuota de 20 µL de la suspensión para realizar el recuento en la cámara de Neubauer. Se colocaron 5 cajas por cada cepa mutante y se registró el promedio de 3 lecturas.

Velocidad de germinación de conidios

Se realizó una suspensión de conidios de cada una de las cepas mutantes así como de la cepa silvestre con seis semanas de crecimiento en medio PDAY. Posteriormente se ajustó la suspensión a una concentración de $1x10^6$ conidios/ml, se tomaron alícuotas de 100 µL y se sembraron en cajas Petri con PDAY, con una cuadrícula dibujada en el fondo, se incubaron a 25 ± 2 °C y cada 24 horas se cortaron fragmentos de 1 cm^2 del medio, se agregó una gota de azul de lactofenol. Se colocaron bajo el microscopio para observar la germinación, se contaron 100 conidios y se registró el número de conidios germinados. Se consideró conidio germinado aquel que presentara la longitud del tubo germinativo de al menos el tamaño del conidio.

Microcultivo

Se cortaron cuadros de 1 cm^2 del medio PDAY, posteriormente se colocaron tres cuadros por cada portaobjetos, el cual se ubicó dentro de la placa Petri y se sostuvo con ayuda de una varilla de vidrio delgada bajo condiciones asépticas; para obtener las condiciones de humedad se colocaron 5 mL de agua destilada estéril en la base de la caja Petri. Se inocularon las cuatro esquinas de cada cuadro de agar con una alícuota de la suspensión conidial de $1x10^6$ conidios/mL, posteriormente se colocó un portaobjetos estéril sobre cada cuadro de agar inoculado. Las placas fueron mantenidas a temperatura de 25 ± 2 °C. A los 15 días se separó cuidadosamente el cubreobjetos del bloque de agar depositándolo sobre otro portaobjetos que contenía una gota del colorante azul de lactofenol por cada cuadro de agar, se selló cada cubreobjetos con esmalte de uñas transparente para realizar la observación y medición en el microscopio óptico con un objetivo de 40x.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente estudio la cepa INIFAP-Hir 2 de *H. citriformis* fue cultivada en dos sustratos, arroz y avena y analizada en la producción de conidios y posteriormente expuesta a diferentes concentraciones y tiempos del agente químico MSE. La cepa fúngica cultivada en el sustrato avena produjo significativamente mayor cantidad de conidios que en el sustrato arroz a los 28 días de incubación ($F=31.44$, $p<0.01$) y de los recipientes utilizados, hubo mayor producción de conidios (5.276 X 10^7conidios/g) en el recipiente de plástico, probablemente por tener mayor área disponible de aireación (Figura 1). En relación a los sustratos utilizados, Rosas-Acevedo *et al.* (1995) encontró la mayor esporulación de cepas de *Hirsutella thompsonii* en sustratos como arroz, avena y sorgo, de ocho sustratos evaluados y reportó de 10^7 hasta 10^{10} conidios/g dependiendo del medio de cultivo y la cepa, esto concuerda con las investigaciones realizadas por Figueroa *et al*. (2007) donde la avena mostró tener uno de los mayores rendimientos en la esporulación del hongo entomopatógeno *I*. *fumosorosea* ya que guarda un alto contenido de humedad.

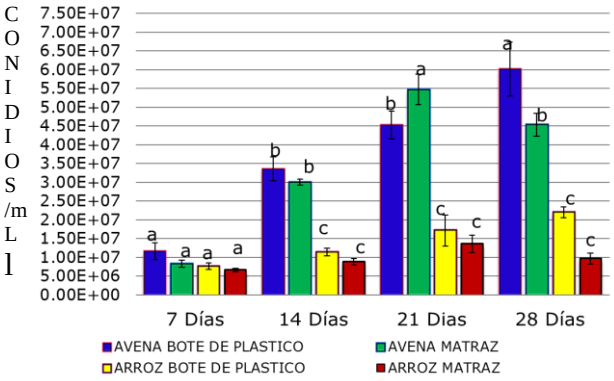


Figura 1. *Producción de conidios de H. citriformis en dos sustratos, utilizando dos recipientes.*

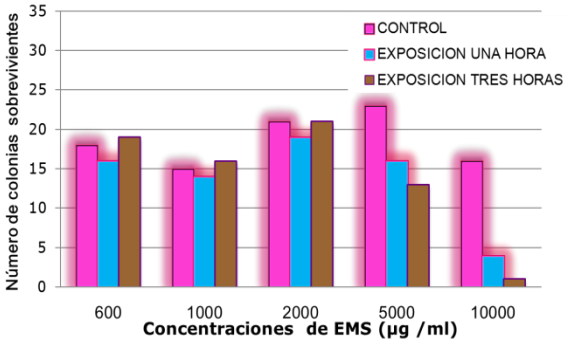


Figura 2. *Número de colonias mutantes de H. citriformis después de la exposición a MSE a dos tiempos.*

Tabla 1. *Número de colonias mutantes de H. citriformis obtenidas después del tratamiento con Metanosulfonato de Etilo a altas concentraciones.*

EMS (5 000 µg / ml)		EMS (10 000 µg / ml)	
Una hora	Tres horas	Una hora	Tres horas
16	13	4	1

Respecto a la mutagénesis, las colonias se aislaron en base a su supervivencia, obteniéndose un total de 104 colonias (Fig 2). De estas mutantes se examinaron las obtenidas a mayores concentraciones, para buscar las características deseadas (Tabla 1) . En este experimento se observaron diferencias significativas en la cantidad de colonias mutantes sobrevivientes después de la exposición a las diferentes concentraciones y tiempos del MSE. Después de una exposición de 3 y una hora a 10 000 µg/mL de MSE, la cepa mostró 6% y 25% de supervivencia respectivamente. El tratamiento a 5 000 µg/ml de MSE por tres horas presentó 43% de supervivencia. Estudios previos han tenido éxito utilizando la misma concentración del mutágeno, como el trabajo de Molina *et al.*, (2001) quien utilizó una concentración de 10^7 esporas del hongo filamentoso *Penicillium chrysogenum* y lo expuso *a* una concentración de 10 000 µg/ml por 25 minutos donde obtuvo 5% de esporas sobrevivientes. Las mutantes mostraron fenotipos diversos así como variaciones en las características morfológicas.

En cuanto a los resultados de velocidad de germinación, a las 24 horas se observó que la cepa mutante 53-10 mostró diferencia significativa respecto a las tres cepas restantes mutadas y diferencia parcial respecto al control (cepa silvestre)($F=98.49$, $p<0.001$) mostradas en la Tabla 2. Se seleccionaron solo aquellas mutantes que mostraron diferencias significativas en su capacidad de esporulación (Figura 3) y mantuvieron un crecimiento radial mayor o igual que la cepa silvestre. La producción de conidios mostró diferencias significativas entre las cepas ($F= 172.86$, $p<0.001$). Las mutantes 103-9 y 53-10 mostraron significativamente mayor producción de conidios respecto al control (cepa silvestre), siendo la cepa 53-10, la que mostró el valor más alto ($7.63x10^6$ conidios/mL), comparado con el control que presentó una producción de $3.1x10^6$ conidios/mL, a las 6 semanas de incubación en agar PDAY.

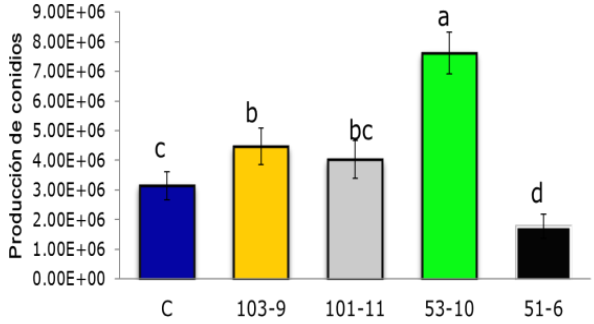


Figura 3. *Producción de conidias de las cepas mutantes de H. citriformis, comparadas con la cepa silvestre (C)* (control)

Tabla 2*. Porcentaje de germinación de cuatro cepas mutantes, comparadas con la silvestre (control)*

	24 h	48h
Control	72 ab	94 a
103-9	70 b	88 a
101-11	31 c	74 b
53-10	80 a	91 a
51-6	36 c	58 b

Se evaluaron las características morfológicas de la cepa silvestre y de las mutantes (Tabla 3). Donde se observa que las cepas mutantes 101-11, 53-10 y 51-6 mostraron conidios de tamaño significativamente mayor a la cepa silvestre ($F=27.52$, $p<0.001$). Dichas características son reconocidas como factores de virulencia (Safavi *et al*., 2007).

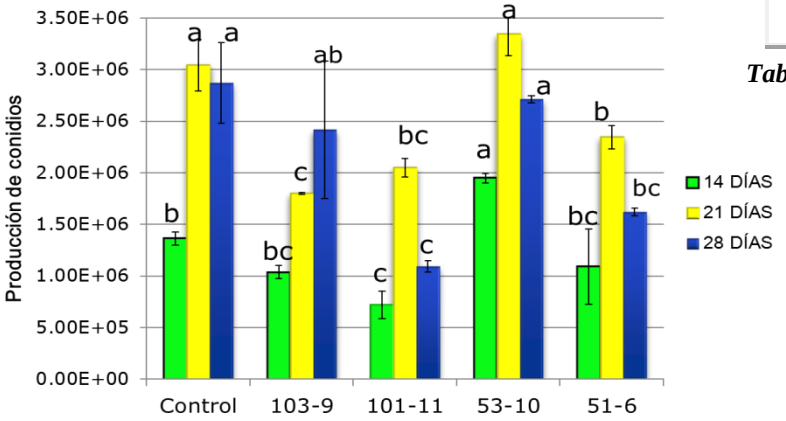


Tabla 3. *Comparación promedio del diámetro de conidios*

Control	103-9	101-11	53-10	51-6
4.07 b	3.94 b	6.45 a	6.99 A	6.69 a

Las cepas que produjeron mayor número de conidios sobre agar fueron posteriormente evaluadas en el sustrato avena durante 28 días (Figura 4). A los 21 días se observó la mayor producción de conidios en las cepas mutantes evaluadas así como el control, sin diferencias significativas en el número de conidios entre la cepa mutante 53-10, y la cepa silvestre. Sin embargo, visualmente la cepa mutante 53-10 muestra sinemas más largos.

En relación al crecimiento radial, las cepas mutantes 103-15, 103-17, 101-19, 101-21, 101-22, 101-23, 53-3 y 51-11 mostraron más rápido crecimiento respecto al control, siendo esta última cepa la que mostró la mayor diferencia, con un crecimiento de 0.20 cm/día en comparación al control que presentó crecimiento de 0.16 cm / día.

También se observaron diferencias en la producción de sinemas en las cepas mutadas en general que no fueron evaluadas cuantitativamente.

CONCLUSIONES

Se obtuvo una mayor producción de conidios de la cepa silvestre de *H. citriformis* sobre el sustrato avena, en comparación al arroz y también en el recipiente de plástico, que en vidrio, a los 28 días de incubación.

Se obtuvieron un total de 104 colonias mutantes de las cuales 2 de ellas mostraron un mejoramiento significativo en la producción de conidios en agar PDAY, sin embargo, cuando se cultivaron en el sustrato avena, la producción de conidios fue similar, para ambas cepas mutante y silvestre. Al parecer las cepas mutantes produjeron mayor número de conidios a los 21 días, acortando de esta manera el tiempo de máxima producción, de 28 a 21 días.

En relación a la germinación, una de las mutantes mostró porcentaje de germinación parcialmente mejorado a las 24 horas, sin embargo, para las 48 horas la germinación fue similar para ambas cepas, mutada y silvestre.

En el tamaño de conidios, tres de las cepas mutantes mostraron significativamente mayor tamaño que la cepa silvestre.

Se observaron además cambios en las características morfológicas de las cepas mutadas.

REFERENCIAS

Arzumanov T., Jenkins N., Roussos S. (2005). Effect of aeration and substrate moisture content on sporulation of *Metarhizium anisopliae* var. *acridum. Process Biochem.,* 40: 1037–1042.

Bové J. M. (2006). Huanlongbing: a destructive, newly-emerging, century-old disease of citrus. *J. Plant Pathol*. 88: 7-37.

Cabrera R. I., González C., Hernández D., Rodríguez J. L. (2004). Presencia del Hongo "*Hirsutella citriformis*" speare sobre "*Diaphorina citri*" Kuw. (Homoptera: Psyllidae) en los cítricos de cuba. *Levante Agrícola: Revista Internacional de Cítricos*, ISSN 0457-6039. No. 369, 2004, PP. 74-76.

Étienne J. S., Quilici D., Marival A. F (2001). Biological control of *Diaphorina citri* (Hemiptera: Psyllidae) in Guadeloupe by imported *Tamarixia radiata* (Hymenoptera: Eulophidae). *Fruits,* 56:307-315.

Figueroa L. M., Varela A., Corredor D. (2007). Evaluación de sustratos naturales para la propagación masiva del hongo entomopatógeno *Paecelomyces fumoroseous* (Deuteromycotina: Hyphomycetes) Revista de Investigación año/ vol. 7, numero 001 Universidad La Salle Bogotá Colombia pp. 127 – 131.

González C. J. C., Castellanos S. I. E., Fucikovsky Z. J., López H. M., Sánchez R. G., Elorza M. P., (2008). Dinámica de población y tasa de infección de *Diaphorina citri* al hongo *Hirsutella citriformis* en *Citrus sinensis* en Tuxpan, Veracruz, México.

González-Hernández A., López A. I. J., Arredondo H. C., Argumedo J. J., Contreras M. L., y M.H. cabrera-Mireles M. H. (2011). Determinación y distribución de hyperparasitoides asociados a *Diaphorina citri* kuwayama (Hemiptera: psyllidae), en México. 2° Simposio Nacional sobre investigación para el manejo del Psílido Asiático de los Cítricos y el Huanglongbing en México, pp: 365, 369.

Hall D. G., Hentz M. G., Meyer J. M., Kriss A .B., Gottwald T. R., Boucias D. G. (2011). Observations on the entomopathogenic fungus *Hirsutella citriformis* attacking adult *Diaphorina citri* (Hemiptera: Psyllidae) in a managed citrus grove. *BioControl,* 57: 663–675.

Meyer J. M., Hoy M. A., and Boucias D. G. (2007). Morphological and molecular characterization of a *Hirsutella* species infecting the Asian citrus psyllid, *Diaphorina citri* Kuwayama (Hemiptera: Psyllidae), in Florida. *Journal of Invertebrate Pathology,* 95: 101-109.

Molina S. M. G., Pelissari F. A., & Vitorello C. B. M. (2001). Screening and genetic improvement of pectinolytic fungi for degumming of textile fibers. *Brazilian Journal of Microbiology*, *32*, 320–326.

Safavi S. A., Shah F. A., Pakdel A. K., Rasoulian G. R., Bandani A. R., and Butt T. M. (2007). Effect of nutrition on growth and virulence off the entomopathogenic fungus *Beauveria bassiana*. *FEMS Microbiol. Lett.,* 270: 116-123.

Subandiyah S., Nikon N., Sato H., Wagiman F., Tsuyumu S., and Fakatsu T.(2000).Isolation and characterization of two entomopathogenic fungi attacking *Diaphorina citri* (Homoptera, Psilloidea) in Indonesia. *Mycoscience,* 41: 509-513.

Ribeiro O., Magalhães F., Aguiar T. Q., Wiebe M. G., Penttilä M., Domingues, L (2013). Random and direct mutagenesis to enhance protein secretion in *Ashbya gossypii. Bioengineered,* 4:5, 322–331.

Rivero-Aragon A. and Grillo-Ravelo H. (2000). Natural enemies of *Diaphorina citri* Kuwayama (Homoptera: Psyllidae) in the central region of Cuba. *Centro-Agrícola,* 27: 87-88.

Rosas–Acevedo J. L., Alatorre R., Valdez J., y Sampedro L. (1994). Crecimiento micelial y esporulación de siete cepas de *Hirsutella thompsonii* y una de *H. nodulosa* en seis medios líquidos. *Agrociencia,* 5: 91–101.

Sánchez-Peña S. R., Casique-Valdés R., Bidochka M., Reyes-Martínez A. Y., López-Arroyo J. I. (2011). Caracterización Morfológica y Molecular, y Patogenicidad Hacia Psylloideos Vectores. 2° Simposio Nacional sobre investigación para el manejo del Psilido Asiático de los cítricos y el Huanglonbing en México.

Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria; http://www. senasica.gob.mx, recuperado el 20 de agosto de 2014.

Producción, diseño y evaluación de formulados de *Bacillus thuringiensis serovar. israelensis* contra larvas de *Aedes aegypti*

Fernández-Peña Gabriela[1], Maldonado-Blanco María Guadalupe[1], Sandoval-Coronado Carlos Francisco[1], Elías-Santos Myriam[1], Quiroz-Martínez Humberto[2], Flores-González María del Socorro[1]

[1]Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Instituto de Biotecnología. Ave. Pedro de Alba y Ave. Manuel L. Barragán s/n Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66455.

[2]Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Entomología. Ave. Pedro de Alba y Ave. Manuel L. Barragán s/n Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66455.

gaby_fer_p@hotmail.com

Fecha de aceptación: 13 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se realizó la producción de *Bacillus thuringiensis var. israelensis* 225 en dos nuevos medios de cultivo solubles a base de (1) jarabe de maíz, sólidos de remojo del maíz y extracto de levadura, y otro (2) a base de harina de semilla de girasol y sacarosa, así como uno de referencia (3) con harina de soya, sólidos de remojo del maíz, melaza y sales minerales. Los extractos insecticidas producidos en los diferentes medios mostraron diferencias en el rendimiento, donde se obtuvo mayor rendimiento (18.9 g/L) en el medio de referencia, sin embargo este extracto resultó menos tóxico que el obtenido en el nuevo medio soluble 1, que mostró la menor CL_{50} de 0.4712 mg/l a las 48 horas postaplicación. Los formulados granulados resultaron más efectivos que las tabletas contra larvas de *Aedes aegypti*, donde se mostró que los ingredientes de formulación proporcionaron protección a la toxina contra la degradación por la luz UV.

Palabras clave: *Bacillus thuringiensis var. israelensis*, *Aedes aegypti,* larvas, formulaciones.

ABSTRACT

The production of bioinsecticide of *Bacillus thuringiensis* var . *israelensis* 225 was carried on two new culture media based soluble (1) corn syrup, maize steep solids and yeast extract , and another (2) based on sunflower seed meal and sucrose, as well as one reference medium (3) with soybean meal, maize steep solids, molasses and minerals. Insecticidal extracts produced in the different media showed differences in yield, where higher yield (18.9 g / L) was obtained in the reference medium, however this extract was less toxic than that obtained in the new soluble medium 1 , which showed lower LC_{50} of 0.4712 mg / L at 48 hours post-application . The granular formulations were more effective than the tablets against *Aedes aegypti* larvae, where it was shown that the formulation ingredients provided protection to the toxin against degradation by uv light.

Key words: *Bacillus thuringiensis var. israelensis*, *Aedes aegypti larvae*, formulations.

INTRODUCCIÓN

Los mosquitos son insectos que se encuentran distribuidos en todo el mundo, principalmente en las regiones tropicales y subtropicales, donde las larvas y pupas siempre son acuáticas, (Faust *et al.,* 1974) dentro de la subfamilia *Culicidae* destacan cuatro géneros de importancia médica, *Culex*, *Aedes*, *Mansonia* y *Armigeres*, *Culex quinquefasciatus* es un vector importante de filariasis*, C. tritaeniorhynchus* transmite la encefalitis japonesa, (Service, 1986), en tanto que *Aedes aegypti* Linnaeus (Díptera: *Culicidae*) es un vector de enfermedades virales como la fiebre amarilla, dengue clásico y dengue hemorrágico. La distribución del mosquito está limitada por la latitud, dada la incapacidad que tienen para soportar el invierno en los lugares donde la temperatura es más baja. Anualmente el pico de infecciones en nuestro país ocurre en los meses de octubre y noviembre, después de la temporada de lluvias, presentándose epidemias locales de marzo a junio.

El empleo de tácticas efectivas de control del mosquito es quizá la única manera por la cual las enfermedades transmitidas por estos insectos sean prevenidas o controladas (WHO, 1982). El dengue se ha convertido en la enfermedad más importante entre las Enfermedades Transmitidas por Vector (ETVS). En los pasados 50 años este control involucró el uso de larvicidas y adulticidas químicos, que aunque fueron inicialmente efectivos, eventualmente resultaron en el desarrollo de resistencia en las poblaciones de mosquitos blanco, supresión severa de los organismos no blanco y/o contaminación general del ambiente (Klowden *et al.,* 1983).

Hoy en día la prevención de la aparición y aumento de resistencia a los insecticidas por parte de los insectos, la conciencia del problema de contaminación ambiental y el alto costo de nuevos insecticidas químicos hacen evidente que el control de insectos no puede depender durante más tiempo del uso exclusivo de los productos químicos, lo que ha propiciado la utilización de métodos alternos como el control biológico. Entre los agentes de control biológico destacan las bacterias entomopatógenas, entre las cuales se encuentra *Bacillus thuringiensis* subsp*. israelensis* (Bti) H-14, quien ha demostrado ampliamente su efectividad, además de sus ventajas de seguridad ambiental, especificidad, bajas expectativas de desarrollo de resistencia en los insectos, además de la relativa facilidad de su producción a gran escala así como la estabilidad de almacenamiento y vida media larga (Su y Mulla, 1999).

En el caso de Bti, hasta la fecha, se han utilizado diferentes preparaciones de esta bacteria, tales como líquidos, polvos, gránulos, pellets, microgránulos y otros, que se aplican a los sitios de criaderos dependiendo de la especie de mosquito (Thiér*.,* y *et al* 1996). Sin embargo, a pesar de sus diversos atributos, las formulaciones a base de este microorganismo presentan ciertas desventajas, como son la sedimentación rápida de la toxina en el ambiente acuático donde se aplica, así como la degradación que surge debido a la acción de la luz ultravioleta del sol, por lo cual uno de los objetivos es formular la toxina, mediante la incorporación de sustancias de liberación lenta así como fotoprotectores solares, que incluyen diversos cromóforos. Debido a ello, nos propusimos la producción del bioinsecticida, en dos medios de cultivo, y uno de referencia, evaluación de la actividad tóxica de los extractos insecticidas producidos así como la formulación de dichos extractos, en dos tipos, tabletas y granulados, contra larvas de tercer estadío tardío de *Aedes aegypti*.

METODOLOGÍA

Producción del extracto insecticida

Se utilizó la cepa de *Bacillus thuringiensis var. israelensis* (Bti) 225, perteneciente al Cepario del Instituto de Biotecnología, el cual fue activado en agar nutritivo durante 24 horas y posteriormente con este cultivo se inocularon matraces Erlenmeyer de 500 ml de capacidad conteniendo tres medios de cultivo, dos recientemente formulados (1) a base de jarabe de maíz (1%), sólidos de remojo del maíz (1%) y extracto de levadura (1%), y el (2) a base de harina de semilla de girasol (2%) y sacarosa (1%); junto con estos

se empleó un (3) medio de referencia (3) que contenía harina de soya (1%), sólidos de remojo del maíz (1%), melaza (1%) y sales minerales. (Maldonado Blanco, 2001).

Tabla 1. *Composición de los medios de cultivo líquidos para la producción del bioinsecticida*

Ingredientes Medio Referencia	g/100 ml	Ingredientes del Medio Nuevo 1	g/100 ml	Ingredientes del Medio Nuevo 2	g/100 ml
Harina de Soya	1	Jarabe de Maíz	1	Harina de Girasol	2
Sólidos de remojo de maíz	1	Sólidos de remojo de maíz	1	Sacarosa	1
Melaza	1	Extracto de Levadura	1	CaCO3	0.6
CaCO3	0.6	CaCO3	0.6	MgSO4	0.18
MgSO4	0.18	MgSO4	0.18	ZnSO4	0.12
ZnSO4	0.12	ZnSO4	0.12	FeSO4	0.12
FeSO4	0.12	FeSO4	0.12	MnSO4	0.12
MnSO4	0.12	MnSO4	0.12		
pH inicial 7.		pH inicial 7.		pH inicial 7.	

Los matraces conteniendo los tres medios, fueron incubados en agitador rotatorio para la fermentación a 30°C, 200 rpm y pH inicial 7, durante 72 horas. Se incluyeron 4 repeticiones por cada medio usado y estos se repitieron 3 veces sucesivas. Para determinar el final de las fermentaciones se hicieron frotis del cultivo, para observar la producción de esporas y cristales mediante frotis utilizando tinción con cristal violeta al 2% (Saleh *et al.*, 1970). Posteriormente, se obtuvo el complejo espora-cristal según el método de Dulmage *et al*. (1970), mediante coprecipitación con lactosa y acetona. Después, se calcularon los rendimientos del bioinsecticida producido en los tres medios en gramos por litro.

Evaluación del bioinsecticida

Se llevó a cabo un bioensayo preliminar contra larvas de *Aedes aegypti* de tercer estadío criadas en laboratorio. Para esto se utilizaron vasos desechables con 150 mL de agua declorada al cual se aplicó la cantidad necesaria del bioinsecticida producido. Las concentraciones que se utilizaron en los bioensayos preliminares fueron 0.05 y 0.5 mg/L del complejo espora-cristal utilizando diluciones a partir de una suspensión stock conteniendo 50 mg/L. A cada vaso se colocaron 25 larvas de *Aedes aegypti* de tercer estadío tardío, tres repeticiones por cada concentración y un control no tratado, Los vasos se mantuvieron a temperatura de 25 ± 2°C y humedad relativa del 50-70%, registrándose la mortalidad a las 24 y 48 horas. Para la determinación de la concentración letal media (CL_{50}) se utilizaron seis concentraciones a partir de la solución stock con 50 mg/L: 1.00, 0.8, 0.5, 0.3, 0.1 y 0.5 mg/l. Estos tratamientos, de igual forma, que en el bioensayo preliminar fueron aplicados a vasos conteniendo 25 larvas tercer estadío tardío y 150 mL de agua destilada, así como también se registró la mortalidad a las 24 y 48 horas. Los resultados se analizaron mediante un programa de Probit computarizado (United States Applied and Environmental Health. 1989).

Elaboración de formulaciones

Una vez calculada la CL_{50}, los formulados insecticidas se diseñaron en base a las proporciones que se muestran en las Tablas 2 y 3, en dos tipos: granulados y tabletas. Se preparó un lote de cada una de las combinaciones descritas, para posterior evaluación.

Efecto de la luz ultravioleta sobre la actividad tóxica de formulaciones

Para determinar el efecto de la luz uv sobre los formulados y verificar si los ingredientes de la formulación podrían proporcionar una protección contra la degradación de la toxina de Bti, los formulados preparados fueron irradiados con luz UV de 254 nm de longitud de onda, a una distancia de 5 cm por un tiempo de

24, 48 y 72 horas. Una vez irradiados, se llevó a cabo un bioensayo para cada lote de cada tipo de formulado, esto se llevó a cabo en recipientes conteniendo 1 litro de agua declorada a temperatura de 25 ± 2°C y humedad relativa del 50-70%. Se incluyeron 4 repeticiones y su respectivo control no tratado. En bas a la CL_{50} obtenida, se agregó a cada vaso, en cantidad de 3 veces la CL_{50}. Se agregaron 16 mg de los formulados preparados con 10% de ingrediente activo y 10.6 mg de los formulados elaborados al 15% de ingrediente activo.

Tabla 2. *Formulados preparados como tableta*

INGREDIENTE	TABLETA 1	TABLETA 2	TABLETA 3	TABLETA 4
POLÍMERO 1	0%	0%	10%	5%
POLÍMERO 2	10%	5%	0%	0%
ACARREADOR 1	40%	40%	40%	40%
ACARREADOR 2	40%	40%	40%	40%
INGREDIENTE. ACTIVO	10%	15%	10%	15%

Tabla 3. *Formulados granulares*

INGREDIENTE	GRANULADO 1	GRANULADO 2	GRANULADO 3
POLÍMERO 1	0%	5%	6.6%
POLÍMERO 2	10%	5%	3.3%
FOTOPROTECTOR	1%	1%	1%
ACARREADOR	79%	79%	79%
INGREDIENTE. ACTIVO	10%	10%	10%

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la producción del extracto insecticida de Bti cepa 225 se obtuvieron rendimientos con ligera variación para un promedio de 18.9 g/l para el medio de referencia (Fig. 1) compuesto por melaza y harina de soya, mientras que para el medio nuevo 1 compuesto por jarabe de maíz, sólidos de remojo de maíz y extracto de levadura los rendimientos variaron de 1.2 a 2.8 g/l. (Fig. 2) y entre 3.1 y 10.8 g/l para el medio nuevo 2 compuesto por harina de semilla de girasol y sacarosa (Fig.3). Otros investigadores como Maldonado Blanco (2001) obtuvieron rendimientos desde 9.1 hasta 15.7 g/l en un medio compuesto a base de melaza (10 g/l), sólidos de remojo de maíz (10 g/l), pasta en polvo (30 g/l) y sales minerales. En tanto, Prabakaran y Balaraman (2006) obtuvieron 7.8 g/l en un medio que contenía 2.5% de harina de soya.

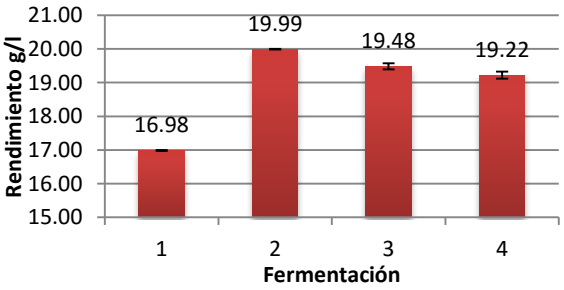


Figura 1. *Rendimiento (g/l) del complejo espora-cristal de Bti 225 obtenido en el medio de referencia a base de melaza, sólidos del remojo de maíz y harina de soya.*

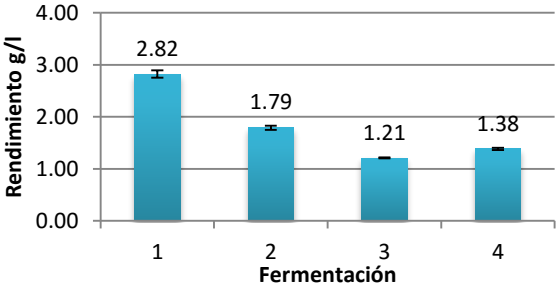


Figura 2. *Rendimiento (g/l) del complejo espora-cristal de Bti 225 obtenido en el medio soluble 1 a base de sólidos de remojo de maíz, jarabe de maíz y extracto de levadura.*

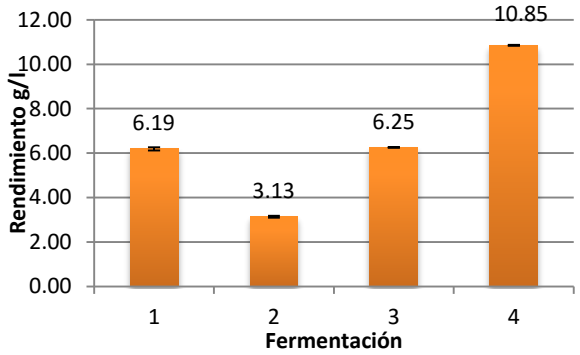


Figura 3. *Rendimiento (g/l) del complejo espora-cristal de Bti 225 obtenido en el medio soluble 2 a base de harina de semilla de girasol y sacarosa.*

Los resultados de bioensayos preliminares mostraron que el extracto insecticida de Bti producido en el medio de referencia a base de harina de soya y melaza presentó baja mortalidad a las 24 y 48 horas respectivamente, aplicado a la concentración de 0.05 mg/l (Tabla 4) mientras que cuando se aplicó a 0.5 mg/l mostró mayor mortalidad de 29 y 33% a las 24 y 48 horas respectivamente; mientras que el medio nuevo soluble 1 conteniendo jarabe de maíz, sólidos de remojo de maíz y extracto de levadura presentó 100% de mortalidad a las 24 y 48 horas aplicado a la concentración de 0.5 mg/l, y causó 24 y 28% de mortalidad a las 24 y 48 horas respectivamente, con 0.05 mg/l (Tabla 5). Por otro lado, el extracto insecticida producido a base de harina de semilla de girasol y sacarosa presentó 1% de mortalidad a las 24 y 48 horas aplicado a la concentración de 0.05 mg/l y apenas 3% con 0.5 mg/l a los mismos tiempos (Tabla 6). Ninguno de los controles no tratados presentó mortalidad durante los bioensayos. En comparación a nuestros resultados Maldonado Blanco (2001), obtuvo valores promedio de 47.2 y 59.75% de mortalidad con la concentración de 0.05 mg/l., contra larvas de *Aedes aegypti* de cuarto estadio temprano con los extractos obtenidos en el medio compuesto por pasta en polvo y harina de soya.

Los resultados demuestran que aunque el nuevo medio a base a jarabe de maíz, sólidos del remojo de maíz y extracto de levadura presentó menos rendimiento en comparación con el medio de referencia, la actividad tóxica de este extracto fue mayor.

Tabla 4. *Porcentajes de mortalidad promedio de larvas de 3° estadio tardío de Aedes aegypti. presentados por los extractos insecticidas de Bti obtenidos en el medio de referencia,*

Tiempo	0.05 mg/L	0.5 mg/L	Control
24 hrs	1%	29%	0%
48 hrs	2%	33%	0%
72 hrs	2%	34%	0%

Tabla 5. *Porcentajes de mortalidad promedio de larvas de Aedes aegypti. presentados por los extractos insecticidas de Bti obtenidos en el medio 1 soluble.*

Tiempo	0.05mg/L	0.5mg/L	Control
24 hrs	24%	100%	0%
48 hrs	28%	100%	0%
72 hrs	28%	100%	0%

Tabla 6. *Porcentajes de mortalidad promedio de larvas de Aedes aegypti. presentados por los extractos insecticidas de Bti obtenidos en el medio 2 soluble .*

Tiempo	0.05 mg/Ll	0.5 mg/Ll	Control
24 hrs	1%	3%	0%
48 hrs	1%	3%	0%
72 hrs	7%	11%	0%

En relación a la CL_{50}, en promedio obtuvimos 1.3114 mg/l para el extracto producido en el medio de referencia a base de harina de soya y melaza y 0.5321 mg/l para el bioinsecticida obtenido en el medio a base de jarabe de maíz, sólidos de remojo de maíz y extracto de levadura, ambas CL_{50} a las 24 horas; mientras que a las 48 horas, se obtuvo un promedio de 1.0720 mg/l con el extracto producido en el medio

a base de harina de soya y melaza y 0.4712 mg/l para el medio a base de jarabe de maíz, sólidos de remojo de maíz y extracto de levadura. Estos promedios fueron comparados mediante una prueba T (Student) al nivel de 0.05, demostrando una diferencia altamente significativa entre los extractos, donde el bioinsecticida más tóxico fue obtenido en el nuevo medio 1 soluble (Fig 4 y 5). En comparación a nuestros resultados Maldonado Blanco (2001), obtuvo valores promedio de CL_{50} de entre 0.2675 0.0685 mg/l en un medio compuesto a base de melaza (10 g/l), sólidos de remojo de maíz (10 g/l), pasta en polvo (30 g/l) y sales minerales.

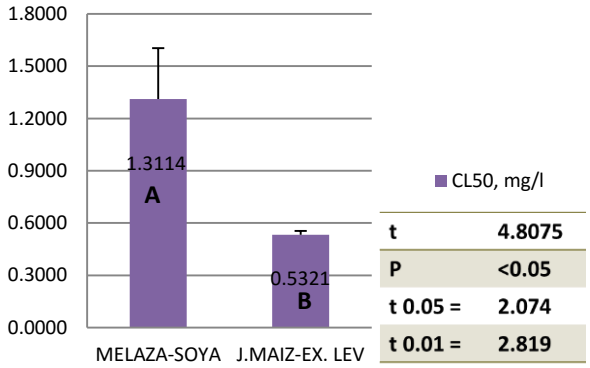


Figura 4. *Comparación de CL_{50} de extractos de Bti 225 producidos en los medios melaza-soya y jarabe de maíz-extracto de levadura contra larvas de Aedes aegypti a las 24 horas de exposición..*

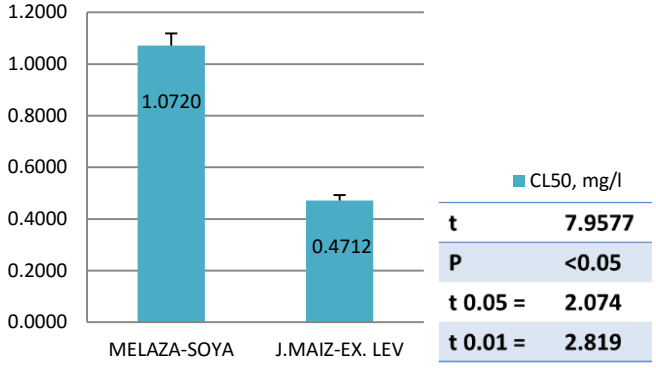


Figura 5. *Comparación de CL_{50} de extractos de Bti 225 producidos en los medios melaza-soya y jarabe de maíz-extracto de levadura contra larvas de Aedes aegypti a las 48 horas.de exposición.*

En los resultados de la irradiación de formulados (tabletas y granulados) durante 24, 48 y 72 horas, después de 24 horas post aplicación muestra que la actividad tóxica de las tabletas fue menor que las de las formulaciones granulares quienes mantuvieron dicha actividad tóxica contra larvas de *Aedes aegyti*, con solo pequeñas reducciones. Esto muestra que los ingredientes de la formulación podrían proteger la toxina de Bti de la degradación causada por la luz ultravioleta del sol, cuando se aplican en el ambiente. En relación a esto, Araújo *et al*., (2007), elaboraron una tableta de 250 mg a base de Polvo técnico de Bti, la cual contenía 15% de ingrediente activo, ingredientes adyuvantes y agente de protección solar; con la que obtuvo una mortalidad de 99.1%, a las 26 semanas en condiciones de laboratorio, aunque sin exposición a la luz solar.

Tabla 7. *Porcentajes de mortalidad de larvas de Aedes aegypti después de la exposición por 24 horas, a formulados de Bti irradiados con luz UV durante 24, 48 y 72 horas.*

	% MORTALIDAD		
FORMULADO	**24 H**	**48 H**	**72 H**
TABLETA 1	66	65	72
TABLETA 2	68	66	85
TABLETA 3	77	86	87
TABLETA 4	71	85	93
GRANULADO 1	98	99	94
GRANULADO 2	97	100	100
GRANULADO 3	98	100	99

CONCLUSIONES

En la producción del extracto insecticida de Bti, el medio de referencia mostró el mayor rendimiento del extracto insecticida con 18.49 g/l en promedio, sin embargo, su actividad insecticida fue menor, mientras que el medio nuevo 1, a base de ingredientes solubles tuvo un rendimiento promedio de casi 10 veces menos (1.81 g/l), sin embargo, su actividad insecticida fue mayor. Por otro lado el rendimiento promedio del extracto obtenido en el nuevo medio 2 fue de 6.61 g/l, con muy baja actividad insecticida, menor que el medio de referencia.

El extracto insecticida producido en el medio nuevo 1, mostró la menor CL_{50} de 0.4712 mg/l a las 48 horas postaplicación, lo que se significa que mostró una mayor actividad tóxica.

Los formulados diseñados como granulados resultaron más efectivos contra larvas de *Aedes aegypti*, con valores cercanos al 100% de mortalidad, que las tabletas, incluso al haber sido irradiados con luz ultravioleta hasta por periodos de 72 horas. Esto demuestra que la selección de los ingredientes que los componen es adecuada para la protección y efectividad del extracto insecticida en condiciones de laboratorio.

REFERENCIAS

Araújo A. P., Varjal M. A., Oliviera S., Mariz E. M., Regis L. (2007). Evaluation of an experimental product base on *Bacillus thuringiensis* sorovar. *israelensis* against *Aedes aegypti* larvae (Diptera: Culicidae). *Biol Control,* 41: 339-347.

Dulmage HT, Correa JA, Martínez AJ. (1970). Coprecipitation with lactose as a means of recovering the sporecrystal complex of *Bacillus thuringiensis*. *J. Invertebr. Pathol.* 15: 15-20.

Faust, E. C., P. F. Russel, y R. C. Jung. (1974). Parasitología clínica. Reimpresión 1979. Salvat (Eds), S. A. Mallorca, España. p 88.

Klowden, M. L., G. A. Held and L. A. Bulla. (1983). Toxicity of *Bacillus thuringiensis* to adults of *Aedes aegypti* mosquitoes. *App. Environ Microbiol* 46: 112-115.

Maldonado Blanco. M.G. (2001). Producción y Formulación de un bioinsecticida de *Bacillus thuringiensis* subsp. *israelensis* H-14 para el control de mosquitos culicidos en el noreste de México. Tesis de Doctorado. Universidad Autónoma de Nuevo León.

Prabakaran, G. & Balaraman, K. (2006). Development of a cost-effective medium for the large scale production of *Bacillus thuringiensis var israelensis*. *Biol Control* 36: 288–292.

Saleh, S. M. Harris, R. F, & Alien, O.N. (1970). Recovery of *Bacillus thuringiensis* var. *thuringiensis* from field soils. *J. Invertebr. Pathol*. 15: 55-59.

Service, M. W. (Ed) (1986). Blood-sucking insects: vectors of disease. Edward Arnold.London.

Su, T. and M. S. Mulla 1999. Field evaluation of new water-dispersible granular formulations of Bacillus *thuringiensis* ssp. israelensis and *Bacillus sphaericus* against *Culex mosquitoes* in microcosms. J. *Am. Mosq. Control Assoc*. 15: 356-365.

Thiéry, I. C. Back, P. Barbazan and G. Sinégre (1996). Applications de *Bacillus thuringiensis* et de *Bacillus sphaericus* dans la demoustication et la lute contre les vecteurs de maladies tropicales. *Ann. Inst. Pasteur* 7: 247-260.

United States Applied and Environmental Health. (1989)) Pest Management Program. Pest Resistance Data System. Probit Analysis and Probit Plot. Baltimore, Maryland

World Health Organization (1982). Information document produced by the WHO Division of Vector Biology and control. WHO/VBC/79.750 and VBC/BCDS/79.01. Geneve Switzerland: 1-44.

Actividad biológica de compuestos de azufre derivados del 2-aminobenzimidazol

Bautista Ramírez María Esther[1], Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes[1], Cruz Alejandro [2].

[1] Departamento de Bioprocesos

[2]Departamento de Ciencias Básicas

Unidad Profesional interdisciplinaria de Biotecnología

Avenida Acueducto s/n. Colonia Barrio La Laguna Ticomán, México, D.F. CP 07340.

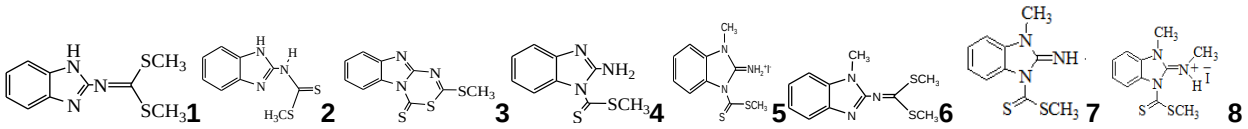
maestherbr@gmail.com

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Los benzimidazoles son un grupo de compuestos con una gran variedad de actividades biológicas de gran importancia en el campo de la medicina pueden actuar como antiinflamatorios, ansiolíticos, antioxidantes, hipoglucemiantes y antifúngicos. Para este trabajo se sintetizaron diferentes compuestos de azufre derivados del 2-aminobenzimidazol (**esquema-1)** y se evaluaron diferentes actividades biológicas, la antiinflamatoria se determinó utilizando el método del edema auricular inducido por aceite de croton, la ansiolítica con el método de potenciación del sueño, la antioxidante se determinó utilizando el radical ABTS, la hipoglucemiante se midió en ratones diabéticos inducida por estreptozotocina y la antifúngica usando el método de diluciones NCCLS M27-A2. Para la actividad antiinflamatoria la mejor actividad la presentó el compuesto **1** (55%), ansiolítica los compuestos **4** y **5** (60 min), antioxidante el compuesto **2** (135 mg eq de vitC/100g de muestra), hipoglucemiante el compuesto **5** con una disminución de (200-98 mg/dL) la antifúngica el compuesto **4** (CMI 0.56 mg/ml). Los resultados confirman el potencial de los compuestos que poseen actividades biológicas significativas.

Palabras clave: benzimidazoles, antiinflamatorio, ansiolítico, antioxidante, hipoglucemiante, y antifúngico, actividad biológica.



ABSTRACT

Benzimidazoles are a group of compounds with a variety of biological activities of great importance in the medical field can act as anti-inflammatory, anxiolytics, antioxidants, antifungal and hypoglycemic. In this work a number of compounds were synthesized like sulfur derivatives of 2-aminobenzimidazole (**scheme-1)** and different biological activities were evaluated, where anti-inflammatory activity was evaluated using the method of ear edema induced by croton oil, the anxiolytic activity was evaluated with method of enhancing sleep, for antioxidant activity ABTS radical was used, the hypoglycemic activity was determined in streptozotozin induced diabetic mice, and antifungal activity was determined using the dilution method NCCLS M27-A2. For antiinflammatory activity the best compound was **1** (55%), anxiolytic compounds **4** and **5** (60 min), antioxidant compound **2** (135 mg eq vit C / 100g sample), hypoglycemic compound **5** with a decreased (from 200 to 98 mg / dL) and antifungal compound **4** (CMI 0.56 m / ml). The results verified the potential of compounds that possesses significant biological activities.

Key words: benzimidazoles, antiinflamatory, anxyolitic, antioxidant, hipoglicemyc, antifungal, biological activity.

INTRODUCCIÓN

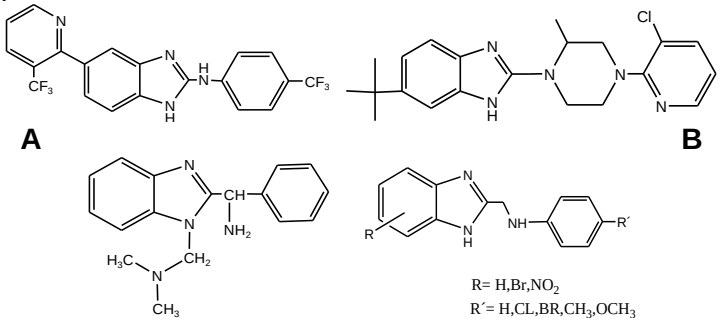
En la década de 1950 se dio a conocer que el 5,6-dimetil-l- (AD-ribofuranosil) benzimidazol era una parte integral de la estructura de la vitamina B12. Después a principios de los años sesenta se desarrollaron moléculas con actividad fungicida y posteriormente como antihelmínticos de uso veterinario. El primer compuesto con licencia para uso humano fue el tiabendazol en 1962. Posteriormente se utilizaron como antihelmínticos de uso veterinario el parbendazol, fenbendazol, oxfendazol y cambendazol. Posteriormente se utilizaron el albendazol, mebendazol y tiabendazol como antihelmínticos, el omeprazol, lanzoprazol y pantoprazol como inhibidores de la bomba de protones; el astemizol como antihistamínico, enviradine como antiviral, cilexitil, candesartán y telmisartán como antihipertensivos y una amplia gama de compuestos con diferentes actividades terapéuticas. Las modificaciones en el anillo de benzimidazol muestra una notable actividad biológica incluyendo antitumoral, antimicótica, anti-VIH, antioxidante, antiinflamatoria, ansiolítica e hipoglucemiante (Geeta y Swastika , 2014).

Actividad biológica

La actividad biológica del benzimidazol involucra varios mecanismos como estrés oxidativo, acción enzimática o mecanismos mediados por receptores, los diferentes sustituyentes del anillo le confieren diferentes actividades.

Actividad antiinflamatoria

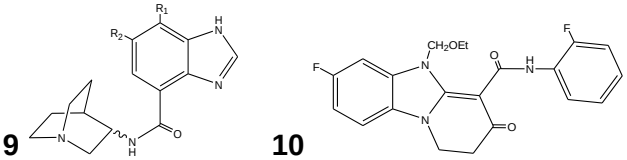
Un gran número de moléculas derivados del benzimidazol (A-D) se ha demostrado que poseen actividad anti-inflamatoria utilizando el modelo del edema inducido con el aceite de crotón en rata y en ratón (Narasimhan et al.,2012).



Actividad ansiolítica

La potenciación de la narcosis o el sueño es una de las pruebas de sedación que permite medir la influencia de los medicamentos sobre la duración del sueño inducida por un hipnótico. Este método se utiliza para el estudio de los medicamentos psicolépticos, es decir, hipnóticos, neurolépticos o tranquilizantes mayores.

Una serie de derivados azabiciclos del benzimidazol se han reportado como potentes antagonistas de los receptores $5HT_{3C}$ involucrados en desordenes de ansiedad, depresión y pérdida de la memoria **9** (Mor *et al*., 2004), otra serie de compuestos con potencial actividad ansiolítica como agonistas del receptor $GABA_A$ son los N-sustituidos del benzimidazol debido a su interacción con el receptor □1 de benzodiacepinas **10**. (Nannapaneni, *et al*. 2010; Bansal y Silakari, 2012)

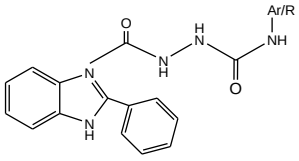


Actividad antioxidante

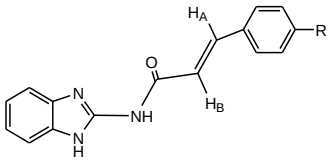
Los fármacos que captan radicales libres y tienen actividad antioxidante se han implicado en el tratamiento de diversas enfermedades como cáncer que están directamente relacionados con la falta de capacidad antioxidante de organismo. En 1974 se reportaron el 5-hidroxibenzimidazol y el 5-hidroxi-2-metilbenzimidazol como antioxidantes eficaces. La incorporación de tiadiazoles, triazoles y sus homólogos de cadena abierta, es decir, tiosemicarbazidas en la posición 1 del benzimidazol proporciona actividad antioxidante **11 y 12**. Recientemente, la ciclación del dialquilaminoetil en la posición 1 y 4-sustituidas han sido investigados como potentes antioxidantes. (Bansal y Silakari, 2012)

Algunos compuestos que poseen dihidrocloruros también se han reportado que poseen actividad antioxidante. Por otra parte, se descubrió que el uso de grupo trimetil con benzimidazol también proporciona actividad antioxidante (Ramanpreet *et al*., 2011)

11



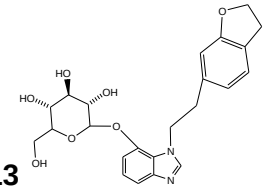
12



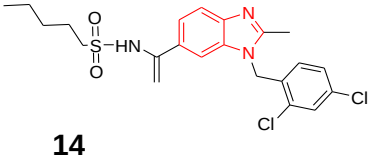
Actividad hipoglucemiante

La diabetes Mellitus es un desorden matabólico que se caracteriza por hiperglicemia debido a la resistencia a la insulina o la relativa deficiencia de esta. Se han sintetizado análogos derivados del benzimidazol que son potentes inhibidores del transportador de glucosa SLGT2 que inhibe la reabsorción de glucosa a nivel renal **13** y **14.** (Jung, 2013)

13



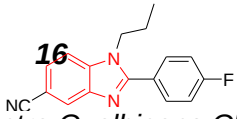
14



Actividad antimicótica

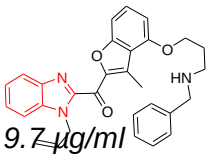
También se ha demostrado la actividad antibacteriana, antihelmíntica, antimicótica y antiviral de los derivados del benzimidazol, la actividad antifúngica ha sido probada contra *Candida albicans* **15** *y* **16** (Ansari *et al*., 2009; Göker *et al*., 2002; KüKübay *et al.*, 2003; Ramanpreet *et al*., 2011).

15



Activo contra C. albicans CMI 3.13 µg/ml

16



Activo contra C. albicans CMI 9.7 µg/ml

METODOLOGÍA

Inducción de la Inflamación. Método del edema auricular inducido por Aceite de Crotón

Se prepara una disolución del aceite de crotón en acetona (0.4 µg/20 µl), administrando 20 µl del agente irritante en la oreja derecha del ratón. La oreja izquierda será el control. Inmediatamente se administró la crema con el compuesto a probar (40 mg/g de crema), en ambas caras del pabellón auricular. El medicamento control fue betametasona al 0.05% adquirida comercialmente. Transcurrido 4 h después de la aplicación se procede al sacrificio del animal y se procede a cortar porciones simétricas circulares de 5 mm para su análisis (Han *et al*., 2007).

Prueba de potenciación del sueño.

Se seleccionaron lotes de 5 ratones machos CD1 con un peso aproximado de 25-30 g. Uno de los lotes se utilizó como testigo. El segundo lote recibe por vía oral el medicamento de referencia en este caso se utilizó alprazolam a una dosis de 2mg/kg vía oral 30 minutos antes del experimento; los lotes restantes recibieron por vía oral los compuestos problema una dosis de 20 mg/Kg, 30 minutos después se les administró a todos los ratones el pentobarbital vía intraperitoneal a una dosis de 35 mg/kg de peso. El criterio de sueño es la pérdida del enderezamiento (Zhang *et al*., 2014).

Determinación de la capacidad antioxidante con el radical ABTS.

Se preparó una solución con el reactivo ABTS a 7 mM con agua destilada y se mezcló 1:1 con una solución de persulfato de potasio a 2.45 mM; se dejó reposar 16 horas en la obscuridad a temperatura ambiente. Posteriormente se diluyo con alcohol hasta una absorbancia de 0.7 (±0.01) a una longitud de 754 nm. Se tomó 980 µL del radical y 20 µL de la muestra previamente diluida 1:10; y se midió su absorbancia después de 1 min (Choy *et al.,* 2007).

Inducción de la Diabetes Mellitus Tipo 2

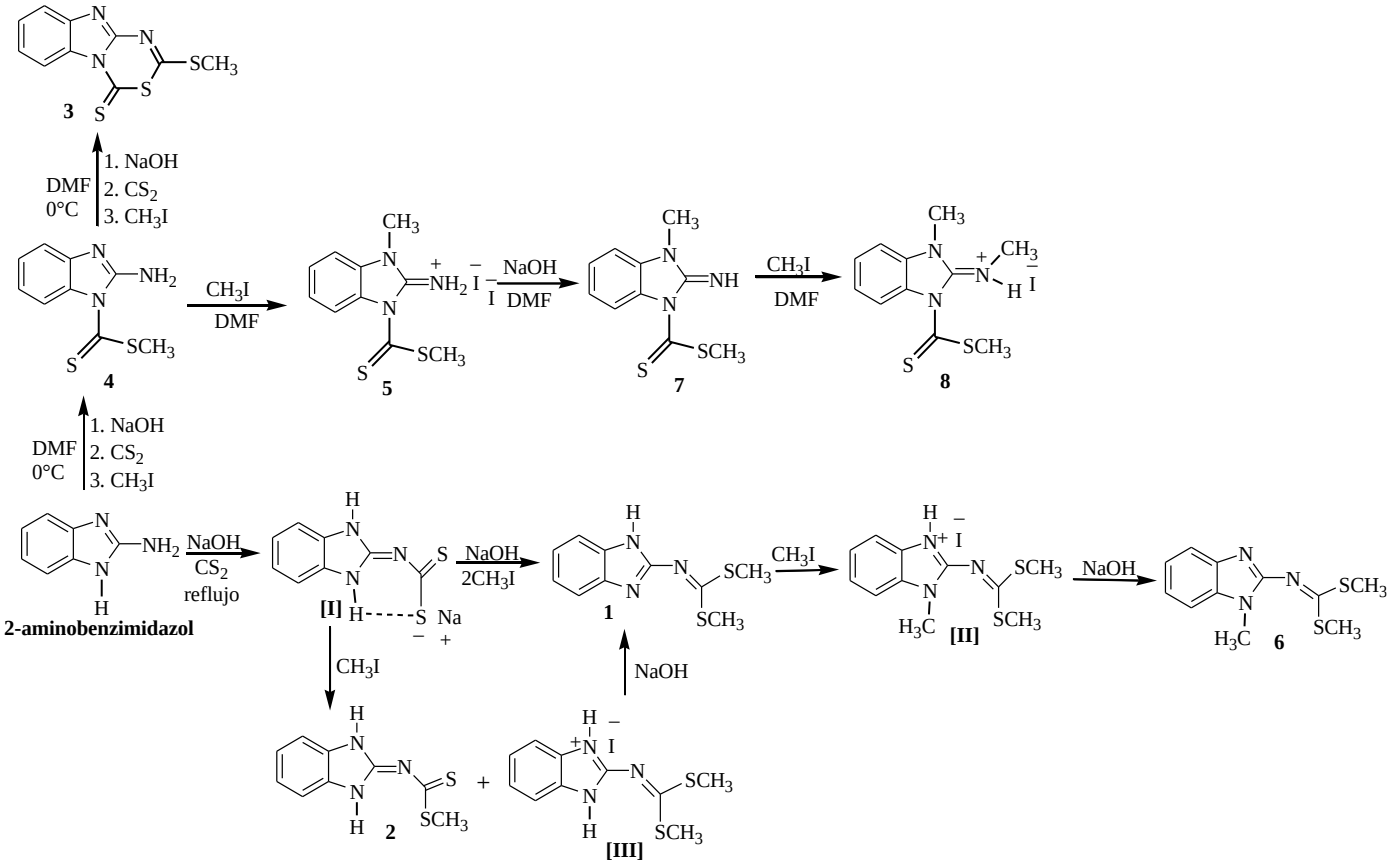
Se formó un grupo con 5 ratones macho CD1 y un peso corporal de 20-25 g. Se mantuvieron en ayuno durante 24 horas antes de la inducción de la diabetes con estreptotozocina (STZ) posteriormente se administró la STZ por vía intraperitoneal a una dosis de 65mg/0.5 de solución salina/100 g de peso corporal. Los niveles de glucemia en ayunas fue en un rango de 170-250 mg/dL una semana después. El compuesto se administró durante 28 días con una dosis de 5g/kg. Se determinaron los niveles de glucosa en sangre usando un glucómetro (One touch de Jhonson-Jhonson Company) (Szkudelski, 2001)

Actividad antimicótica

La concentración mínima inhibitoria (CMI) fue determinada utilizando el método de diluciones NCCLS M27-A2, que utiliza el medio RPMI-1640 (sigma-aldrich) y *Candida albicans* CDBB-L-1003 como microorganismo de prueba. El itraconazol fue usado como control. (Clinical and Laboratory Standards Institute, 2002)

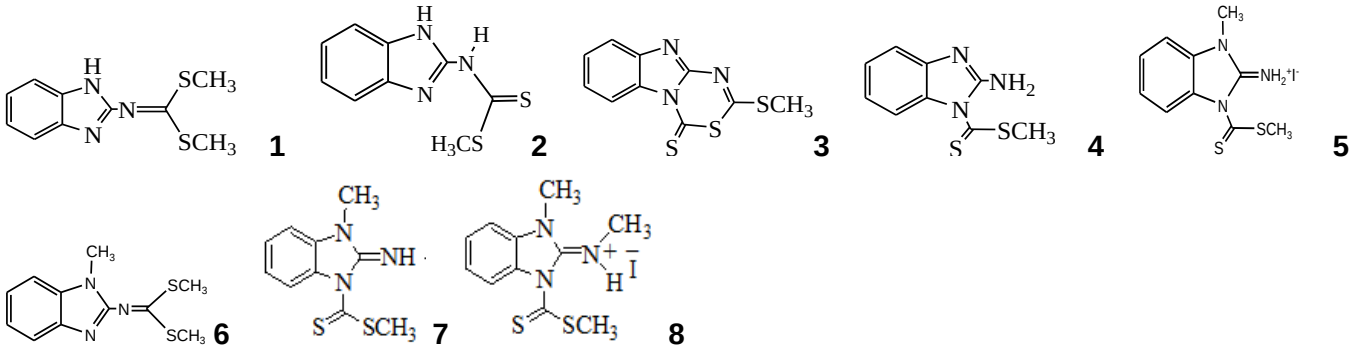
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los compuestos **1-8** fueron sintetizados a partir del 2-aminobenzimidazol de acuerdo al siguiente esquema de reacciones.



Esquema 1

Los compuestos probados fueron los siguientes **1-8**.



Actividad antiinflamatoria

Todos los compuestos probados mostraron actividad anti-inflamatoria donde la máxima respuesta de inhibición de la inflamación fue de los compuestos **1 y 4** (55.79% y 54%) (tabla 1) a una concentración de 40 mg/g de crema que comparado con la betametasona (86.6%) presentan una menor actividad en cuanto a inhibición de la inflamación y comparado con los compuestos reportados en la literatura **C** y **D** mostraron un 80 y 100% de inhibición de la inflamación utilizando un modelo diferente induciendo el

edema en la pata de la rata con carragenina a una dosis de 100 mg/Kg por lo que sería importante probar dosis mayores y utilizar el mismo modelo.

Estructura	(% de Inhibición)
1	**55.79**
2	**37.98**
3	**31.66**
4	**54.00**
5	**40.73**
6	**27.2**
Betametasona	**86.6**

Potenciación del sueño

En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos con la prueba de potenciación del sueño en donde los compuestos **4** y **5** presentaron actividad a dosis de 20 mg/Kg (60 min) los ratones aumentaron su tiempo de sueño (18.3 min) sumado al tiempo cuando se administra el pentobarbital solo (41.5 min) presentando actividad similar entre las estructuras probadas, el fármaco alprazolam mostró actividad de (82 min) donde aumentaron un tiempo de sueño de (40.5 min) lo que nos indica que es un fármaco muy potente comparado con nuestros compuestos.

Estructura	Dosis (mg/Kg)	Tiempo de sueño (min)
4	20	60
5	20	60
Pentobarbital	35	42
Alprazolam	2	82

Actividad antioxidante

En la tabla 3 se muestran los resultados de la actividad antioxidante donde el compuesto 2 presenta la mayor actividad para captar el radical ABTS, sería importante realizar otras pruebas para poder determinar si el compuesto pudiera captar otro tipo de radicales como el 2-2-difenil picrihidrazilo (DPPH), hidroxilo, superóxido o moléculas como el peróxido de hidrógeno. Solo se muestras los resultados de los compuestos que presentaron actividad.

Estructura	(mg equivalentes de ácido ascórbico/100g de muestra)
1	**2**
2	**135**
3	**3**
4	**23**

Actividad hipoglucemiante

En la tabla 4 se muestran los resultados de la actividad hipoglucemiante donde de las cuatro estructuras probadas solo la estructura **5** disminuyó los niveles de glucosa en los ratones diabéticos

Estructura	Niveles de glucosa (mg/dL) en ratones diabéticos
5	**(200-98)**
7	**NA**
8	**NA**
Tolbutamida	**(200-100)**

NA-No presentó actividad

Actividad antimicótica

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de la CMI de los compuestos sintetizados que fueron evaluados contra la cepa *C. albicans* patógeno oportunista que presenta una gran resistencia a los fármacos antifúngicos, *C. albicans* presentó una gran sensibilidad *in vitro* a los compuestos probados en el siguiente orden : **4>3>5>1** donde los compuestos **3,4** y **5** presentan una mayor potencia que el itraconazol usado como control (CMI 16 µg/ml) y comparable con otros compuestos reportados en la literatura **15** y **16**.

Estructura	CMI (µg/ml)
1	**16.0**
3	**1.0**
4	**0.56**
5	**4.0**
Fluconazol	**16.0**

CONCLUSIONES

Un gran número de compuestos derivados del benzimidazol son usados clínicamente para el tratamiento de muchas enfermedades. De las actividades biológicas probadas: antiinflamatoria, ansiolítica, antioxidante, hipoglucemiante y antimicótica de los compuestos de azufre derivados del 2-aminobenzimidazol, la mejor actividad que presentaron los compuestos fue la antifúngica contra *Candida albicans,* también algunos compuestos presentan cierta actividad antiinflamatoria y antioxidante, como hipoglucemiante faltarían otros estudios para probar su eficacia.

REFERENCIAS

Ansari F., Lal C. (2009). Synthesis, physicochemical properties and antimicrobial activity of some new benzimidazole derivatives. *Eur J of Med Chem*, 44: 4028-4033.

Basal Y., Silakari, O., (2012). The therapeutic journey of benzimidazoles: a review. *Bioorg & Med Chem,* 20: 6208-6236.

Choy Y., Jeong H. S., Lee J.(2007). Antioxidant activity of methanolic extracts from some grains consumed in Korea. *Food Chem*, 103: 130-138

Clinical and Laboratory Standards Institute. (2002). M37-A2: Reference Method for Broth Dilution Antifungal Susceptibility Testing of Yeasts; Approved Standard—Second Ed. Wayne, Pennsylvania: NCCLS.

Geeta Y., Swastika G. (2014). Structure activity relationship (SAR) study of benzimidazole scaffold for different biological activities: A mini-review.*Eur J of med Chem* XXX.1-25

Göker H.,Kus C.,boykin D.W.,Yildiz S.Altanlar,N.(2002). Syntesis of some new 2-substituted-phenyl-1-H-benzimidazole-carbonitriles and their potent activity against Candida species, *Bioorg &Med Chem let,*10: 2589-2596

Han, T.; Li,H-L; Zhang, Q-Y; Han, P.;Zheng,H-C; Rahman, K.; Qin, L-P. (2007). Bioactivity-guided fractionation for anti-inflamatory and analgesic properties and constituents of Xanthium strumarium L. Phytomed: Int J of Phytoter and Phytopharm.

Jung HJ., Mi YM., Young KJ., Pagire HS., Young KK.,(2013) Synthesis and biological evaluation of aminobenzimidazole derivatives with a phenylcyhexyl acetic acid group as anti-obesity and anti-diabetic agents.*Bioorg & Med Chem Let*, 23: 4713-4718.

Kücükbay,H.,Durmaz,R.,Orhan,E.,Günal,S.,(2003).Syntesis, antibacterial and antifungical activities of electron-rich olefins derived benzimidazole-5-carbonitriles and their potent activity against Candida species. *Bioorganic & Medicinal Chemistry letters*,10: 2589-2596

Mor M.,Bordi F.,Silva C.,Rivara S.,Zuliany V.,Vacondio F.,Rivara M.,Barocelli E.,Bertoni S.,Ballabeni V., Magnani F.(2004) Synthesis, biological actiity, QSAR and QSPR study of 2-aminobenzimidazole derivatives as potent H_3-antagonists. *Bioorg & Med Chem*,12: 663-674.

Nannapaneni D. T., Gupta A., Reddy MI., Sarva R. (2010). Synthesis, characterization and biological evaluation of benzimidazole derivatives as potential anxiolytics, *J Young Pharm.,* 2: 293-279.

Narasimhan B., Sharma D., Kumar P. (2012). Benzimidazole: a medicinally important heterocyclic moiety, *Med Chem Res*, 21: 269-283.

Ramanpreet W., Hedaitullah Md., Syed F. N., Khalid I., Lamba H. S. (2011). Benzimodazole derivatives-An overview. Inter. *J of Pharma Comp*, 1: 565-574

Szkudelski T, (2001) The Mechanism of Alloxan and Steptozotocin Action in B cells of Rat Pancreas. *Ed. Physiol.* Págs. 536-546.

Zhang C., Mao X., Liu Z., Li H., Bi K., Jia Y. (2014). Gomisin N isolated from Schisandra chinensis augments pentobarbital-induced sleep behaviors through the modification of the serotoninergic and GABAergic system, *Fitoter*, 96: 123-130.

Síntesis de un lípido catiónico derivado de un aminoácido básico y su caracterización química y biológica para la transferencia de genes

Oseguera Guerra Berenice[1], Brito Arias Marco[2], Ibáñez Hernández Miguel[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Laboratorio de Terapia Génica. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n Colonia Santo Tomás, México D.F. CP 11340.

[2]Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología Laboratorio de Proyectos de Química. Av. Acueducto de Guadalupe s/n Barrio La Laguna Ticomán, México, D.F. CP 07340.

ecinereb_ari@hotmail.com

Fecha de aceptación: 29 de junio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La terapia génica es una estrategia terapéutica basada en la modificación del repertorio genético de las células mediante la administración de ácidos nucleicos. La principal limitante de su aplicación *in vivo* es la dificultad de transportar el material genético hasta el núcleo de las células para su expresión, por lo que se han diseñado vehículos genéticos, como los liposomas catiónicos, para facilitar este proceso. Existe una gran variedad de lípidos catiónicos eficientes para la transferencia de genes, sin embargo, son caros y citotóxicos en cierto grado, por lo que se sigue en la búsqueda de nuevos lípidos catiónicos inocuos, eficientes y económicos. En el presente trabajo se diseñó, sintetizó y caracterizó un nuevo lípido catiónico derivado de un aminoácido básico y un alcohol alifático, el cual es eficiente para la transferencia de genes y seguro por estar formado con moléculas propias de la célula, además económico y de fácil manejo.

Palabras clave: lípidos catiónicos, lipofección, terapia génica.

ABSTRACT

Gene therapy is a therapeutic strategy based on modification of genetic repertoire of cells by nucleic acids administration. The main limitation *in vivo* application is the difficulty to transport genetic material into nucleus cell without degradation and achieve its expression, for this it has been synthesized cationic liposomes as genetic vehicles that aid in this process. There is a variety of efficient cationic lipids for gene transfer, however, are expensive and cytotoxic, so that it remains in the search for new cationic lipids: safe, efficient and economical. In this work it was designed, synthesized and characterized a new cationic lipid derived from basic aminoacid and aliphatic alcohol to use in gene therapy, because it was formed with self-molecules of cell, it is safe and because of its synthesis, it is economic and easy to use.

Key words: cationic lipids, lipofection, gene therapy.

INTRODUCCIÓN

La terapia génica es una estrategia terapéutica basada en la modificación del repertorio genético de las células mediante la administración de ácidos nucleicos como DNA, mRNA, siRNA, microRNA u oliglonucleótidos antisentido (Hao Yin et al., 2014). A pesar de las diferentes enfermedades que podrían tratarse por terapia génica, el principal problema que limita su aplicación *in vivo,* es la dificultad de transportar el material genético íntegro hasta el núcleo de las células blanco y lograr su expresión. Por lo que la clave para obtener una terapia génica exitosa es la creación de vehículos genéticos seguros y eficientes.

Los vehículos genéticos son sistemas que ayudan a entregar el material genético terapéutico a la célula blanco, facilitando su entrega y biodisponibilidad intracelular, para que éste pueda funcionar correctamente (Durviz, 2006). Dentro los vehículos genéticos más prometedores se encuentran los liposomas, por tener muy baja toxicidad y tener la posibilidad de transferir genes terapéuticos de gran tamaño, sin embargo, hasta hoy su principal desventaja radica en la baja eficiencia de transfección.

Los liposomas son vesículas sintéticas de lípidos, formados por una o más bicapas concéntricas alternadas por compartimentos acuosos (Balazs y Godbey, 2011), pueden variar en tamaño, composición y organización estructural (Sipai *et al*, 2012), ya que pueden formarse con lípidos aniónicos, neutros o catiónicos; sin embargo, para la transferencia de genes, los liposomas catiónicos son los más utilizados, por ser más eficientes en la interacción con los ácidos nucleicos y por tener mayor eficiencia de transfección en células eucariontes.

Los liposomas catiónicos se forman con lípidos catiónicos sintéticos, puesto que no existen en la naturaleza. Felgner y colaboradores (1987), diseñaron y sintetizaron el primer lípido catiónico (DOTMA: N-[¨1-(2,3,-dioleiloxi)propil]-N,N,N-trimetilamonio clorhidrato). A partir de éste, se han sintetizado una gran variedad de lípidos catiónicos con buena eficiencia para la transferencia de genes (Herrera, 2007), sin embargo, son caros y citotóxicos en cierto grado, por lo que se sigue en la búsqueda de nuevos lípidos catiónicos inocuos, eficientes y económicos. Por lo que en el presente trabajo se diseñó, sintetizó y caracterizó un nuevo lípido catiónico, derivado de moléculas propias de la célula para evitar la toxicidad, por lo que sería seguro y de fácil manejo.

OBJETIVO GENERAL

Obtener las características químicas y biológicas de un nuevo lípido catiónico sintetizado a partir de un aminoácido básico y un alcohol alifático para ser aplicado en terapia génica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar y sintetizar un lípido catiónico a partir del aminoácido básico lisina y un alcohol alifático de 20 carbonos.
- Caracterizar químicamente el nuevo lípido catiónico.
- Formar liposomas con el nuevo lípido catiónico y diferentes lípidos ayudadores para formar lipocomplejos con el pDNA pSV-β-gal.
- Transfectar cultivos de la línea celular C-33 A y determinar la eficiencia de transfección por la actividad de la β-galactosidasa.

METODOLOGÍA

La síntesis del lípido catiónico se llevó a cabo por el método de esterificación para aminoácidos polares. Se verificó la síntesis por cromatografía analítica en placa fina de sílica gel 60 F_{254} (TLC), con una fase movil para lípidos anfipáticos formado con cloroformo: metanol: ácido acético: agua (85:25:8:4 v/v) y se reveló con ninhidrina 1% en etanol y con ácido sulfúrico 5% en etanol. La purificación se efectuó por

extracción líquido-líquido con diferentes solventes orgánicos. La caracterización química se realizó por espectroscopía de infrarrojo en un equipo Perkin Elmer FT-IR modelo Spectrum GX 2000 y por espectrometría de masas en un equipo micrOTOF-Q II 10392.

Por otro lado, se realizó el aislamiento y purificación del pDNA pSV-β-gal, por la técnica de lisis alcalina con el juego comercial de reactivos Ultra Clean MoBio®**.** Se verificó su integridad por electroforesis en agarosa al 1% y se calculó su concentración y pureza con el Multidetector Syneigy2 con el programa Gen5.

Además, los liposomas se formaron por el método de sonicación con el nuevo lípido catiónico en combinación con los lípidos ayudadores; colesterol, DOPE, DOPC y/o DEPE, a diferentes proporciones molares. Los lipocomplejos se formaron al agregar a los liposomas diferentes cantidades del pDNA, con los cuales se transfectó la línea celular C-33 A (cáncer de cérvix humano). Como método de comparación para la transfección se utilizó la Lipofectamina®. La eficiencia de transfección se determinó *in situ* mediante la expresión del gen Lac Z por la actividad de la β-galactosidasa. Por último, se evaluó la citotoxicidad por medio del colorante vital azul tripán.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El nuevo lípido sintetizado presentó un aspecto ceroso. La reacción tuvo un rendimiento de 35%. En cuanto a la caracterización, en la cromatografía en capa fina (Figura 1), el lípido se separaró en la región media de la cromatoplaca con un RF=0.7 (Figura 1 S y P), a diferencia de la materia prima (Figura 1 A y C), lo que indicó su caracter anfipático.

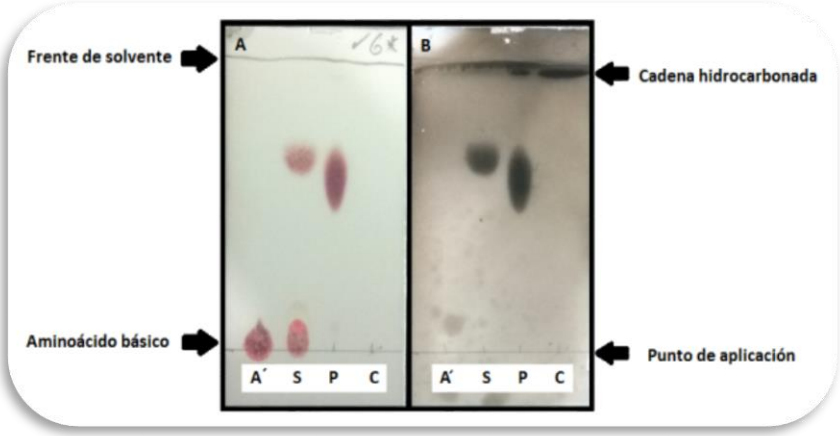


Figura 18. *Cromatograma del nuevo lípido catiónico**. El** lípido se desplazó con un Rf= 0.7 lo que indica su caracter anfipático. A´= lisina, C= alcohol alifático, S= lípido sin purificar y P= lípido purificado. A) Cromatograma revelado con ninhidrina, B) Cromatograma revelado con ácido sulfúrico.*

En el espectro del análisis espectroscópico de IR, se encontraron las señales de alargamiento C=O del enlace ester (1736 cm^{-1}), el alargamiento de los grupos –NH (3418 cm^{-1}) y los alargamientos C-H de la cadena alifática (2917 y 2850 cm^{-1}), con lo que se comprobó la unión del aminoácido y el alcohol alifático por el enlace éster (Figura 2).

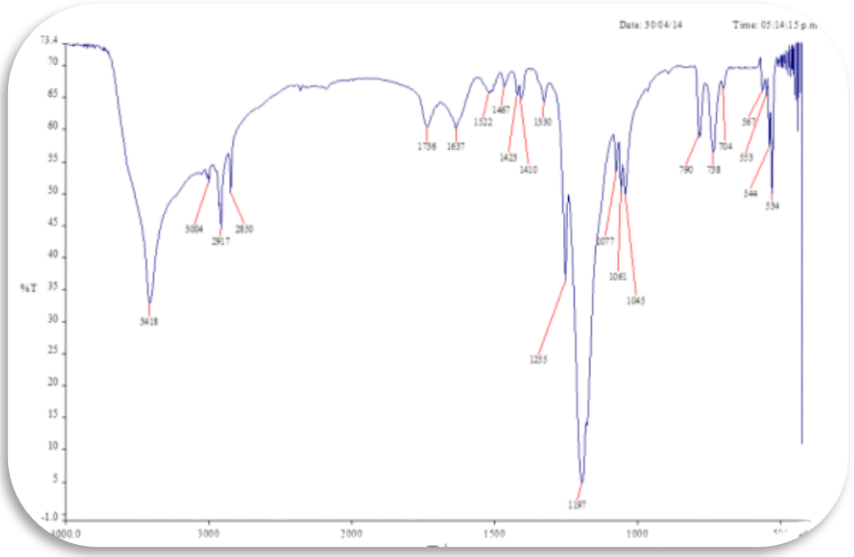


Figura 19. *Espectro de infrarrojo del nuevo lípido catiónico**. La** señal a 1736 cm^{-1}, corresponde al alargamiento de C=O del enlace éster. La señal a 3418 cm^{-1} corresponde al alargamiento de los grupos –NH. Las señales a 2918 cm^{-1} y 2850 cm^{-1}, corresponden a los alargamientos C-H de los grupos metilenos del alcohol alifático y del aminoácido.*

También, por espectrometría de masas se confirmó la síntesis del nuevo lípido catiónico al indicar la masa exacta del lípido: 427.4276 Da (Figura 3). Además, al obtener una sola señal en el espectro se comprobó la pureza del lípido.

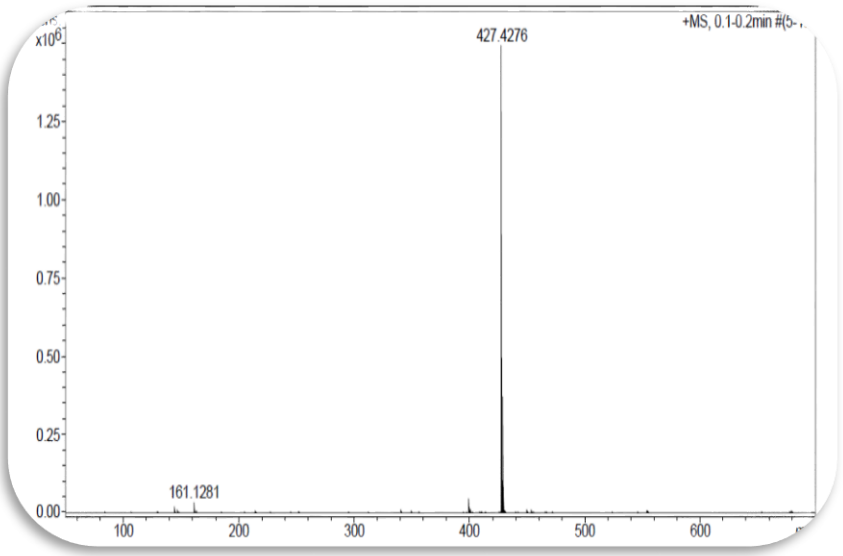


Figura 20. *Espectro de masas del nuevo lípido catiónico**. Se observa un único pico que representa la masa exacta (427.4276 Da) y la pureza del lípido.***

Por otro lado, el pDNA purificado presentó un 80% de la forma molecular I (Figura 4), con lo que se aseguró una buena expresión genética por la integridad estructural. Además, se obtuvo una concentración de 284.7 ng/µL y una relación A260/A280 de 2.061, lo que indicó su alto grado de pureza.

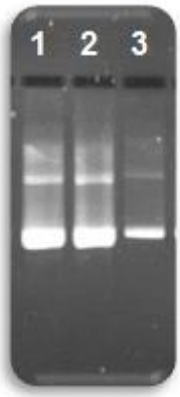


Figura 21. *Electroferograma del plásmido pSV-β-gal. Se realizó la electroforesis en gel de agarosa al 1%. Se observa la alta integridad del pDNA (Forma molecular I 80%). Carriles 1-3) Corresponden a 5, 3 y 1 µL del pDNA purificado.*

Se obtuvieron los liposomas catiónicos con diferentes relaciones molares con los lípidos ayudadores, encontrando que los más estables contenían colesterol y DOPC. Con éstos liposomas, se formaron lipocomplejos y se transfectó la línea celular C-33 A, observado transfección unicamente con los que contenían colesterol, alcanzando una eficiencia hasta del 40%, similar al de la lipofectamina (Figura 5).

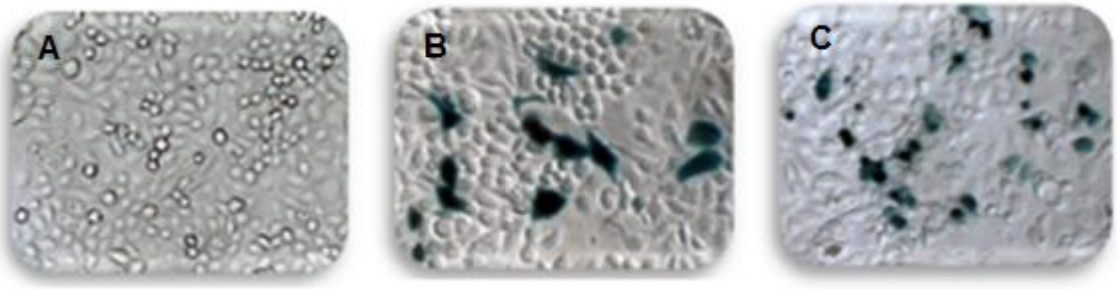


Figura 22. *Transfecciones con lipocomplejos que contienen el nuevo lípido sintetizado en células C-33 A. Las transfecciones se pusieron de manifiesto por la actividad de la β-galactosidasa con el sustrato X-Gal, que al ser hidrolizado da un compuesto de color azul. A) Control de células sin transfectar. B) Transfección con lipocomplejos que contienen el nuevo lípido catiónico C) Transfección con Lipofectamina.*

No se observó citotoxicidad con ninguna de las mezclas de lípidos utilizadas para la transfección.

CONCLUSIÓN

Se sintetizó y caracterizó químicamente el nuevo lípido catiónico derivado de la lisina y un alchol alifático, además, presentó una alta eficiencia de transfección, similar a la Lipofectamina®, y no presentó citotoxicidad, por lo que se puede utilizar de forma segura en terapia génica.

REFERENCIAS

Balazs D., Godbey W. (2011). Liposomes for use in gene delivery. *Journal of Drug Delivery.* 2011: 1-12. Durviz S. L. (2006). Terapia génica. Programa de terapia génica, Universidad de Valencia, pp. 365 – 372.

Felgner P., Gadek T., Holm M., Roman R., Chan H., Wenz M., Northrop J., Ringold G., Danielsen M. (1987). Lipofection: A highly efficient, lipid-mediated DNA-transfection procedure. *Proc. Nati. Acad.* 84: 7413-7417.

Lonez C. *et al.* (2008). Cationic liposomal lipids: From gene carriers to cell signaling. *Prog Lip Res* 47: 340–347.

Hao Yin et al. (2014). Non-viral vectors for gene-based therapy. Nat Rev Gen, 15: 541–555.

Herrera Z. (2007). Lipofección y caracterización de lipocomplejos formados con el lípido catiónico Estearil-lisina y DNA plasmídico. Tesis de Maestría, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, IPN, México.

Sipai Altaf Bhai M., Vandana Yadav, Mamamtha Y., Prasanth V. V. (2012). Liposomes an overview. *JPSI*, 1: 13-21.

Evaluación de la actividad antioxidante *in vitro* de los extractos de cuatro plantas medicinales

Arriaga Arana Emma Laura, Montero Matías Eva Daniela, Bautista Ramírez María Esther, Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes

Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología. Av. Acueducto s/n, Col. Barrio la Laguna Ticomán, México D.F. México, CP 07340.

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es proporcionar evidencia, sobre la actividad antioxidante y la caracterización fitoquímica de *Polygonum aviculare, Cuphea aequipetala, Taxodium mucronatum* y *Gentiana spathacea* que pudiese servir como alternativa o auxiliar en el tratamiento algunas enfermedades. A los extractos de metanol, acetona y éter de petróleo de cada planta se les realizo el tamiz fitoquímico. La actividad antioxidante fue evaluada con el radical DPPH. Resultados: el tamiz fitoquímico dio positivo a flovonoides, alcaloides, saponinas, glicosidos cardiacos, esteroides, quinonas, azucares reductores, taninos y cumarinas. La mayor actividad antioxidante la presenta la flor de Cuphea aequipetala con 0.678 TEAC (mM de equivalente de Trolox/gr de muestra), Taxodium mucronatum, hoja de Cuphea aequipetala y flor de Polygonum aviculare, presentaron; 0.602 TEAC, 0.602 TEAC y 0.562 TEAC, respectivamente, todas con el extracto por acetona; mientras que Gentiana spathacea Kunth y la hoja de Polygonum aviculare, presentaron una actividad antioxidante de 0.458 TEAC y 0.462 TEAC, ambas con el extracto metanólico.

Palabras clave: análisis fitoquímico, DPPH, antioxidante.

ABSTRACT

The aim of this work is to provide evidence, on the antioxidant activity and the characterization phytochemical of Polygonum aviculare, Cuphea aequipetala, Taxodium mucronatum and Gentiana spathacea, that could serve like alternative or auxiliary in the treatment some diseases. Method: to the extracts of methanol, acetone and ether of oil of flower and leaf of every plant, we did the phytochemical analysis. The radical DPPH was used for the evaluation of the antioxidant activity of the extracts. Phytochemical analysis of four plants gave positive to flovonoides, alkaloids, saponinas, glicosidos cardiac, steroids, quinonas, sweeten reducers, tannins and cumarinas. The major antioxidant activity presents the flower of Cuphea aequipetala Cav with 0.678 TEAC (mM of Trolox/gr's equivalent of sample), Taxodium mucronatum, leaf of Cuphea aequipetala and flower of Polygonum aviculare, they have; 0.602 TEAC, 0.602 TEAC and 0.562 TEAC, respectively, all with the extract for acetone; whereas Gentiana spathacea and the leaf of Polygonum aviculare, they showed an antioxidant activity of 0.458 TEAC and 0.462 TEAC, both with the extract metanolico

Key words: phytochemical analysis, DPPH, Antioxidant.

INTRODUCCIÓN

México tiene una gran herencia cultural en el uso de hierbas aromáticas y medicinales para tratar diferentes padecimientos, la cual se inició varios siglos antes de la conquista. Se han identificado hasta 5,000 especies que tienen aplicaciones curativas, las cuales son comúnmente utilizadas por las de 60 grupos étnicos de México (González-Stuart y Rivera, 2009).

Especies reactivas del oxigeno (ERO) es el termino que se aplica colectivamente a las moléculas radicales y no radicales que son agentes oxidantes y/o son fácilmente convertidos a radicales. Los radicales libres y el conjunto de especies reactivas que se les asocia tienen un papel central en el equilibrio homeostático, que es el normal funcionamiento de los mecanismos de regulación que conservan en estado normal fisiológico de los organismos. Cuando el aumento del contenido intracelular de ERO sobrepasa las defensas antioxidantes de la célula se produce estrés oxidativo a través del cual se induce daño a moléculas biológicas como lípidos, proteínas y ácidos nucléicos. El estrés oxidativo se presenta en diversos estados patológicos en los cuales se altera la funcionalidad celular, contribuyendo o retroalimentando el desarrollo de enfermedades degenerativas como la aterosclerosis, cardiomiopatías, enfermedades neurológicas y cáncer (Gutteridge y Halliwell, 1999).

En la medicina popular se utiliza un extracto acuoso de plantas para el tratamiento de diversas enfermedades como la diabetes, el cáncer, los problemas inflamatorios, las infecciones bacterianas, y la creencia generalizada es que tiene efectos benéficos.

La OMS estima que más del 70% de la población mundial tiene a recurrir a la medicina tradicional para mejorar su calidad de vida. Pese a que más de 1200 plantas en el mundo son empleadas en el control empírico de diversas enfermedades, la gran mayoría de plantas medicinales no han sido investigadas farmacológicamente. El **objetivo** de este trabajo es proporcionar evidencia, sobre la actividad antioxidante y la caracterización fitoquímica de *Polygonum aviculare, Cuphea aequipetala, Taxodium mucronatum y Gentiana spathacea Kunth* que pudiese servir como alternativa o auxiliar en el tratamiento de enfermedades crónico degenerativas.

METODOLOGÍA

La muestra de *Polygonum aviculare* (Sanginaria)*, Cuphea aequipetala, Taxodium mucronatum y Gentiana spathacea Kunth* se obtuvo del mercado de Sonora D.F., la hoja y flores de cada planta se secaron durante 72 h a 35°C ± 2°C, una vez secas se maceraron en un mortero, se trabajó con 3 diferentes solventes (metanol 90%, acetona 100% y *Polygonum aviculare, Cuphea aequipetala, Taxodium mucronatum y Gentiana spathacea Kunth* éter de petroleo 100%), las muestras de 4 g se disolvieron en 20 mL de cada solvente, se sónico durante 15 minutos, se filtró y se concentraron en un rotavapor. Se realizo el **tamiz fitoquímico** del extracto metanolico, de acetona y etrer de petroleo. La identificación de los principales grupos de metabolitos secundarios en cada extracto se realizo de la siguiente manera: alcaloides con reactivo Dragendorff, para flavonides con reacción de Shinoda e Hidróxido de sodio al 10%, la determinación de Glucósidos Cianógenos con reactivo de Grignard, Azucares Reductores con reactivos de Fehling y Benedict, la determinación de saponinas se realizo con la prueba de altura y estabilidad y reacciones de Lieberman Bouchard y Rosenthaler, se utilizo la reacción de gelatina, cloruro férrico y ferrocianuro de potasio para la determinación de Taninos.

Determinación de quinonas con reacción de hidróxido de amonio, ácido sulfúrico y reacción de Börntraguer, mientras que para Cumarinas con reacción de Erlich y Reacción con hidróxido de amonio, la determinación de glicósidos cardiacos se llevo a cabo con la reacción de legal y reacción de Baljet, la reacción Hidroximato férrico se utilizo para determinar Sesquiterpenlactonas, para fenoles se utilizo la reacción de cloruro férrico y la prueba de Lieberman-Buchard para determinar esteroides.

Para evaluar actividad antioxidante se utilizo el método DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidrazilo), el cual determina actividades de captura de material radicalario, en presencia de una sustancia antioxidante, midiendo el potencial de inactivación de dicho radical en medio acuoso (Hseu y col., 2008). Se toman 2mL una solución $6*10^{-5}$M de DPPH en metanol y 50 µL del extracto a estudiar, se mezclan y se dejan reposar 30 minutos, posteriormente se determina la absorbancia a 517 nm y se calcula el % de captación

Se elaboró una curva con 0.06, 0.12, 0.25, 0.50, 1.0, y 1.2 mM/mL de Trolox, se toman 50 µL de cada concentración y se añaden 2000 µL del reactivo DPPH se mezcla y se lee a los 30 min. a 517 nm.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis fitoquímico da a conocer la presencia o ausencia de metabolitos secundarios presentes en las plantas. En la tabla 1 se muestran los resultados del tamiz Fitoquímica realizado con los extractos de metanol, éter de petróleo y acetona de Sanguinaria hoja y flor.

Tabla 1. *Metabolitos presentes en flor y hoja se sanguinaria, Hierba del cáncer, ahuehuete y hierba del hielo, con el extracto de metanol, éter de petróleo y acetona.*

	Polygonum aviculare hoja	*Polygonum aviculare* flor	*Cuphea aequipetala* hoja	*Cuphea aequipetala* flor	*Taxadium mucronatum*	*Gentiana spathacea*
Alcaloides	+ ₸	+ ₸	+ ₸	+ ₸	+ ₸	+ ₸
Saponinas	+ ¥ ₸	+ ¥ ₸	+ ¥ ₸	+ ¥	+ ₸	+ ¥ ₸
Glicosidos cardiacos	+ ¥ ₸	+ ¥ ₸	+ ¥ ₸	+ ¥ ₸	+ ¥ ₸	+ ¥ ₸
Esteroides	+ ₸	+ ¥ ₸	¥ ₸	₸	¥ ₸	¥ ₸
Quinonas	+	+ ₸	+ ¥	+ ¥ ₸	+ ¥	
Flavonoides		+		+ ₸	+ ₸	
Azucares reductores	+	+	+	+ ¥	+ ₸	+
Taninos	+	+	+	+	+ ₸	+
Cumarinas	+	+ ¥			+ ¥	
Fenoles	+	+	+	+	+	+
Glucósidos Cianógenos		+ ¥		+ ¥	+	

Positivos al Extracto de metanol +; Extracto de éter de petróleo ¥; Extracto de acetona ₸

(*Polygonum aviculare*); hierba de cáncer hoja y flor (*Cuphea aequipetala*); Ahuehuete (*Taxadium mucronatum*) y Hierba del hielo (*Gentiana spathacea*). Los resultados se expresan como “positivos o negativos”, refiriéndose a la presencia o ausencia de los grupos de metabolitos secundario en las especies estudiadas

Para el radical DPPH se realizo una curva estándar de Trolox y los resultados se expresan en TAEC (mM de eq. De Trolox/g de muestra). En la fígura 1 se muestran los datos de *Polygonum aviculare* con los tres solventes utilizados, donde la mayor capacidad antioxidante fue de 0.0562 mM de eq. De Trolox/g de muestra.

La flor de sanguinaria presenta una mayor actividad antioxidante de 0.562 TEAC con respecto a la hoja, en el extracto acetona y su extracto metanólico fracción polar con 0.478 TEAC, mientras que para la hoja de sanguinaria la mayor actividad se presentó en la fracción metanólica de 0.462 TEAC fracción en la cual se presentaron la mayor parte de metabolitos secundarios y con el extracto de acetona fue de 0.335 TEAC.

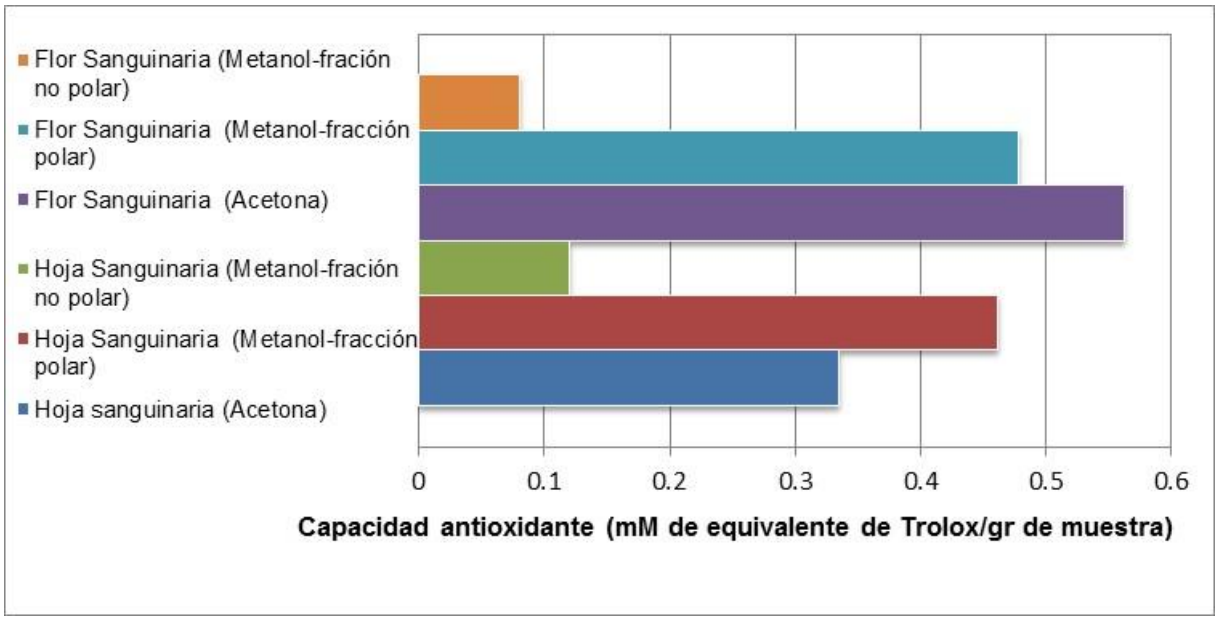


Figura 1. *Capacidad Antioxidante de hoja y flor de Sanguinaria (por método DPPH).*

En el caso de la hierba del cáncer, flor y hoja, figura 2, ambas presentaron la mayor actividad antioxidante en el extracto con acetona, siendo 0.678 TEAC para la flor y 0.586 TEAC para hoja. Los extractos metanólicos de hoja presentan una mayor actividad 0.410 TEAC con respecto a los de la flor 0.250 TEAC.

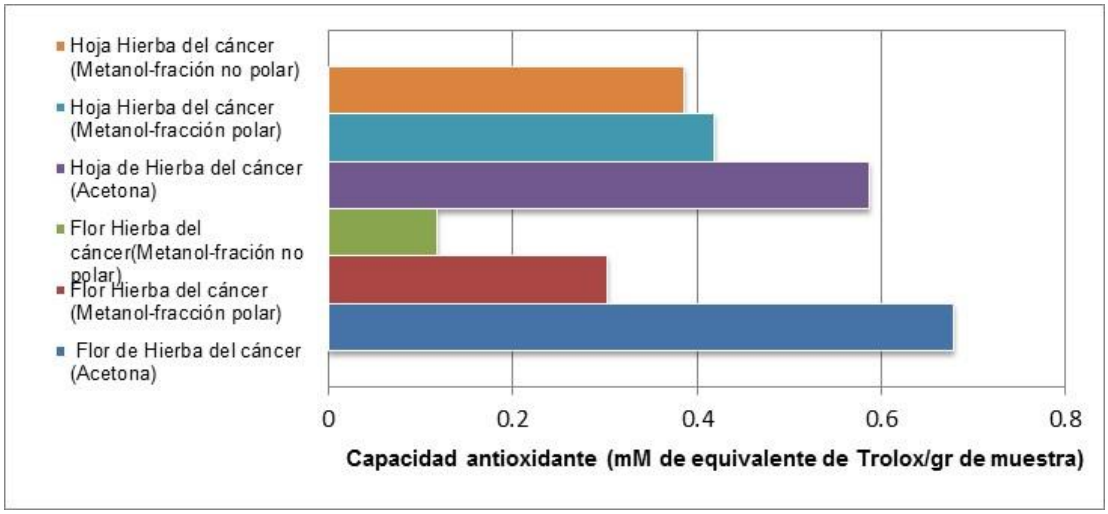


Figura 2. *Capacidad antioxidante de flor y hoja de la hierba del cáncer. (Método DPPH).*

Figura 3. La hierba de hielo presentó una actividad antioxidante de 0.458 TEAC en el extracto metanólico fracción polar, que fue el extracto que presento la mayoría de los metabolitos en el tamiz fitoquimico, mientras que la actividad antioxidante en extracto con acetona, fue de 0.364 TEAC

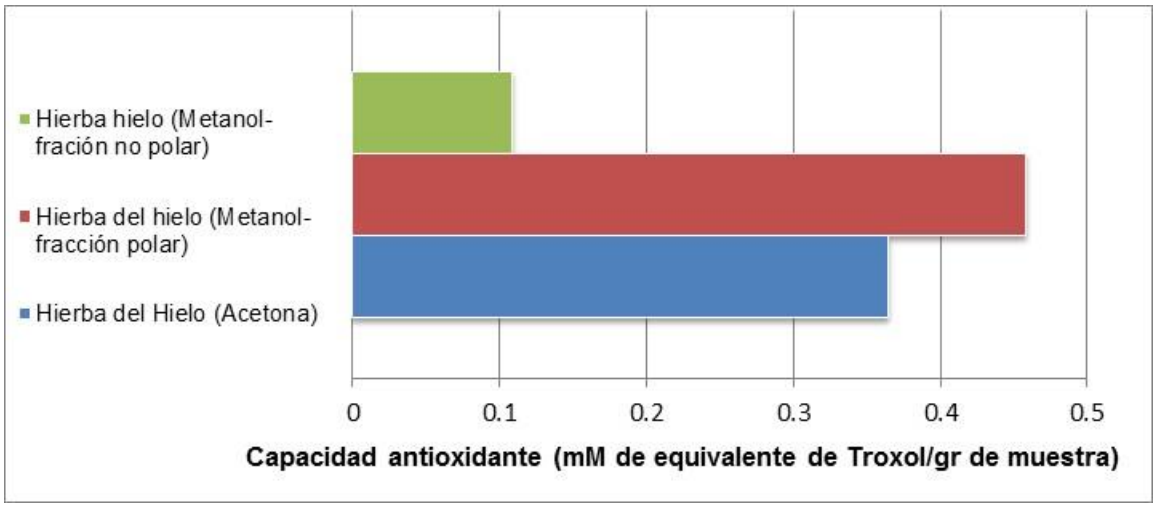


***Figura 3**. Capacidad antioxidante de la hierba de hielo (Método DPPH).*

El extracto de ahuehuete que presento la mayor actividad antioxidante fue el extracto con acetona, de 0.602 TEAC, seguido del extracto metanólico fracción no polar con 0.544 TEAC

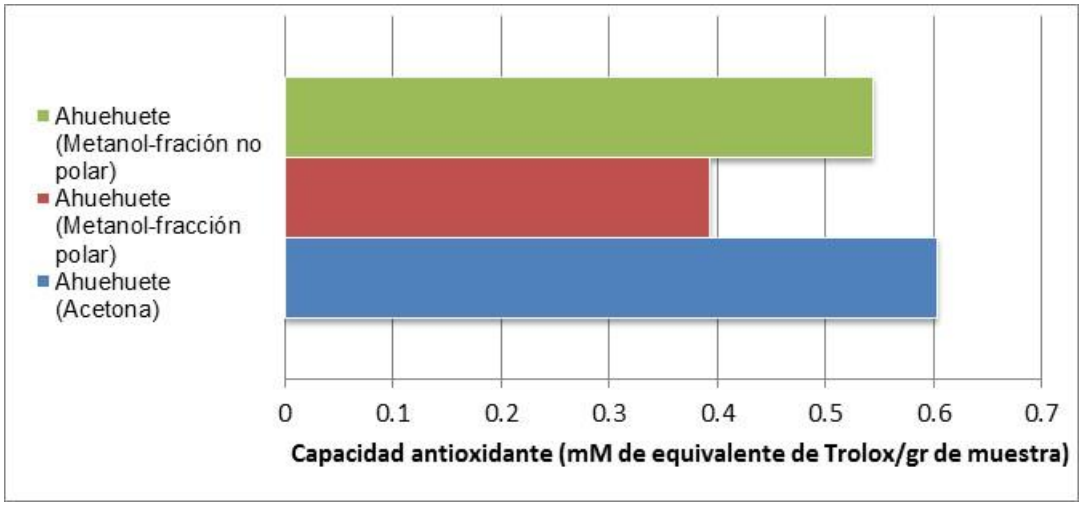


***Figura 4.** Capacidad antioxidante de Ahuehuete, en los tres extractos realizados. (Método DPPH).*

Los extractos que presentaron la mayor actividad antioxidante (flor de hierba de cáncer, Ahuehuete, flor de sanguinaria y hierba del hielo), también presentaron metabolitos pertenecientes a compuestos fenólicos. Los compuestos fenólicos se encuentran en grandes cantidades en el reino vegetal, y se han demostrado tener múltiples funciones biológicas, incluyendo la actividad antioxidante. (Kaplan M. y Aviram, 2004; Ricardo Da Silva et. Al, 1991; Satom et. Al., 1996).

CONCLUSIONES

En los estudios preliminares que se realizaron a Sanguinaria hoja y flor (*Polygonum aviculare*); hierba de cáncer hoja y flor (*Cuphea aequipetala*); Ahuehuete (*Taxadium mucronatum*) y Hierba del hielo (*Gentiana spathacea*) con el extracto de metanol presentaron los siguiente metabolitos secundarios: fenoles, esteroides, alcaloides, flavonoides, azucares reductores, saponinas, taninos cumarinas y glicósidos cardiacos.

Los extractos metanólicos arrojaron la mayor presencia de metabolitos secundarios, sin embargo los extractos de acetona presentaron la mayor capacidad antioxidante, respecto al extracto metanólico.

El extracto de acetona fue el mejor sistema de extracción para la determinación de la actividad antioxidante con DPPH de *Taxodium mucronatum 0.0602* TEAC y la flor *Cuphea aequipetala 0.678* TEAC .

REFERENCIAS

Jiménez Monreal A. M., Sánchez Manzanera M., Martínez Tomé M. (2012).Optimización del método de captación del radical 2,2 difenil-1picrilhidrazilo (DPPH) para evaluar actividad antioxidante en bebida de café, p. 69.

Juárez-Rosete C. R., Aguilar-Castillo J. A., Juárez-Rosete M. E., Bugarín-Montoya R., Juárez-López P., Cruz C. E. (2013). Hierbas aromáticas y medicinales en México: *Tradición e Innovación*, 119-122.

Kaplan M., Aviram M. (2004). Red wine administration to apolipoprotein E-deficient mice reduces their macrophage-derived extracellular matrix atherogenic properties. *Biol Res,* 37: 239-245.

Ricardo Da Silva J. M., Darmin N., Fernández Y., Mitjavila S. (1991). Oxygen free radical scavenger capacity in aqueous models of different procyanidins from grape seeds. *J Agric Food Chem,* 39: 1549-1552.

Sato M, Ramarathnam N, Suzuki Y, Ohkubo T, Takeuchi M, Ochi H (1996) Varietal differences in the phenolic content and superoxide radical scavenging potential of wines from different sources. *J Agric Food Chem,* 44: 37-41.

Tovar del Rio J. (2013). Determinación de la actividad antioxidante por DPPH y ABTS de 30 plantas recolectadas en la ecorregión cafetera. Tesis de licenciatura, Universidad Tecnológica de Pereira, Colombia.

Diseño *in silico* de un vector de expresión que contiene un poli-mir-122 para el tratamiento del hepatocarcinoma por terapia génica

Montaño Samaniego Mariela[1], Peralta-Zaragoza Oscar[2], Oseguera Guerra Berenice[1], Ibáñez Hernández Miguel[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Escuelas Biológicas, Departamento de Bioquímica. Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n
Colonia Santo Tomás, México D.F. CP 11340.

[2]Instituto Nacional de Salud Pública, Centro de Investigaciones Sobre Enfermedades Infecciosas, Dirección de Infecciones Crónicas y Cáncer. Av. Universidad 655
Santa María Ahuacatitlán. Cuernavaca, Morelos, México. CP 62100.

mariela.mont3091@gmail.com

Fecha de aceptación: 12 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El uso de microRNAs (miRNAs) en terapia génica, ha surgido como una poderosa herramienta para la regulación de genes implicados en enfermedades genéticas adquiridas como el cáncer, con lo que se pretende diseñar tratamientos que eliminen selectivamente a las células cancerosas. El miR-122 es específico de hígado y el más abundante en este órgano, se ha demostrado su función como supresor de tumores, pues participa en la represión de algunos genes implicados en el proceso de tumorigénesis. Se sabe que los niveles de este miRNA se encuentran significativa y específicamente disminuidos en el hepatocarcinoma (HCC). Por tal motivo, en este trabajó se diseñó una construcción genética que contiene un poli-miR-122, regidos bajo el promotor de la α-fetoproteína (AFP), que está activo exclusivamente en las células de este carcinoma. Con esta construcción genética, se pretende dirigir la expresión únicamente en las células del HCC y por tanto, su eliminación selectiva, sin afectar a los hepatocitos sanos.

Palabras clave: terapia génica, microRNA, miR-122, hepatocarcinoma, promotor AFP.

ABSTRACT

Use of microRNAs (miRNAs) in gene therapy has emerged as a powerful tool for regulation of genes involved in genetic diseases such as cancer, with which it is intended to design treatments selectively eliminating cancer cells. The miR-122 is a liver-specific miRNA and the most abundant within this organ from which has been shown to function as a tumor suppressor since it participates in the repression of some genes involved in the tumorigenesis process. It is known that levels of this miRNA decrease significant and specifically in hepatocellular carcinoma (HCC). In this work it was designed a genetic construct containing poly-miR-122 governed under the α-fetoprotein promoter (AFP), which is active exclusively in this carcinoma cells. With this construction it is intended to direct the expression only in HCC cells and to eliminate them selectively.

Key words: gene therapy, microRNA, miR-122, hepatocellular carcinoma, AFP promoter.

INTRODUCCIÓN

El hepatocarcinoma (HCC) es la sexta neoplasia más común y la segunda causa de muerte por cáncer en el mundo (GLOBOCAN 2012, IARC). Actualmente, los tratamientos contra el HCC han resultado insuficientes en el mejoramiento de la calidad de vida y supervivencia de los pacientes con este tipo de neoplasia maligna. La terapia génica contra el cáncer, es un campo emergente que busca diseñar procedimientos que eliminen selectivamente las células cancerosas. Esta técnica terapéutica consiste en la inserción de un gen funcional en las células de un paciente, para corregir un defecto genético, causante de una determinada enfermedad. Dentro de este campo, el uso de microRNAs (miRNAs) ha surgido como una poderosa herramienta para la regulación de genes implicados en enfermedades genéticas adquiridas como el cáncer. El miR-122 es específico de hígado y el más abundante en este órgano, se ha demostrado su función como supresor de tumores pues participa en la represión de la traducción de algunos genes implicados en la regulación de la proliferación celular y en el proceso de tumorigénesis (Gramantieri *et al.,* 2007; Jacob *et al*., 2004).

Se sabe que los niveles del miR-122 se encuentran significativa y específicamente disminuidos en el HCC (Kutay *et al*., 2006), mientras que su sobreexpresión, reduce las propiedades cancerígenas en líneas celulares de este tipo de cáncer (Bai *et al*., 2009). Debido a esto, se ha puesto especial interés en el uso de este miRNA, bajo distintos métodos de expresión inducida, para el tratamiento del HCC (Tsai *et al*., 2012; Hsu *et al.*, 2013). Sin embargo, estos métodos también requieren de dosis repetidas del tratamiento, con ciertos efectos adversos como, inflamación y dolor en el sitio de administración, además de tener igualmente, restricciones de aplicación en determinados tipos de cánceres, como son aquellos con múltiples crecimientos tumorales, que son difíciles de tratar.

Para llevar a cabo la terapia génica, el material genético a introducir en el organismo debe superar diversas barreras para llegar al núcleo y lograr su expresión, para lo cual se requiere de los denominados vehículos genéticos. A pesar de los logros que se han conseguido en el desarrollo de éstos, aún resta por superar la falta de especificidad tisular cuando se administran por vía sistémica, como en la aplicación en los casos de HCC que no pueden ser tratados de otra manera.

En este trabajo, se diseñó una secuencia poli-miR-122 para utilizarla en una construcción genética, y cuya expresión está regida por el promotor de la α-fetoproteína (AFP), para su empleo en el tratamiento específico contra células del HCC. Con esta construcción, se pretende dirigir la expresión únicamente en células tumorales, ya que el promotor del gen de la AFP, activo normalmente solo en la etapa fetal, se reactiva en el 80% de los casos de HCC (Saffroy *et al*., 2007), por lo que se espera que la secuencia poli-miR-122 se exprese en células de HCC sin afectar a los hepatocitos sanos, ya que no tienen activo este promotor debido a la falta de los factores de transcripción.

Se pretende aplicar esta construcción genética diseñada, primero, en ensayos *in vitro* en líneas celulares de HCC y, posteriormente, *in vivo* en un modelo murino, donde se espera la inhibición o detención de la proliferación de células del HCC y/o del tumor, sin causar daño alguno a los hepatocitos sanos. Con lo anterior se proyecta el desarrollo de una estrategia terapéutica segura y específica para el tratamiento del HCC.

METODOLOGÍA

Se diseñó una secuencia de polimiR-122, la cual consiste en cadenas específicas correspondientes al precursor del miR-122 (pre-miR-122). Se asignó una región de 15 nucleótidos (nt) como separación entre cada pre-miRNA. Además, se le insertó una secuencia AGATCT en el extremo 5' y GAATTC en el 3', los cuales son sitios de reconocimiento para las enzimas de restricción Bgl II y Eco RI, respectivamente, para su posterior clonación en un vector. A dicha secuencia (un total de 213 nt), se le

realizó un análisis de predicción de la estructura secundaria con ayuda del Servidor Web mfold (Zuker, 2003), del Instituto de RNA de la Universidad del Estado de Nueva York en Albania.

Por otra parte, se diseñó el plásmido recombinante empleando el programa Vector NTI Advance, a partir del vector de expresión pIRES2-EGFP (BD Clontech), al cual se le removió el promotor del CMV y se le insertó el promotor de la AFP. Posteriormente, se diseñó el plásmido recombinante completo pIRES2-APF-polimiR-122-EGFP, que contiene al promotor tumor-específico de la AFP y la secuencia diseñada de poli-miR-122.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La secuencia de poli-miR-122 diseñada, la cual consiste en cadenas específicas correspondientes al pre-miR-122 de 57 nt cada una, colocadas en tándem, con modificaciones para la eliminación de bases complementarias en la zona de formación de la horquilla, para obtener la estructura característica de tallo-asa, que tienen todos los precursores de miRNAs. Se asignó una región de 15 nucleótidos (nt), como separación entre cada pre-miRNA, con la finalidad de facilitar el espacio para la formación de la estructura secundaria de tallo-asa al momento de la transcripción, visualizando a futuro, que dicha construcción sea aplicada. Además, se insertó una secuencia AGATCT en el extremo 5' y una GAATTC en el 3', las cuales son sitios de reconocimiento para las enzimas de restricción Bgl II y Eco RI, respectivamente, para que pueda ser insertado posteriormente en el sitio de multiclonación en el vector de expresión y dar direccionalidad a la clonación (Tabla 1). El resultado del análisis de predicción de la estructura secundaria de la secuencia poli-miR-122, muestra la formación de las tres estructuras de tallo-asa, correspondientes a cada cadena de pre-miR-122. Cabe resaltar que para el análisis de esta secuencia de RNA, se insertó un fragmento del exón del gen de la AFP de 24 nt en el extremo 5', debido a que la transcripción de este gen comienza antes de terminar la secuencia del promotor, por lo que dicho exón se sobrepone a la región de su promotor y el transcrito final del gen de interés, regido por este promotor, incluirá dicha secuencia. El valor del ΔG del análisis de predicción obtenido, de la secuencia analizada, fue negativo, lo que indica que la formación de estructuras de tallo-asa se realizará de forma espontánea (Figura 1).

Tabla 1. *Diseño de la secuencia poli-miR-122. Consiste en 3 cadenas específicas del pre-miR-122 (resaltadas en rosa), con 15 nt de separación entre ellas (en gris) y sitios de reconocimiento para las enzimas de restricción Bgl II y Eco RI (subrayados).*

GGAAGAUCU**UGGAGUGUGACAAUGGUGUUUG**UGACUAUAUAACAAACGCCAUUAUCACACUAAAUACAACUCAAUAGAAGA**UGGAGUGUGACAAUGGUGUUUG**UGACUAUAUAACAAACGCCAUUAUCACACUAAAUACAACUCAAUAGAAGA**UGGAGUGUGACAAUGGUGUUUG**UGACUAUAUAACAAACGCCAUUAUCACACUAAAUAGAAUUCCGG	
hsa-miR-122a	UGGAGUGUGACAAUGGUGUUUG * secuencia madura del miR-122

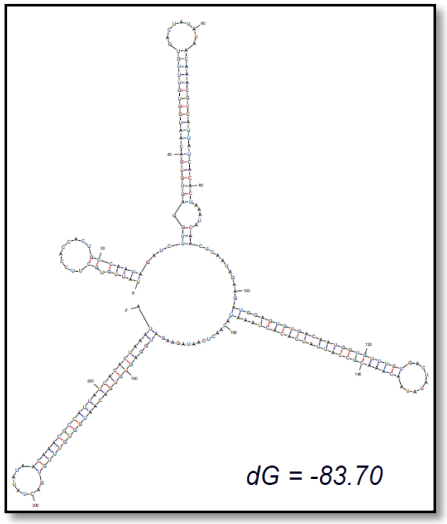


Figura 1. *Análisis de predicción de la estructura secundaria de la secuencia de poli-miR-122. Se muestra el valor negativo del ΔG.*

Por otra parte, se diseñó el plásmido recombinante empleando el programa Vector NTI Advance de Invitrogen, este diseño se hizo a partir del vector de expresión pIRES2-EGFP (BD Clontech). Dicho plásmido tiene la característica de poder emplearse como vector de expresión bicistrónico, debido a que contiene en su secuencia, al promotor fuerte del citomegalovirus (CMV), seguido del sitio de multiclonación, donde se puede insertar el gen de interés. Además, cuenta con una región IRES (sitio interno de unión al ribosoma), que precede al gen de la proteína verde fluorescente (GFP) y que es utilizado como gen reportero.

Para la construcción del plásmido recombinante, al plásmido original se le removió el promotor del CMV y se le insertó el promotor de la AFP. Posteriormente, se procedió a insertar la secuencia del poli-miR-122, para obtener finalmente el plásmido recombinante completo pIRES2-AFP-polimiR-122-EGFP de 5174 pb (Figuras 2 y 3).

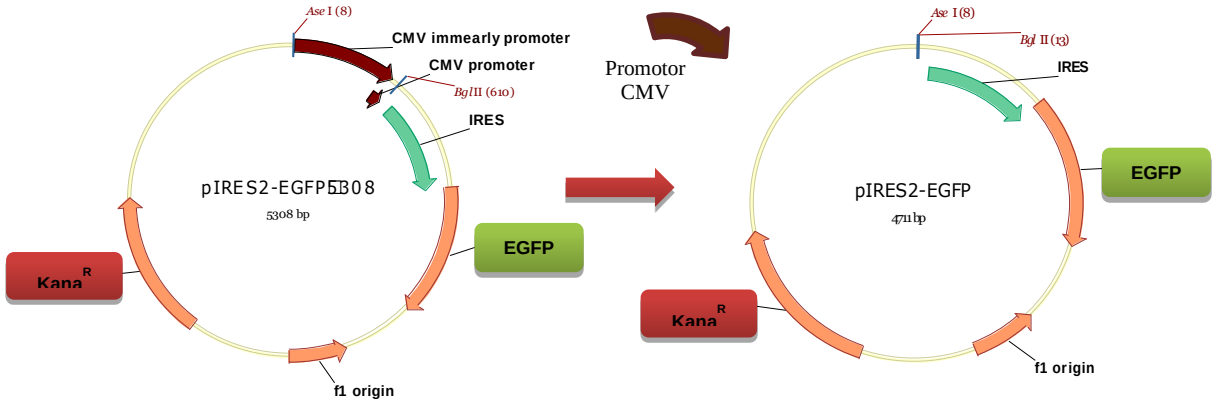


Figura 2. *Plásmido original pIRES2-EGFP (5308 pb). Contiene el promotor del CMV, la región IRES2, la EGFP y el gen de resistencia a la kanamicina. Se muestra la eliminación del promotor del CMV (603 pb) y el plásmido resultante de 4711 pb.*

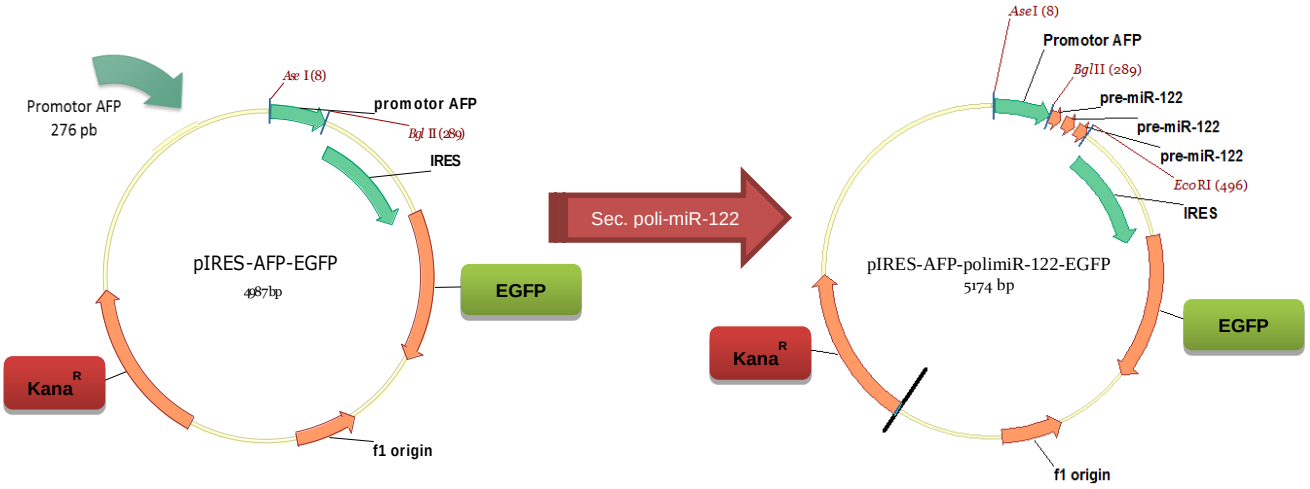


Figura 3. *Diseño del plásmido recombinante pIRES2-APF-polimiR122-EGFP. Inserción del promotor de la AFP (276 pb) y formación del plásmido recombinante pIRES2-AFP-EGFP (4987 pb). Inserción de la secuencia de poli-miR-122 y obtención del plásmido recombinante completo pIRES2-AFP-polimiR-122-EGFP (5174 pb).*

El uso de construcciones genéticas para terapia génica, que expresen a varios genes de RNAi de manera simultánea, se justifica por ser más efectivas que aquellas en las que se expresa un solo gen (Castanotto y Rossi, 2009), además, permite una mayor expresión y permite una reducción del número de dosis durante el tratamiento.

De manera natural, existen miRNAs que se encuentran en el genoma humano formando grupos, que se expresan de manera coordinada, mediante la síntesis de un transcrito policistrónico que se fragmenta para dar lugar a la producción de múltiples miRNAs, desde una sola unidad transcripcional (Bartel, 2004). Por lo anterior, se espera que la secuencia poli-miR-122 de la construcción genética diseñada, sea procesada por la vía normal de biogénesis de los microRNAs (Han *et al.,* 2004; Bohnsack *et al*., 2004; Chimari *et al*., 2009), cuando sea aplicada para el tratamiento específico del HCC, tanto *in vitro* como *in vivo.*

CONCLUSIONES

Se realizó la construcción del plásmido recombinante pIRES2-APF-polimiR-122-EGFP *in silico*, que contiene un poli-miR-122, regido bajo el promotor de la α-fetoproteína (AFP), para su empleo posterior en el tratamiento específico contra el HCC. La predicción revela que el transcrito primario cuenta con estabilidad termodinámica, lo que indica que puede funcionar en el tratamiento específico contra las células cancerosas.

REFERENCIAS

Bai S., Nasser M. W., Wang B., Hsu S. H., Datta J., Kutay H. *et al.* (2009). MicroRNA-122 inhibits tumorigenic properties of hepatocellular carcinoma cells and sensitizes these cells to sorafenib. *J Biol Chem*, 284: 15-27.

Bartel D. P. (2004). MicroRNAs: Genomics, biogenesis, mechanism, and function. *Cell*, 116: 281-297.

Bohnsack M., Czaplinski K., Gorlich D. (2004). Exportin 5 is a RanGTP-dependent dsRNA-binding protein that mediates nuclear export of pre-miRNAs. *RNA*, 10: 185-191.

Castanotto D., Rossi J. J. (2009). The promises and pitfalls of RNA-interference-based therapeutics. *Nature*, 457: 426-433.

Chimari O., Eiki Y., Soo Jae L., Satoshi S., Jun K., Atsushi N., Tomitake T. (2009). A High-Resolution Structure of the Pre-microRNA Nuclear Export Machinery. *Science*, 326: 1275-1279.

GLOBOCAN, International Agency for Research on Cancer (IARC). (2012). Population facts sheets. Estimated Cancer Incidence, Mortality and Prevalence Worldwide in 2012. Recuperado el 23 de enero de 2015, de: http://globocan.iarc.fr/Pages/fact_sheets_population.aspx

Gramantieri L., Ferracin M., Fornari F., Veronese A., Sabbioni S. *et al*. (2007). Cyclin G1 is a target of miR-122a, a microRNA frequently down-regulated in human hepatocellular carcinoma. *Cancer Res*, 67: 6092-6099.

Jacob J. R., Sterczer A., Toshkov I. A., Yeager A. E., Korba B. E. *et al*. (2004). Integration of woodchuck hepatitis and N-myc rearrangement determine size and histologic grade of hepatic tumors. *Hepatology,* 39: 1008-1016.

Kutay H., Bai S., Datta J., Motiwala T., Pogribny I. *et al.* (2006). Downregulation of miR-122 in the rodent and human hepatocellular carcinomas. *J Cell Biochem*, 99: 671-678.

Han J., Lee Y., Yeom K. H., *et al.* (2004). The Drosha-DGCR8 complex in primary microRNA processing. *Genes Dev*, 18: 3016-3027.

Hsu S. H., Yu B., Wang X., Lu Y., Schmidt C. R. *et al.* (2013). Cationic lipid nanoparticles for therapeutic delivery of siRNA and miRNA to murine liver tumor. *Nanomedicine,* 9: 1169-1180.

Zuker M. (2003). Mfold web server for nucleic acid folding and hybridization prediction. *Nucleic Acids Res*, 31: 3406-3415.

Robinson V. L. (2009). Rethinking the central dogma: Noncoding RNAs are biologically relevant. *Urol Oncol*, 27: 304-306.

Saffroy R., Pham P., Reffas M., Takka M., Lemoine A., Debuire B. (2007). New perspectives and strategy research biomarkers for hepatocellular carcinoma. *Clinical Chemical Laboratory Medicine*, 45: 1169-1179.

Tsai W. C., Hsu S. D., Hsu C. S., Lai T. C., Chen S. J., Shen R., Huang Y. *et al.* (2012). MicroRNA-122 plays a critical role in liver homeostasis and hepatocarcinogenesis. *J. Clin Invest*, 122: 2884-2897.

Diseño y construcción de una secuencia esponja anti-mir-33 dirigida a hepatocitos para terapia génica contra la hipercolesterolemia

Sánchez-Cedillo Jorge[1], Oseguera Guerra Berenice[1], Alarcón-Hernández Ernesto[1], Peralta-Zaragoza Oscar[2], Ibáñez-Hernández Miguel[1]

[1]Laboratorios de Terapia Génica y Genética Molecular, Dpto. Bioquímica, ENCB-IPN, Prol. Carpio y Plan de Ayala s/n. Santo Tomas, Del, Miguel Hidalgo, México, D.F. CP 11340.

[2]Centro de Investigación Sobre Enfermedades Infecciosas del Instituto Nacional de Salud Pública. Av. Universidad 655, Santa María Ahuacatitlán. Cuernavaca, Morelos, México, CP. 62100.

sanchez20890@gmail.com

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La ateroesclerosis es actualmente un problema de salud y la principal causa de muerte en México y a nivel mundial, debido a los malos hábitos alimenticios y al estilo de vida. El microRNA-33 (miR-33) juega un papel importante en el metabolismo de lípidos, ejerce una regulación negativa en varios transportadores ABC, incluyendo ABCA1 y ABCG1, que están involucrados en el transporte del colesterol y favorecen el aumento en la síntesis de las lipoproteínas HDL en los hepatocitos. En este trabajo se diseñó una construcción genética que contiene una secuencia esponja específica anti-miR-33 para expresarse exclusivamente en hepatocitos. El análisis *in silico* de la secuencia esponja anti-miR-33 mostró 2 diferentes formas de interacción del miR-33 con cada sitio de unión de la esponja anti-miR-33, una de forma parcial y una complementaria, y puede ser blanco de otros miRNAs pero principalmente y con mayor fuerza con los miR-33a y miR-33b. Esto indica que la secuencia esponja anti-miR-33 puede reprimir la acción del miR-33, lo que podría disminuir el riesgo aterogénico.

Palabras clave: ateroesclerosis, terapia génica, esponja anti-miR-33, miR-33, colesterol, HDL.

ABSTRACT

Atherosclerosis is currently a health problem and the leading cause of death in México and worldwide, due to poor eating habits and lifestyle. The microRNA-33 (miR-33) plays a role in lipid metabolism, exerts a negative regulation on several ABC transporters, including ABCA1 and ABCG1, which are involved in cholesterol transport and favor an increase in the synthesis of HDL hepatocytes. In this work was designed a genetic construct containing a sequence specific sponge anti-miR-33 is expressed exclusively in hepatocytes. The *in silico* analysis of sequence sponge anti-miR-33 showed two different ways of interaction with miR-33 binding site each sponge anti-miR-33, and a partially complementary, and it can be targeted by multiple miRNAs but mainly of miR-33a and miR-33b more strongly, this indicates that the sequence sponge anti-miR-33 can suppress the action of miR-33, reducing atherogenic risk.

Key words: atherosclerosis, gene therapy, sponge anti-miR-33, miR-33, cholesterol, HDL.

INTRODUCCIÓN

La ateroesclerosis es la principal causa de muerte en México y a nivel mundial, y el número de personas que la sufren va en aumento, debido a los malos hábitos alimenticios y al ritmo de vida.

La aterosclerosis es una enfermedad de las arterias en la cual el material graso, principalmente colesterol, se deposita en la capa íntima de estos vasos sanguíneos (ateromas) y ocasiona un deterioro progresivo y una reducción del flujo sanguíneo en las arteriolas lo que puede desencadenar en un infarto. Se ha demostrado que el desbalance entre el aumento del colesterol de las lipoproteínas de baja densidad (c-LDL) y la disminución del colesterol de las lipoproteínas de alta densidad (c-HDL) en el plasma, desencadena la formación de ateromas (Asztalos, 2004).

En la membrana celular se encuentran los transportadores ABCA1 y ABCG1, que están involucrados en el transporte del colesterol al exterior de cualquier tipo de célula y favorecen el aumento en la síntesis de las HDL en los hepatocitos, por lo que una deficiencia de estos transportadores promueven una aterosclerosis acelerada (Movva y Rader, 2008).

Los microRNAs son secuencias cortas de RNA de ~22 nucleótidos y tienen un papel importante en la regulación de diversas vías metabólicas, tal es el caso del microRNA-33 (miR-33) que juega un papel importante en el metabolismo de lípidos, ejerce una regulación negativa en varios transportadores ABC, incluyendo ABCA1 y ABCG1 (Martínez-González, 2011). Hay 2 miembros de esta familia llamados miR-33a y miR-33b, que están localizados en regiones intrónicas de 2 genes que codifican para las proteínas SREBP-2 y SREBP-1 respectivamente. Se han realizado estudios de terapia génica para inhibir la función del miR-33, mediante el uso de RNA antisentido, observándose un aumento en las HDLs y la disminución de los niveles de colesterol en el plasma en ratones (Dell'Oca y Stoll, 2014).

La terapia génica es una técnica experimental que usa los ácidos nucleicos para el tratamiento o prevención de enfermedades genéticas. Para llevar a cabo la terapia génica, el material genético debe superar diversas barreras celulares para poder llegar al citoplasma e introducirse al núcleo para su correcta expresión. En este sentido, el uso de liposomas catiónicos, como vehículos genéticos, se justifica por su preparación simple, porque interaccionan al 100% con el material genético de interés, por su capacidad de transfectar una gran variedad de líneas celulares y por presentar una baja inmunogenicidad, lo que permite su aplicación segura *in vivo* (Farhood *et al.,* 1995).

Los liposomas catiónicos son ideales para transferir un gen terapéutico que contenga un promotor órgano-específico para dirigir la expresión genética solamente en las células blanco en donde sea activo el promotor. La enzima fosfoenolpiruvato carboxicinasa (PEPCK), es una enzima que cataliza la conversión irreversible del oxaloacetato a fosfoenolpiruvato, un importante paso inicial y específico de la gluconeogénesis hepática, por lo que el promotor PEPCK, que regula la transcripción de ese gen, es "exclusivamente" funcional en células hepáticas (Pérez-Mendoza, *et al*., 2012).

Por lo que en este trabajo se diseñó una construcción genética compuesta de una secuencia esponja específica anti-miR-33 regida bajo el promotor PEPCK que se exprese exclusivamente en hepatocitos, para aumentar los niveles de los transportadores ABCG1 y ABCA1, permitiendo una reducción en los niveles de colesterol en plasma y, a su vez, incrementar la síntesis de las HDL, para reducir el riesgo aterogénico.

OBJETIVO

Diseñar y construir una secuencia esponja anti-miR-33, regida bajo el promotor de la enzima fosfoenolpiruvato carboxicinasa, específico de hígado.

METODOLOGÍA

Se realizó el diseño de una secuencia esponja anti-miR-33 por el método de Kluiver (Kluiver *et al.*, 2012), a la cual se le introdujeron 2 sitios de unión para el miR-33. Se le colocaron sitios de enzimas de restricción diferentes en cada extremo, para darle direccionalidad a la clonación

Con el análisis bioinformático se seleccionó una secuencia de 100 nucleótidos, debido a limitaciones de longitud de las secuencias en los programas utilizados, que incluyó un fragmento del promotor PEPCK a partir del sitio de inicio de la transcripción, la secuencia esponja anti-miR-33 y un fragmento de la región IRES, para obtener el fragmento de mRNA funcional y poder realizar el análisis de funcionalidad de la secuencia esponja anti-miR-33. Se analizó mediante los softwares PITA y STarMiR, para posteriormente realizar la síntesis automatizada en el IBT de la UNAM. Los oligonucleótidos obtenidos se analizaron por electroforesis de poliacrilamida para verificar la correcta formación del dúplex de DNA. Además, se realizó el diseño de los iniciadores para amplificar el fragmento del promotor PEPCK mediante el software VectorNTI Advance® de Invitrogen, a los cuales se les introdujeron dos sitios de restricción de las enzimas de Ase I y Bgl II, se amplificó el promotor PEPCK por PCR a partir del plasmido pPEPCK-hGH y se realizó la construcción del plásmido recombinante pPEPCK-IRES2-EGFP. La secuencia esponja anti-miR-33, regida bajo el promotor PEPCK, se utilizará para insertarla en el vector de expresión pIRES2-EGFP y formar el plásmido recombinante pPEPCK-anti-miR-33-IRES2-EGFP.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El diseño de la secuencia esponja, de acuerdo a Kluiver y colaboradores, se realizó tomando en cuenta los 2 sitios antisentido de unión al miR-33 y también sitios de corte para las enzimas de restricción Sac I y Xma I (Figura 1), para controlar la direccionalidad en la clonación y asegurar la correcta expresión (transcrito) de la secuencia esponja.

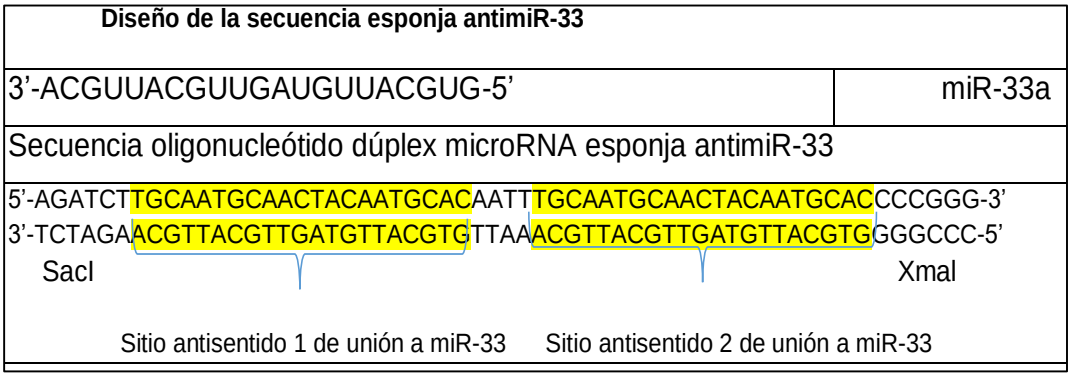


Figura 1. *Diseño de la secuencia esponja anti-miR-33.*

El análisis bioinformático con el software online StarMiR, arrojó 2 diferentes formas de interacción del miR-33 en cada sitio de unión de la esponja anti-miR-33, una de forma parcial y una complementaria. En el primer sitio de unión se muestran 2 formas diferentes de interacción, una de forma parcial con un ΔG=-22.4 kcal/mol y la segunda interacción de forma complementaria con un ΔG=-41.6 kcal/mol en el sitio antisentido1. En el sitio antisentido 2, se mostró un comportamiento similar, una interacción parcial con un ΔG=-17.6 kcal/mol y una complementaria con un ΔG=-40.8 kcal/mol (Figura 2). Los valores negativos de ΔG indican que la interacción entre el miR-33 y los sitios antisentido sería fuerte, lo que

significa que existe una gran posibilidad que se lleve a cabo la interacción con una alta funcionalidad para atrapar al miR-33.

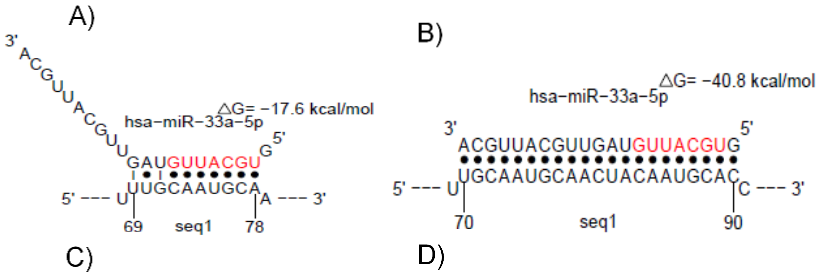


Figura 2. *Análisis de funcionalidad de la secuencia esponja anti-miR-33 con el software online StarMiR. A) y B) Corresponden a la interacción del miR-33 con la 1ra secuencia de la esponja. C) y D) Corresponden a la interacción del miR-33 con la 2da secuencia de la esponja.*

En el análisis bioinformático con el software PITA, se encontró que la secuencia esponja anti-miR-33 se puede unir parcialmente con otros miRNAs, en ambos sitios antisentido, pero la unión con mayor fuerza se presenta con los miR-33a y miR-33b. Por lo que la secuencia esponja diseñada podría ser muy efectiva como secuencia específica anti-miR-33 para bloquear el efecto de los miR-33a y b en los hepatocitos (Figura 3).

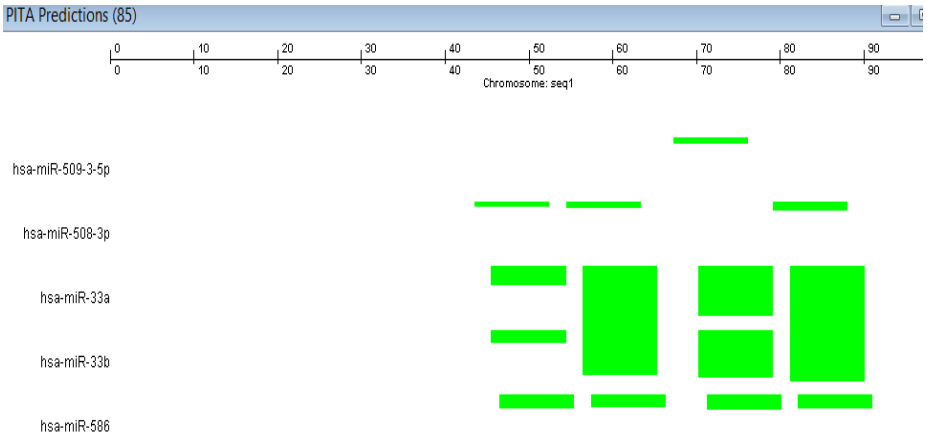


Figura 3. *Análisis de la especificidad de la secuencia esponja anti-miR-33 con el software online PITA. Se observa la interacción con mayor fuerza de los miR-33 a los dos sitios de la esponja anti-miR-33.*

Para la amplificación del promotor PEPCK, se diseñó el iniciador sentido 5'-CGCATTAATGCTTACAATCACCCCTCCC-3', con sitio de corte para la enzima Ase I y el iniciador antisentido 5'- AATAGATCTCAGAGCGTCTCGCC-3', con sitio de corte para la enzima Bgl II. Los iniciadores se analizaron con el software en línea OligoAnalizer3.1 de Integrated Technologies DNA, para los parámetros fisicoquímicos y se encontró que no forman homodímeros y heterodímeros que afecten el desarrollo de la PCR para la amplificación del fragmento del promotor PEPCK. Por BLAST se obtuvo la especificidad que fue del 100% de identidad con la secuencia del promotor PEPCK. Se realizó la extracción y purificación del plásmido pPEPCK-hGH, con lo que se amplificó el promotor PEPCK (674 pb) (Figura 4). También se purificó el plásmido pIRES2-EGFP que se utilizará para la inserción del promotor PEPCK y de la secuencia esponja anti-miR-33 y poder obtener el plásmido recombinante pPEPCK-anti-miR-33-IRES2-EGFP.

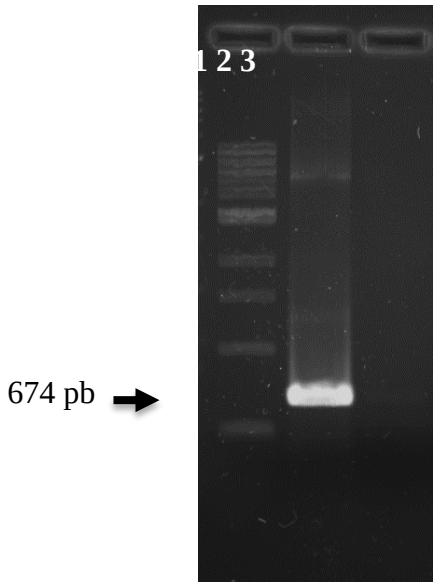


Figura 4. *Electroferograma de la amplificación del promotor PEPCK.1.- Marcador de tamaño molecular, 2.- Promotor PEPCK, 3.- Control negativo.*

Se realizó la digestión del plásmido pIRES2-EGFP con las enzimas Ase I y Bgl II, para la eliminación del promotor fuerte del citomegalovirus e insertar el promotor PEPCK para obtener el plásmido recombinante pPEPCK-IRES2-EGFP. Se comprobó la construcción de este plásmido recombinante mediante restricción enzimática con las enzimas Ase I y Sac I. El sitio de restricción de la enzima Sac I se encuentra en el sitio de multiclonación inmediatamente posterior al sitio de reconocimiento de Bgl II, liberándose un fragmento de 676 pb, lo que coincide con el tamaño indicado en el diseño con el software VectorNTI Advance® de Invitrogen y de similar desplazamiento electroforético con el amplificado del promotor PEPCK (674 pb) (Figura 5).

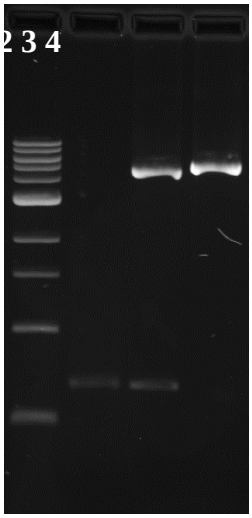


Figura 5. *Electroferograma de la restricción enzimática del plásmido pPEPCK-IRES2-EGFP.1.- Marcador de tamaño molecular, 2.- Promotor PEPCK, 3.- plásmido pPEPCK-IRES2-EGFP digerido con Ase I y Sac I. 4.- plásmido pPEPCK-IRES2-EGFP con Ase I.*

CONCLUSIONES

El análisis *in silico* de la secuencia esponja anti-miR-33 indica que puede ser funcional para reprimir la actividad del miR-33, para utilizarlo en el tratamiento contra la hipercolesterolemia por terapia génica.

REFERENCIAS

Asztalos B. F. (2004). High-density lipoprotein metabolism and progression of atherosclerosis: new insights from the HDL, Atherosclerosis Treatment Study. *Current Opinion in Cardiology*, 19: 385-391.

Dell'Oca, Stoll, (2014). Metabolismo lipídico, micro RNAs y enfermedad cardiovascular – nuevas terapias génicas basadas en interferencia de ARN. *Tendencias en Medicina*, 44: 84-90.

Farhood H., Serbina N., Huang L. (1995). The role of dioleoyl phosphatidylethanolamine in cationic liposome mediated gene transfer., *Biochimica et Biophysica Acta*, 1235: 289-295.

Kluiver J. et al., (2012). Generation of microRNA sponge constructs, *Methods*, 58: 113-117.

Martínez-González J. (2011). miR-33 a/b contribuye a la regulación del metabolismo de ácidos grasos y la señalización de la insulina. *Clínica e Investigación en Arteriosclerosis*, 23: 240-243.

Movva R., Rader D. J. (2008). Evaluación de la heterogeneidad y función de HDL por el laboratorio. *Clinical Chemestry,* 54: 788-800.

Pérez-Mendoza M., De Ita-Pérez, D., Díaz-Muñoz, M.-M. (2012). Gluconeogénesis: una visión contemporánea de una vía metabólica antigua. *Revista de Educación Bioquímica - UNAM*, 31: 10-20.

Rayner K. J. et al. (2011). Antagonism of miR-33 in mice promotes reverse cholesterol transport and regression of atherosclerosis., *J. Clin. Invest.,* 121: 2921-2931.

Aplicación de materiales híbridos en pera (*Pyrus communis L.*) contaminada con fuego bacteriano

Morales Irigoyen Erika Elizabeth[1], Franco Hernández Marina Olivia[1], Santana Cruz Alejandra[2], Flores Moreno Jorge Luis [2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología (UPIBI), Av. Acueducto s/n, Col. Barrio La Laguna Ticomán, GAM, México, D.F. CP 07340.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México D.F. CP 02200.

sca@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 31 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2013

RESUMEN

Una de las causas de las perdidas post-cosecha se debe a enfermedades que producen los microorganismos. El fuego bacteriano, es una enfermedad causada por la bacteria fitopatógena *Erwinia amylovora* que ataca principalmente a manzanas y peras. Para el control de esta enfermedad se utilizan dosis excesivas de antibióticos comerciales como la estreptomicina; sin embargo, ya se han aislado cepas resistentes. Con el fin de encontrar un control eficaz, se propone la síntesis de materiales híbridos (MI) asociando un hidróxido doble laminar (HDL) y un antibiótico como molécula biológicamente activa (MBA). El objetivo de este trabajo consistió, por un lado en la evaluación *in vitro* de la actividad antimicrobiana de los materiales híbridos contra la bacteria fitopatógena *Erwinia amylovora* y por otro estudiar el efecto de la aplicación de estos mismos materiales en peras (*Pyrus communis L.)* infectadas con la enfermedad de fuego *bacteriano.*

Palabras clave: fuego bacteriano, fitopatógeno, *Erwinia amylovora*, hidróxidos dobles laminares, materiales híbridos, pera (*Pyrus communis L.)*

ABSTRACT

One cause of post-harvest losses is due to microorganisms. Fire blight is a disease caused by the phytopathogenic bacterium *Erwinia amylovora* attacks mainly apples and pears. To control this disease excessive doses of commercial antibiotics such as streptomycin are used; however, already they have been isolated resistant strains. In order to find effective control, the synthesis of hybrid materials (MI) it proposes associating a layered double hydroxide (HDL) and an antibiotic as a biologically active molecule (MBA). The objective of this study was, firstly *in vitro* evaluation of the antimicrobial activity of the hybrid materials against phytopathogenic bacterium *Erwinia amylovora* and secondly study the effect of the application on pears (*Pyrus communis L*.) infected with fire blight.

Key words: fire blight, phytopathogenic, *Erwinia amylovora*, layered double hydroxide, hybrid materials, pears (*Pyrus communis L*).

INTRODUCCIÓN

Una cantidad importante de los alimentos producidos en los países en desarrollo se pierden después de la cosecha. Las causas de estas pérdidas, que algunas estimaciones sitúan entre el 15 y hasta el 50% (Wilson y Lawrence, 1985), son diversas; figuran entre ellas, la recolección inadecuada, los daños físicos y la contaminación por microorganismos. Esta última causa, es un factor importante, debido a la rápida proliferación de las bacterias. Esta contaminación se genera comúnmente por contacto con agua infectada o con bacterias del suelo (FAO, 1987), provocando enfermedades como el fuego bacteriano, causada por *Erwinia amylovora,* y que es considerada como la más devastadora de frutales de pepita en algunos países de Europa y Norteamérica y de manzanos y perales en México. Se manifiesta desde antes de la cosecha atacando la mayoría de las partes de las plantas (flores, brotes, hojas, ramas y tronco). Sin embargo, ataca con mayor atención a los frutos. La bacteria penetra a través de las heridas previas produciendo exudados bacterianos en los órganos afectados (Palacio *et al*., 2008).

Durante muchos años, con la finalidad de controlar los patógenos causantes de enfermedades de las plantas, se han utilizado productos o agentes químicos que entre otros ocasionan efectos negativos como son: desarrollo de resistencia en los patógenos y daños a la salud y al medio ambiente (Baños, 2006). Por lo que, hay un creciente interés en la investigación de otras alternativas menos nocivas, como es el caso de la aplicación de extractos vegetales (Hernández *et al*., 2007) y el uso de microorganismos antagónicos (Baños, 2006).

En particular, como control químico para atacar el fuego bacteriano se utilizan antibióticos comerciales en dosis excesivas. Este uso inapropiado de compuestos químicos ha generado la aparición de cepas de *Erwinia amylovora* cada vez más resistentes.

Por lo tanto, surge la necesidad de desarrollar técnicas novedosas que ofrezcan ayudar a reducir y/o combatir las enfermedades producidas por bacterias fitopatógenas. Con este fin, se propone, la síntesis de materiales híbridos capaces de liberar moléculas biológicamente activas.

Los materiales híbridos consisten en la asociación de hidróxidos dobles laminares (HDL), que son estructuras formadas por láminas de hidróxidos metálicos cargadas positivamente estabilizadas con aniones en la región interlaminar. La presencia de grupos hidroxilo en las superficies de sus láminas y los aniones intercambiables los hace compuestos ideales para preparar productos de funcionalización o hibridación con moléculas biológicamente activas, obteniendo así nuevos materiales utilizados como materiales biológicamente compatibles, catalizadores, materiales para remediación ambiental, vectores de genes y vehículos farmacéuticos para diferentes principios activos como antibióticos, antiinflamatorios y anticancerígenos (Andrade *et al*., 2013).

Por esto, los materiales híbridos han atraído especial atención debido a sus propiedades químicas y físicas como vehículos para la liberación de principios activos que ayudan a transportarlos al sitio de interés controlando la dosificación.

Por lo anterior, este trabajo tiene como objetivo por un lado evaluar *in vitro* la actividad biocida del material híbrido y por otro estudiar el efecto de la aplicación de estos mismos materiales en peras infectadas con fuego bacteriano.

METODOLOGÍA

Material Biológico

Se utilizaron peras (*Pyrus communis L.)* que fueron adquiridas en el mercado de abasto local, sin pre-tratamiento biocida. Se seleccionaron 15 frutos de aproximadamente 30 g cada uno sin lesiones o infección aparente y se separaron 5 muestras por tratamiento (control positivo, control negativo y

muestra problema). Se utilizó una cepa bacteriana de *Erwinia amylovora* proporcionada por la Unidad Profesional de Biotecnología (UPIBI).

Material híbrido

El hidróxido doble laminar (ZnAl-NO_3) se sintetizó vía coprecipitación de la urea (Inayat *et al*., 2011). Los cationes Zn^{2+} y Al^{3+} precipitan en forma de HDL mediante la hidrólisis de la urea a 90°C, durante 10 horas y a partir de una solución de nitratos. Se adicionó NH_4NO_3 que proporcionó iones NO_3- en la solución con la finalidad de evitar la intercalación de los iones CO_3^{2-}, provenientes de la hidrólisis de la urea. El material híbrido preparado consistió en la asociación de un hidróxido doble laminar (HDL) como matrices inorgánicas y aniones provenientes de ácido nalidíxico como molécula biológicamente activa (MBA). Se utilizó un hidróxido doble laminar ZnAl y aniones orgánicos de ácido nalidíxico.

Análisis *in vitro* de materiales híbridos contra *Erwinia amylovora*

La prueba *in vitro* del efecto de los materiales híbridos contra *Erwinia amylovora*, se realizó mediante la técnica de sensibilidad bacteriana (Bailey *et al*., 1991; Konemam *et al*., 2004). Se utilizaron sensidiscos de 6 mm que fueron impregnados con una concentración de 0.025 mg/µL de suspensión de material híbrido en agua destilada.

Para realizar los tapetes bacterianos se utilizó una suspensión bacteriana de *Erwinia amylovora* ($1.5x10^8$ UFC, según escala nefelométrica). La suspensión se aplicó con hisopo estéril sobre agar Müller Hinton contenido en cajas de Petri de 10 cm de diámetro. Los sensidiscos previamente impregnados se colocaron sobre estos tapetes y se incubaron a 28±2 °C, durante 24 h. Se midieron los halos de inhibición y se reportaron en mm.

Efecto de la exposición de materiales híbridos en peras infectadas con fuego bacteriano

Para determinar el efecto de la adición del material híbrido sobre la pera contaminada se propuso el siguiente procedimiento:

- **Selección de muestras**
- Se seleccionaron 15 peras de aproximadamente 30 g cada una, de apariencia similar sin lesiones ni infección aparente.
- Las peras se desinfectaron por inmersión en solución de agua destilada, al 2% de cloro y 2% de Antibenzil ®, durante 3 h.
- **Control negativo**
- Se tomaron 5 frutos, se atomizaron con 1 mL de agua y se colocaron en un recipiente de vidrio de 5 compartimientos, el recipiente se desinfectó previamente.
- **Control positivo**

  5 frutos se atomizaron con 1 mL de agua y se infectaron con 10 µL de solución bacteriana de *Erwinia amylovora* ($1.5X10^8$ UFC, escala nefelométrica).
- **Muestra problema**
- 5 frutos se atomizaron con 1 mL de material híbrido disperso en agua. Los frutos se infectaron con 10 µL de suspensión bacteriana ($1.5X10^8$ UFC, escala nefelométrica) y se colocaron en un recipiente de vidrio de 5 compartimientos.
- Los recipientes con las muestras se colocaron en un cuarto a temperatura ambiente, sin corrientes de aire. Se tomó evidencia fotográfica en 3 intervalos de tiempo: 1, 3 y 4 días, para observar la evolución de la enfermedad.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del material híbrido

En la Figura 1, se observa el difractograma de Rayos-X del HDL o sólido de partida y en la Figura 2 el patrón DRX del material híbrido, se observa que el HDL presenta para la distancia interlaminar *d003*, en la posición 9.86 (2θ) que caracteriza los aniones NO_3^- presentes en la región interlaminar. En el difractograma del material híbrido se observa una *d003* en la posición 4.02 (2θ) acompañado de un segundo y tercer pico de difracción en 8.02 y 12.0 (006 y 009 respectivamente) que corresponden a los armónicos de la distancia interlaminar del plano de difracción 003. No se observa el pico característico del anión NO_3^-. Sin embargo, se presentan los picos de la difracción característica del óxido de zinc, pertinentes con el método de síntesis.

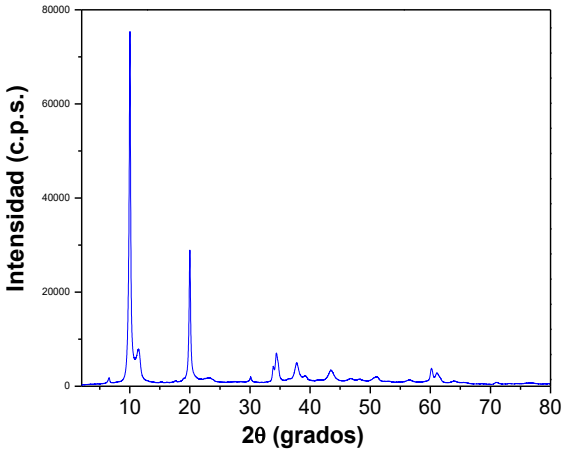


Figura 1. *Patron DRX del solido de partida, matriz ZnAl con aniones* NO_3^-

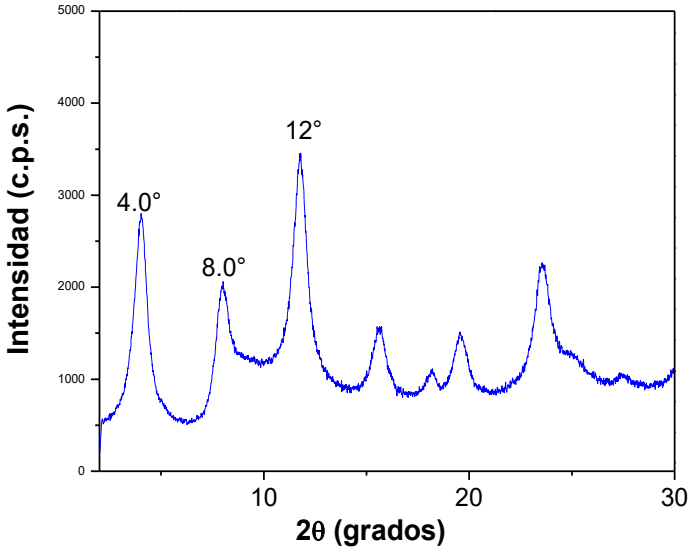


Figura 2. Patrón DRX del material híbrido.

Análisis *in vitro* de materiales híbridos contra *Erwinia amylovora*

En la tabla 1 se presentan los resultados de la prueba *in vitro* del efecto de la exposición de los sólidos sobre la bacteria *Erwinia amylovora*, la prueba se realizó por cuadriplicado. El material de partida no presentó actividad bactericida, es decir, no formó halos de inhibición, en comparación con los halos formados por el nalidíxico en su forma sódica (MBA) y los inducidos por el material híbrido con halos de 38 y 32.5 ±1 mm, respectivamente. Se observaron halos de mayor diámetro formados por el material híbrido, lo que sugiere que la asociación del HDL con la MBA le confiere funcionalización a dicha matriz inorgánica.

Otra ventaja está representada por la cantidad de MBA, ya que se necesita menor concentración de antibiótico para la síntesis del material híbrido comparado con la necesaria en caso de utilizar el antibiótico de manera directa, como lo reportado por Villalobos *et al* (2005) quienes utilizaron soluciones de oxitetraciclina y estreptomicina al 0.5%, como bactericidas de *Erwinia sp.,* causante de la pudrición de bulbos de ajo almacenado, obteniendo halos de 40 y 29 mm respectivamente.

Tabla 1.*Halos de inhibición (mm) de MI contra E. amylovora.*

SÓLIDO	Halos de inhibición (mm)
HDL (MATRIZ)	----------
NAD^+	38
MATERIAL HÍBRIDO	32.5±1

*Media ± desviación estándar, n=4
NAD^+ = Sal de nalidíxico
ZnAl-NAD= Material híbrido

Los halos obtenidos en la prueba *in vitro* de sensibilidad bacteriana se pueden observar en la Figura 3, estos resultados sugieren la posibilidad de la aplicación de materiales híbridos a partir de una matriz inorgánica asociado a quinolonas como alternativa al uso de antibióticos comunes en frutos infectados con *E. amylovora*, por ejemplo la estreptomicina que representa el antibiótico utilizado con mayor frecuencia para atacar las enfermedades y lesiones producidas por esta bacteria, sin embargo, ya se han aislado cepas resistentes a este antibiótico, como lo demostraron reportes de Chacón *et al* (2011), quienes detectaron y aislaron una cepa resistente a la estreptomicina, realizando el primer reporte mediante técnicas moleculares de la resistencia de *E. amylovora* a la estreptomicina esto en la zona manzanera de Chihuahua, México.

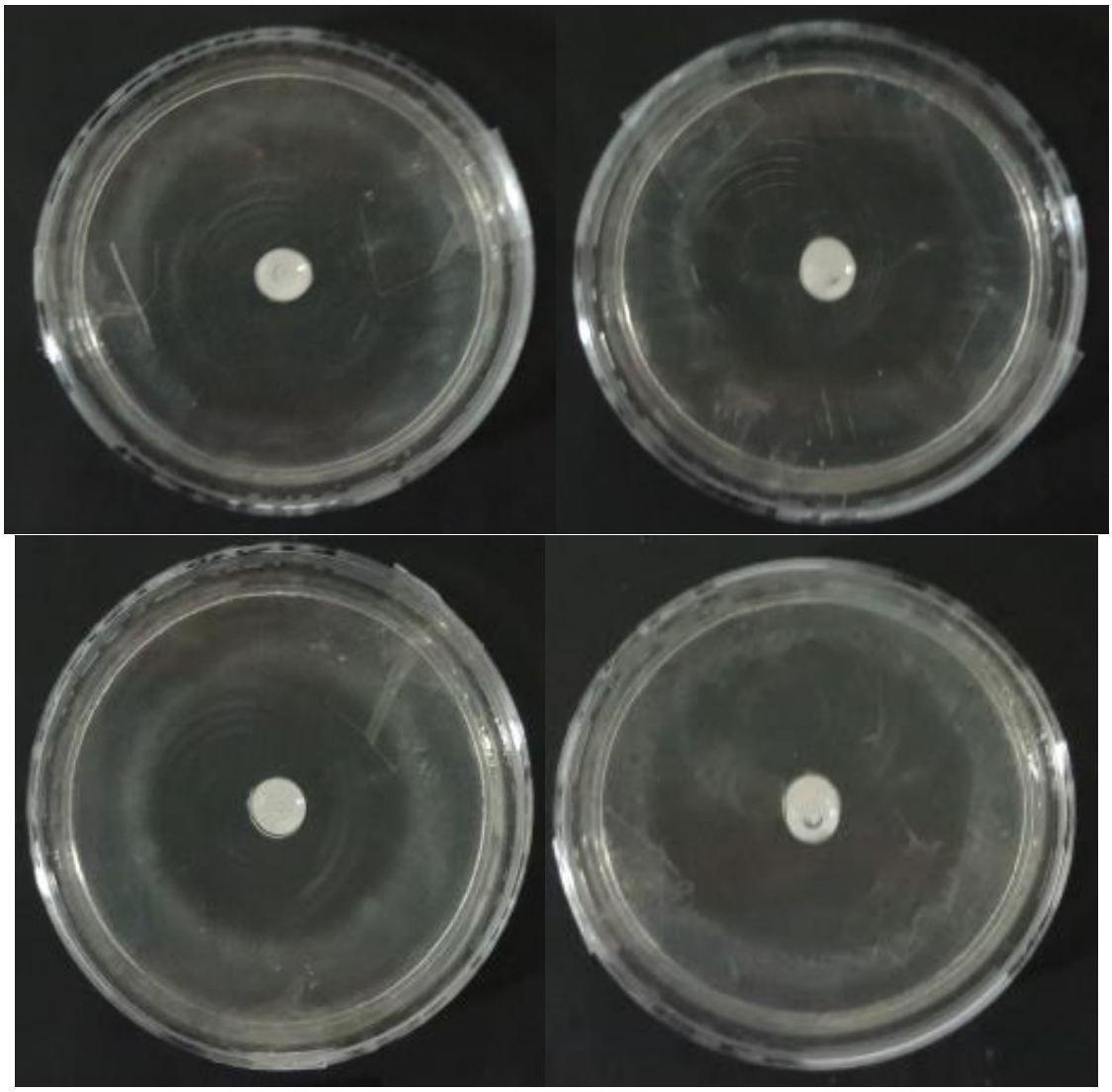


***Figura 3**. Prueba in vitro de sensibilidad bacteriana a la exposición de material híbrido, n=4.*

Efecto de la exposición de materiales híbridos en peras infectadas con fuego bacteriano

En lo que respecta al efecto de la aplicación de materiales híbridos en peras enfermas con fuego bacteriano, en la Figura 4, se puede observar la evolución de dicha enfermedad a 1, 3 y 4 días se seguimiento, en a) se observan los frutos sanos que no fueron infectados con la bacteria en contraste con el resto de los frutos. En el inciso b se observan los frutos con la enfermedad más avanzada, se observaron también daños en la textura, apariencia y consistencia del fruto acompañado de aromas indeseables, también se observan exudaciones acuosas características de esta enfermedad, cabe señalar que estos no fueron tratados con material híbrido a diferencia de los del inciso c) que si bien muestran síntomas de la enfermedad, esta avanzó a menor velocidad, los frutos mostraron más consistencia y mejor apariencia, sin exudados bacterianos.

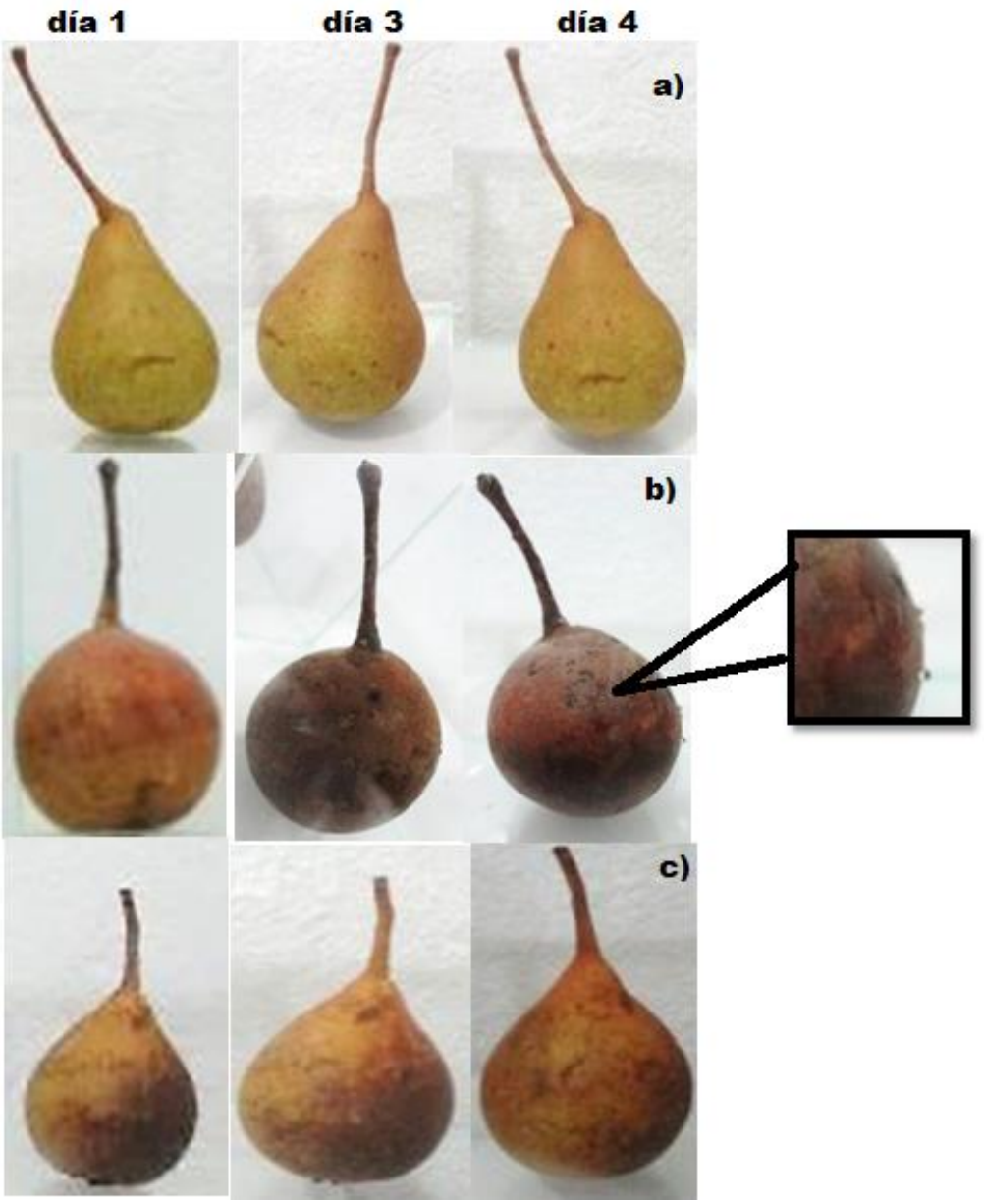


***Figura 4**. Día 1, 3 y 4 de observación de peras seleccionas como a) control negativo, b) control positivo y c) peras enfermas y tratadas con material híbrido (muestra problema).*

CONCLUSIONES

Se sintetizó material híbrido, asociando la matriz ZnAl con aniones de ácido nalidíxico como molécula biológicamente activa.

En la prueba *in vitro* de sensibilidad antibacteriana, la matriz o solido de partida no mostró efecto biocida contra *Erwinia amylovora*.

En la prueba *in vitro* los materiales híbridos presentaron actividad biocida contra *Erwinia amylovora*.

La aplicación de material híbrido en peras infectadas con fuego bacteriano, retrasó la aparición de los síntomas de la enfermedad como son daños en la textura, pudrición, olores desagradables y exudados bacterianos, esto comparado con peras sin tratamiento.

El material híbrido puede utilizarse como agente bactericida, para contrarrestar las pérdidas post-cosecha de frutos de pera (*Pyrus communis L.*).

El material híbrido puede utilizarse en peras, como agente bactericida alterno al uso de los antibióticos utilizados frecuentemente de manera indiscriminada y que por ende han provocado resistencia en la bacteria *Erwinia amylovora*, como es el caso particular de la estreptomicina.

REFERENCIAS

Andrade-Guel M., Díaz L., Cortés D. (2013). Materiales nanoestructurados como vehículo para la liberación de principios activos. *Avances en Química*, 8: 171-177.

Bailey S., Finegold S., Baron E. (1991). Diagnóstico microbiológico. 1ª Ed. Médica Panamericana, p. 190-209.

Baños-Bautista, S. (2006). El control biológico en la reducción de enfermedades postcosecha en productos hortofrutícolas: uso de microorganismos antagónicos. *Revista Iberoamericana de Tecnología postcosecha*. 8: 1-6.

Chacón A. R., Reyes I. B., Prieto M. G., Martínez R., Gómez s.R., Legarreta R. (2011). Manejo de Erwinia amylovora con Aceite Esencial de Orégano (*Lippia berlandieri*) y Estudio de Resistencia a Estreptomicina en Arboles de Manzano cv. 'Golden Delicious´. *Revista Mexicana de Fitopatología*. 29: 119-132.

FAO (1987). Manual para el mejoramiento del manejo poscosecha de frutas y hortalizas. Parte I. Serie: Tecnología Post-cosecha 6. Recuperado el 14 de Agosto del 2014 de http://www.fao.org/3/a-x5055s/index.html

Hernández M., Guilló N., Valdés F., Reyes-Labarta J. (2009). Utilización de hidrotalcitas en la producción de biodisel. III Jornadas sobre la enseñanza de la química. Química para un mundo sostenible. Asociación de Químicos de la comunidad Valenciana. Valencia, España, O29-1. Depósito legal: U-3482-2009.

Inayat A., Klump M., Schwieger W. (2011). *Applied Clay Science*. 51: 452-459.

Komeman E., Winn W., Allen S., Janda W., Procop G., Screckenberger P. (2004). Diagnóstico microbiológico. 1ª Ed. Médica Panamericana, p. 565-620.

Palacio A., Cambra M., López M., Ordax M., Peñalver J., Gorris M., Cambra M., Marco-Noales E., Llop P., Biosca E., Roselló M., Montesinos E., Llorente I., Badosa E., Cabrefiga J., Bonaterra A., Ruz L., Moragrega C., Francés J., y Díaz C. (2008). El fuego bacteriano: la enfermedad. En: El fuego Bacteriano de las rosáceas (*Erwinia amylovora*). Palacio A. y Cambra M. (editores). Ministerio de Medio Ambiente y Medio Rural y Marino, p. 13-48.

Villalobos C., Jaime O., Torres J. (2005). “Control químico de *Erwinia sp*. Causante de Pudrición en bulbo de ajo almacenado”.

Wilson L., Lawrence P. (1985). Potential for Biological Control of Postharvest Pant Diseases. *Plant Disease*. 69: 375-378.

MICROBIOLOGÍA

Efecto de dos recubrimientos antimicrobianos sobre la inhibición de *Salmonella spp.*

Díaz Méndez Rosario Berenice[1], Díaz Ramos Uriel Eduardo[2], Soto Téllez María de la Luz[2], Chávez Martínez Margarita[2], Hernández Martínez Leonardo[2], Lilia Fernández Sánchez[2]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán
Av. 1° de Mayo s/n, Col. Santa María las Torres, Cuautitlán Izcalli, Estado de México.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

Utopic_love@hotmail.com

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se evaluaron dos recubrimientos formulados con un desinfectante de origen natural frente a su capacidad inhibitoria de *Salmonella spp.* Se determinó la actividad del desinfectante utilizando la bacteria en fase estacionaria como lo sugiere *Iturriaga et al.* (2012). Esta etapa se alcanzó en 8 horas de incubación a 37 °C/ 24 horas, con agitación a 80 rpm. Se desarrollaron dos recubrimientos antimicrobianos utilizando como matriz polimérica alginato de sodio 1% y pectina 3% con cera de candelilla 1.2%, como plastificante glicerol 1.5% , y el antimicrobiano utilizado fue un desinfectante comercial (Bioxitral ®) a base de ácidos orgánicos. Con el fin de evaluar la eficacia de los recubrimientos antimicrobianos se efectuaron pruebas de inhibición "*in vitro*" siguiendo la norma NMX-bb-040-SCFI-1990. La concentración mínima inhibitoria del desinfectante incorporado a los recubrimientos de alginato y pectina con cera de candelilla fue de 8000 ppm y 7000 ppm, respectivamente; la actividad antimicrobiana de los recubrimientos estudiados fue bactericida.

Palabras clave: recubrimientos antimicrobianos, desinfectante natural, *Salmonella spp.*

ABSTRACT

In this work, two coatings formulated with natural disinfectant against its inhibitory capacity of *Salmonella spp* were evaluated. Disinfectant activity was determined using bacteria in stationary phase as suggested *Iturriaga et al*. (2012). This stage was reached at 8 hours of incubation at 37 °C / 24 h. with stirring at 80 rpm. Two antimicrobial coatings used as polymer matrix 1% sodium alginate and pectin 3% Candelilla wax 1.2%, 1.5% glycerol as a plasticizer, and the antimicrobial used was a (Bioxitral ®) commercial acid-based disinfectant developed organic. In order to evaluate the effectiveness of the antimicrobial coatings inhibition tests "in vitro" they were made following the NMX-bb-040-SCFI-1990 standard. The minimum inhibitory concentration of the antimicrobial incorporated into the coatings alginate and pectin candelilla wax was 8000 ppm and 7000 ppm, respectively.The antimicrobial activity was studied bactericidal coatings.

Key words: antimicrobial coatings, natural disinfectant, *Salmonella spp*.

INTRODUCCIÓN

La calidad y seguridad de los alimentos son las principales preocupaciones de la industria alimentaria, por ello se requiere reducir o eliminar microorganismos de productos alimenticios ya que esto puede conducir a la descomposición, deterioro de su calidad y posibles daños al consumidor (Mehdi *et al*., 2014).

La *Salmonella spp. Es* un patógeno que tiene una incidencia recurrente en alimentos debido a una mala manipulación o producción. Actualmente, los casos de salmonelosis representan importantes pérdidas económicas en muchos países. Los recubrimientos están siendo utilizados en una gran variedad de alimentos con el fin de conservar sus características sensoriales y la adición de antimicrobianos es una alternativa para apoyar su inocuidad (Mani *et al.,* 2012). Se pueden formular a partir de biopolímeros tales como proteínas, polisacáridos, lípidos o una mezcla de ellos, además pueden ser utilizados como soporte de aditivos, conservadores, antioxidantes, componentes antimicrobianos capaces de retardar o inhibir el crecimiento de microorganismos en el alimento permitiendo mantener altas concentraciones de estas sustancias en las superficies de los alimentos mejorando así su conservación y apariencia (Herrera, 2011; Jun, 2014; Appendini y Hotchkiss, 2002).

Se han propuesto varios compuestos para la actividad antimicrobiana en el envasado de alimentos, incluidos los ácidos orgánicos, enzimas, especias y aceites esenciales (Saucedo *et al.,* 2009). La aplicación de ácidos orgánicos en películas y recubrimientos antimicrobianos son una buena alternativa al ser eficientes en la inhibición de microorganismos patógenos, son económicos, se caracterizan por ser compuestos de origen natural reconocidos como seguros (GRAS), sin embargo es necesario tomar en cuenta si se presentan cambios en las características organolépticas al ser incorporados al alimento (Falguera *et al.*, 2011).

De ese modo la realización de este proyecto está enfocada en el fomentar la inocuidad en aguacate *Hass* para minimizar pérdidas por presencia de patógenos y lograr la aceptación del consumidor por medio del desarrollo de un recubrimiento antimicrobiano para el control de *Salmonella spp.* utilizando como matriz estructural un polisacárido, una mezcla de hidrocoloide-lípido y como agente antimicrobiano un desinfectante a base de ácidos orgánicos.

METODOLOGÍA

La cepa utilizada de *Salmonella spp.,* en este trabajo, fue proporcionada por el laboratorio de bacteriología de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM, México. Se realizó una curva de crecimiento utilizando la cepa de *Salmonella spp.* previamente incubada a 37°C / 24 h. Para determinar su fase estacionaria como lo reportan *Maftoonazad y Ramaswamy* en un estudio realizado en el *2008* en el cual las células bacterianas en fase de crecimiento estacionario tienen una mayor resistencia que aquellas en cualquier otra fase de crecimiento, mediante la medición de la absorbancia (método indirecto) a 590 nm cada dos horas y conteo microbiano en cada muestra (método directo) .

Se realizó la evaluación del desinfectante para determinar la concentración mínima inhibitoria mediante una prueba cualitativa de inhibición "*in vitro"* tomando como inóculo el cultivo en etapa estacionaria.

Se desarrollaron dos recubrimientos antimicrobianos biodegradables utilizando como matriz polimérica alginato de sodio y pectina con cera de candelilla.

Para el recubrimiento de alginato se preparó una solución acuosa con alginato de sodio al 1%, agua destilada y el antimicrobiano a diferentes concentraciones (8000, 9000 y 10000 ppm) la solución se disolvió utilizando un agitador magnético a temperatura ambiente durante 1 h para dispersarlo completamente, se adicionó 1.5 % de glicerol y finalmente se dejó reposar la solución con el fin de eliminar las burbujas presentes debido a la homogeneización. El recubrimiento de pectina se preparó

mediante una solución de agua destilada con el desinfectante a las concentraciones de 7000, 8000 y 9000 ppm., se agregó la pectina al 3% y se calentó la solución a 60 °C dispersando alrededor de 2 h con ayuda de una parrilla con agitación.

Al completar la homogenización se incorporó como plastificante 1.5% de glicerol y finalmente se adicionó 1.2 % de cera de candelilla, y se dejó reposar también para eliminar las burbujas de aire presentes en la solución. La eficacia del desinfectante en los dos recubrimientos también fue evaluada mediante pruebas de inhibición *"in vitro"* por triplicado siguiendo la norma NMX-040-BB-SCFI-1990 variando solamente el tiempo de exposición de la bacteria en el recubrimiento con el desinfectante a 30 min. Como control negativo se evaluó el recubrimiento sin el desinfectante. A los dos recubrimientos se les midió la permeabilidad al agua por medio de un equipo (TANTEC, Contact Angle Meter) que mide el ángulo de contacto de una gota de agua en la superficie de la película, lo cual pone de manifiesto la humectabilidad de dicha superficie.

Finalmente se realizaron pruebas de inhibición *"in vivo"* de los recubrimientos aplicados al aguacate durante 2 semanas, se tomó el muestreo de tres aguacates (por muestra) recubiertos con pectina y tres con alginato en los días 0,3,5,7,9,12,14, se inoculó cada aguacate con 500µL de *Salmonella spp.,* en fase estacionaria, se dejó actuar el recubrimiento con el desinfectante por 1 h y posteriormente se lavó vigorosamente el fruto inoculado con solución salina fisiológica (SSF) al 85% por 2 minutos en bolsas con cierre hermético, se tomó 1 mL de la SSF del lavado y se sembró en tubos con BHI, finalmente los tubos se incubaron por 8 h a 37°C para confirmar la ausencia de *Salmonella spp.,* en los recubrimientos con respecto a los días de almacenamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se percibe que en el punto que corresponde al tiempo 0 existe crecimiento microbiano y esto se debe a la concentración inicial bacteriana empleada para estandarizar esta parte de la experimentación.

Por otro lado se aprecia que la fase de crecimiento exponencial termina a las 8 horas de incubación e inmediatamente las bacterias entran a fase de crecimiento estacionario en la cual la tasa de crecimiento disminuye y el número de muertes microbianas compensa el de células nuevas y la población se estabiliza (segmento de curva constante con respecto al aumento de población bacteriana), la actividad metabólica de las bacterias que sobreviven también se torna más lenta en esta fase.

La fase de muerte se inicia a las 10 horas de incubación esta parte no se pudo visualizar de una mejor manera por falta de datos experimentales.

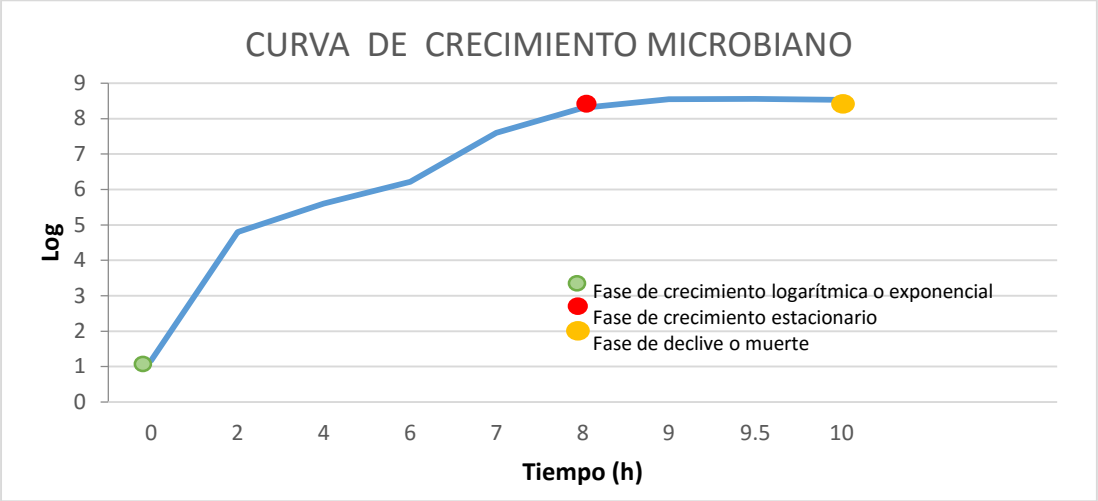


Figura1. *Curva de crecimiento microbiano por conteo utilizando la escala logarítmica contra el tiempo*

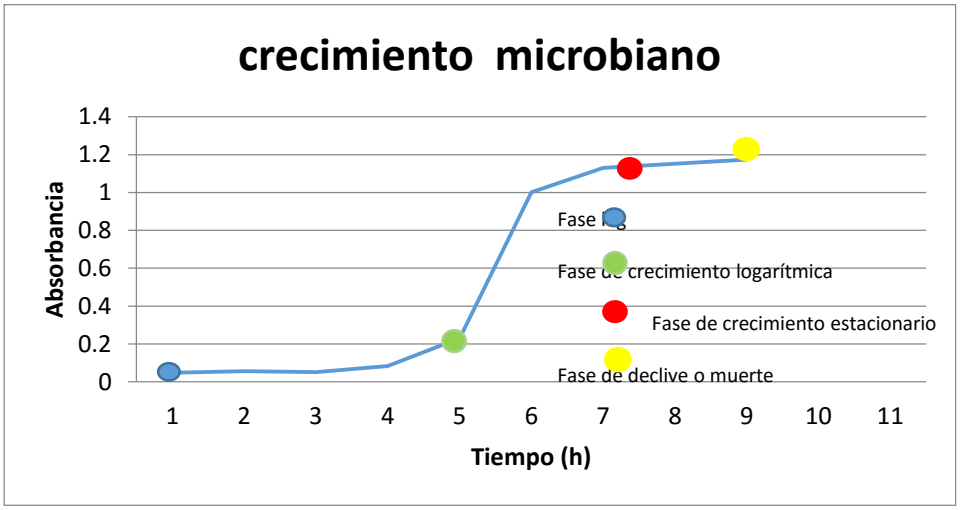


Figura 2. *Curva de crecimiento bacteriano con respecto a la medición de la absorbancia.*

En la curva de la figura 2 se visualiza claramente que la etapa lag según los datos obtenidos de absorbancia, dura 5 horas, lo cual es demasiado el tiempo en comparación con los datos obtenidos por conteo microbiano, esto se debe a que en la técnica empleada se mide la densidad óptica de las muestras tratándose de un método indirecto. Para que puedan visualizarse las primeras trazas de turbidez debe haber más de un millón de células por mililitro y se precisan de 10 a 100 millones por mililitro para que la suspensión se vuelva lo bastante turbia como para ser medida en un espectrofotómetro *(Tortora, 2007),* en este caso la turbidez en caldo BHI se observó visualmente a partir de las 5 horas de incubación de la muestra, lo cual suena lógico con la justificación planteada.

La concentración mínima inhibitoria del desinfectante (Bioxitral ®) fue de 400 ppm “in vitro”.

En la figura 3 se observa que a una concentración de 200 ppm del desinfectante diluido en agua destilada no se presenta inhibición de la cepa *Salmonella spp.*, esto se debe a que la concentración del antimicrobiano es muy pequeña y la mayoría de las moléculas del desinfectante se encuentran disociadas lo cual se traduce en una menor actividad antimicrobiana; sin embargo a concentración de 400 ppm se muestra una clara inhibición de la bacteria atribuible a la ausencia de turbidez en los tubos

BHI después de 24 h de incubación lo que indica que no hubo crecimiento de la bacteria después de ser expuesta al desinfectante.



Figura 3. *Prueba de inhibición "in vitro" para 200 y 400 ppm del desinfectante*

Una vez elaborados los recubrimientos se realizaron pruebas de inhibición in vitro para determinar su efectividad antimicrobiana; tomando como base la concentración mínima inhibitoria del desinfectante de 400 ppm se desarrollaron recubrimientos con concentraciones mayores del antimicrobiano y de ese modo se obtuvo que la concentración inhibitoria de los recubrimientos fue de 7000 ppm en recubrimientos de pectina y 8000 ppm en recubrimientos de alginato para que permitiera la inhibición de *Salmonella spp. El* efecto antimicrobiano del desinfectante se vio reducido, esto se atribuye a que al disolver el desinfectante (compuestos por ácidos débiles) en agua, este se disocia, es decir al interaccionar con el agua dona protones que se encuentran en la solución y la porción de los ácidos que no se encuentran disociados favorecen la interacción desinfectante-bacteria, sin embargo cuando se agrega alginato de sodio o pectina (carga negativa) a la solución (carga positiva) este neutraliza el medio, viéndose reflejado en la disminución de la efectividad del antimicrobiano, sin embargo las moléculas de agua disponibles en el medio forman puentes de hidrógeno con las moléculas de los polímeros formándose una red tridimensional que capta el agua con el antimicrobiano.

La acción del desinfectante solo y combinado con los polímeros utilizados para el desarrollo de los recubrimientos fue bactericida, lo que permitió el control de *Salmonella ssp.,* en aquellos productos expuestos a un riesgo de contaminación que podrían llegar a desencadenar brotes, y así afectar el ámbito socioeconómico de los países (Mani *et al.*, 2012).

Por otro lado los resultados obtenidos en la prueba de ángulo de contacto realizada con el equipo TANTEC, Contact Angle Meter (figura 4) para conocer la naturaleza (hidrofílica ,hidrofóbica) de los recubrimientos mostraron que el recubrimiento formulado con pectina fue más estable que el de alginato de sodio debido a que este presentó una mayor permeabilidad al agua.

La película antimicrobiana de alginato de sodio muestra una tendencia altamente hidrofílica ya que existe afinidad entre el líquido empleado y la superficie de la muestra, esto se observa claramente al efectuar la prueba ya que no se formaba ningún ángulo y la superficie de la película absorbía la gota al contacto (Vera,2014).

Los datos obtenidos en las películas de pectina mostraron una tendencia no muy alejada a la de las películas de alginato, ya que también presentan un comportamiento hidrofílico sin embargo en la composición se encuentra presente un lípido lo que hace que el ángulo de contacto muestre valores más elevados (Tabla 1) en comparación con las muestras de alginato.

En las películas de pectina el ángulo de contacto medido en las formulaciones no existió una gran variación entre las formulaciones sin embargo se observó que la concentración del desinfectante influía directamente en la permeabilidad al agua esto es atribuible a la formación de un gel de pectina de alto metoxilo más fuerte al disminuir el pH del medio dispersante.

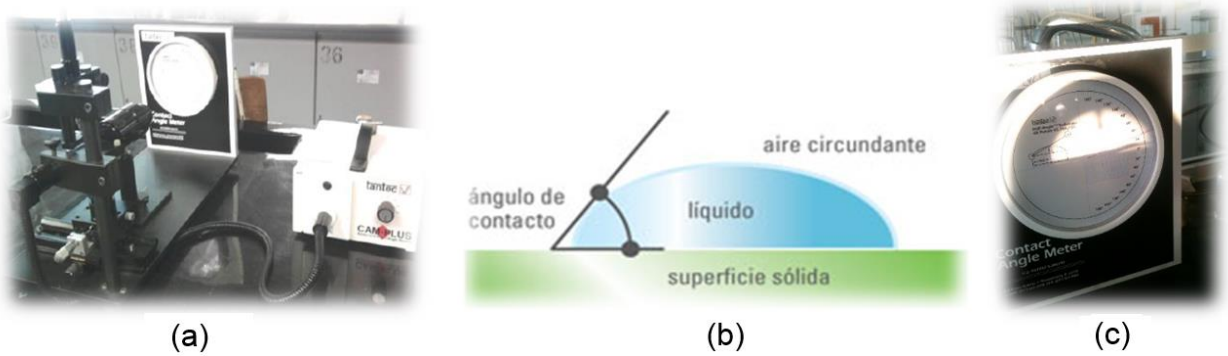


Figura 4. *a) Equipo TANTEC, Contact Angle Meter; b)Ángulo de contacto que forma una gota de agua al depositarse en una muestra sólida; c) medidor del ángulo de contacto que se forma en la superficie de la película.*

Tabla1. *Resultados de la prueba de ángulo de contacto para las películas de pectina*

Muestra	***Extremo 1***	***Centro***	***Extremo 2***
Control Pectina(sin desinfectante)	*20°*	*20°*	*20°*
7000 ppm	*22°*	*22°*	*22°*
8000 ppm	*24°*	*24°*	*25°*
9000 ppm	*28°*	*28°*	*28°*

Una vez elaborados y evaluados los recubrimientos se procedió a aplicarlos en aguacate Hass con el fin de efectuar la prueba de inhibición “in vivo”, a lo largo de 2 semanas, los resultados fueron los siguientes:

Las muestras de los días 0 a 9 dieron negativas a Salmonella spp, y sin crecimiento bacteriano alguno, además presentaron efecto bactericida (cabe mencionar que los tubos BHI se incubaron 8 días a 37°C para corroborar el efecto) y se llevó a cabo la confirmación por medio de la siembra de las muestras por el método de gota ya que los recubrimientos son solubles en agua y se pudo confundir la turbidez atribuida a residuos del recubrimiento con posible crecimiento microbiano.

El efecto antibacteriano de los recubrimientos de pectina y alginato fue efectivo hasta el día 12, ya que los tubos BHI se aprecian turbios en comparación con los demás tubos, y en la muestra tomada el día 14 se observa la presencia de un precipitado blanco, lo que indica presencia bacteriana. Las cajas de agar Mac Conkey dieron positivas a la siembra de *Salmonella spp.*, en las muestras 12 y 14.

En esta etapa de la experimentación también se muestran los cambios aparentes de los recubrimientos aplicados a aguacate Hass en el transcurso de las 2 semanas (tabla 2).

***Tabla 2**. Observaciones del recubrimiento de alginato a lo largo de 2 semanas*

Día de Almacenamiento e Imagen	Observaciones	Día de Almacenamiento e Imagen	Observaciones
día 0 	El recubrimiento le confirió al aguacate brillo externo y presentó buena adherencia al fruto.	Día 9 	El fruto muestra un ligero deterioro en la superficie ya que se observa una ligera deshidratación del fruto.
día 3 	El recubrimiento perdió ligeramente su brillo en el tercer día de almacenamientos, sin embargo se encontró en óptimas condiciones en cuanto apariencia externa.	Día 12 	El recubrimiento se desprendió con mucha facilidad del fruto, y el aguacate perdió su firmeza, ya que al tacto se sentía blando.
Día 5 	No existió cambio visible en cuanto al fruto o recubrimiento.	Día 14 	El recubrimiento se desprendió por completo y la firmeza del fruto se deterioró aún más, hay una
Día 7 	El aguacate aparentemente continuó con su maduración y el recubrimiento no presentó cambios.	Día 14 	El recubrimiento se desprendió por completo y la firmeza del fruto se deterioró aún más, hay una deshidratación excesiva en el fruto.

***Tabla 5.** Observaciones del recubrimiento de pectina a lo largo de 2 semanas*

Día de almacenamiento	Observaciones	Imagen
0	El recubrimiento le confirió brillo al fruto, se adhiere eficazmente al fruto.	
3	El recubrimiento y el fruto conservan las mismas condiciones en apariencia externa.	
5	Tanto el recubrimiento como el fruto presentan buenas características, tanto como las iniciales.	

7	Existe una ligera deshidratación en la superficie del fruto, el recubrimiento continua en óptimas condiciones.	
9	Se presentó descenso en la calidad superficial acompañada de una ligera deshidratación en la superficie, el recubrimiento no muestra ningún desprendimiento.	
12	El recubrimiento conservó sus características iniciales, sin embargo el aguacate continua perdiendo firmeza	
14	Existe una mayor deshidratación del fruto, sin embargo el recubrimiento continua adherido al aguacate, la pérdida de firmeza es visible.	

La pérdida de agua del fruto a lo largo del almacenamiento se debe a la naturaleza hidrofilica de los polímeros usados, ya que como lo reporta *Avendaño et al.,* (2013), la naturaleza de la película empleada desempeña un papel muy importante ya que a mayor naturaleza hidrofílica de los componentes usados, mayor permeabilidad al vapor de agua.

Las películas elaboradas a partir de polímeros naturales tales como la pectina y el alginato, muestran una baja resistencia a la pérdida de agua y poseen pobres propiedades de barrera al agua, sin embargo poseen una barrera idónea ante el O_2 y CO_2 ,aceites y grasas (Aguilar, 2005).

Según *Herrera,* (2011) los cambios fisicoquímicos y bioquímicos que ocurren en los alimentos durante el almacenamiento, se deben principalmente a la migración de agua entre componentes alimenticios o entre el medio ambiente (pérdida o ganancia de humedad), por eso es importante mantener al producto a una humedad relativa adecuada, ya que esta puede ocasionar pérdida de masa, reducción del tamaño (debido a que el agua es uno de los principales componentes de las frutas y hortalizas para realizar sus procesos vitales, los frutos pierden una gran cantidad de agua mediante la traspiración) y en consecuencia pérdida de la calidad del fruto (*Quintero, 2010*) .

La menor permeabilidad al agua de las películas de pectina permite una aplicación mayor en alimentos como frutos y hortalizas, ya que los frutos pierden agua debido a los procesos fisiológicos y de ese modo la pérdida de la firmeza del fruto se ve altamente afectada y en consecuencia la calidad del fruto, de esa manera se requiere de películas o recubrimientos con una moderada permeabilidad al agua.

CONCLUSIÓN

De acuerdo a los resultados obtenidos se establece que el tiempo de incubación necesario de la bacteria para obtener la fase estacionaria es de 8h a 37°C en agitación, por otro lado se establece que la concentración mínima inhibitoria del desinfectante es de 400 ppm mientras que la concentración mínima inhibitoria en los recubrimientos fue 7000 ppm para pectina y 8000 ppm para películas de alginato. Las dos formulaciones probadas fueron bactericidas, sin embargo la película de pectina cuenta con características más apropiadas para ser aplicadas en frutos y hortalizas. Esto permitiría fomentar la inocuidad después de la cosecha y durante su comercialización.

RECOMENDACIONES

Evaluar el antimicrobiano a base de ácidos orgánicos con diferentes patógenos presentes en alimentos.

Se sugieren la incorporación de otros agentes antimicrobianos en las matrices poliméricas empleadas en este proyecto.

Se recomienda ampliar la investigación dando seguimiento a la evaluación del efecto del recubrimiento de pectina sobre los parámetros de calidad del fruto.

Optimizar el recubrimiento de pectina que permita mantener en óptimas condiciones al aguacate para determinar la vida de anaquel del alimento con el recubrimiento, así como el cambio en propiedades texturales, organolépticas y sensoriales del fruto.

Evaluar el efecto de los recubrimientos aplicado a otros alimentos.

REFERENCIAS

Aguilar M. (2005). Propiedades fisicas y mecanicas de peliculas biodegradables y su empleo en el recubrimiento de frutos de aguacate. Tesis de maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

Avendaño R., López M., Palou E. (2013). Propiedades del alginato y aplicaciones en alimentos, *Temas selectos de ingeniería en alimentos.* 7: 87-96

Appendini P., Hotchkiss J. H., (2002). Review of antimicrobial food packaging, Innovative *Food Science & Emerging Technologies* 5: 113-126.

-Falguera V., Quintero J. P. , Jimenez A., Aldemar M., Albert I. (2011). Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use, *Food Science & Technology* 22: 299-303.

Herrera D. (2011). Desarrollo de dos recubrimientos comestibles con antimicrobianos naturales para carne no procesada. Tesis de licenciatura en Ingeniería en Alimentos, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Iturriaga L., Olabarrieta I., Martínez de Marañón I. (2012). Antimicrobial assays of natural extracts and their inhibitory effect against Listeria innocua and fish spoilage bacteria, after incorporation into biopolymer edible films. *International Journal of Food Microbiology* 158: 58–64

Jung H. Han (2014). Edible Films and Coatings: A Review, *Innovations in Food Packaging* 9: 213-255.

Maftoonazad N., Ramaswamy H. S. (2008). Effect of pectin-based coating on the kinetics of quality change associated with stored avocados, *Journal of Food Processing and Preservation*, 13: 621-643.

Mani L., García L., (2012). Organic acids as antimicrobials to control *Salmonella* in meat and poultry products*. Food Research International*, 34: 713-721

Mehdi A., Masoud R., Hedayat H., Mehdi A., (2014). Antimicrobial activity of alginate/clay nanocomposite films enriched with essential oils against three common foodborne pathogens. *Food control*, 50: 1-7

NMX-bb-040-SCFI-1990, MÉTODOS GENERALES DE ANÁLISIS: DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA EN PRODUCTOS GERMICIDAS, consultado: Mayo 15 del 2015, disponible en:http://es.scribd.com/doc/235504261/nmx-bb-040-scfi-1999#scribd

Quintero, C. J., & Aldemar, M. (2010). Películas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Ciencias quimicas*, 5: 93-118.

Saucedo S., Rojas M. R., Antonio A., Aide S., de La Garza H., Jasso C. ,(2009) Edible film based on candelilla wax to improve the shelf life and quality of avocado, *Food Research International*, 42: 511-515.

Tortora G., Funke B., Case C., (2007). Microbiology and introduction, 9 th Ed., Pearson education, p. 233-485.

Vera M. (2014). Desarrollo de un recubrimiento comestible antimicrobiano en el Jitomate variedad Saladette para control de *Salmonella*. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, FES Cuautitlán México.

Efecto de los extractos de plantas medicinales en los cultivos de *Trypansoma cruzi*, causante de la tripanosomiasis americana

Molina-Garza Zinnia Judith, Galaviz-Silva Lucio, Iruegas Buentello Francisco, Rodríguez Arzave Juan Antonio

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Laboratorio de Parasitología.
Av. Universidad s/n, Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza, N.L., México. CP 66455.

molinazinnia@hotmail.com

Fecha de aceptación: 01 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La enfermedad de Chagas es una enfermedad parasitaria tropical, generalmente crónica, causada por el protozoo hemoflagelado *Trypanosoma cruzi*. Se extiende desde el Sur de EUA hasta Sudamérica. Durante el desarrollo de la enfermedad se presentan dos etapas: una aguda y una crónica, causando una sintomatología diferente en cada una de estas. Actualmente sólo se conocen dos fármacos con los que se puede tratar puede tratar a la tripanosomiasis: el nifurtimox y el benznidazol, ambos con una toxicidad alta y sólo son útiles durante la fase aguda. El objetivo fue: determinar la actividad de extractos metanólicos de cinco plantas medicinales usadas en el Noreste de México en los cultivos de *Trypanosoma cruzi*, entre las plantas utilizadas se encuentran *Schinus molle* (Pirul), *Marrubium vulgare* (Marrubio), *Ruta chalepensis* (Ruda), *Persea americana* (Aguacate) y *Lippia graveolens* (Orégano); de las cuales las dos primeras mostraron una actividad inhibitoria importante contra el crecimiento del parásito con una IC_{50} de 16.31 µg/ml para *S. molle* y 22.66 µg/ml para *M. vulgar.*

Palabras clave: enfermedad de Chagas, *T. cruzi*, plantas medicinales.

ABSTRACT

Chagas disease is usually a chronic tropical parasitic disease, which is caused by the haemoflagellate protozoan *Trypanosoma cruzi*. It is extends from the southern US to South America. During the development of the disease, it presents two stages: acute and chronic, causing different symptoms in each one of them. The unique available medicines are currently and nifurtimox and benznidazole, both them are highly toxic and are useful only during the acute phase. The objective of this work was to determine the activity of methanol extracts of five medicinal plants used in northeastern Mexico on cultures of *Trypanosoma cruzi*; the studied plants were *Schinus molle* (Pirul) *Marrubium vulgare* (Marrubio), *Ruta chalepensis* (Ruda), *Persea americana* (aguacate) *and Lippia graveolens* (Oregano). The first two showed significant inhibitory activity against the growth of protozoans, with an IC_{50} of 16.31 µg/ml for *S. molle* and 22.66 µg/ml for *M. vulgar*.

Key words: Chagas disease, *T. cruzi,* medicinal plants

INTRODUCCIÓN

La enfermedad de Chagas, también conocida como tripanosomiasis americana, es una enfermedad parasitaria tropical, generalmente crónica, causada por el protozoo flagelado *Trypanosoma cruzi*. Se considera que la enfermedad de Chagas es endémica de América, distribuyéndose desde Argentina hasta México, aunque existen vectores y reservorios incluso en el sur de los Estados Unidos, provocando que en la actualidad se considere una enfermedad mortal, aunque esporádica, con casos identificados en Canadá y EE.UU (Lennox *et al*., 2007). En la actualidad es una de las principales causas de morbilidad y mortalidad de 9 a 12 millones de personas infectadas y aproximadamente 21.000 muertes que ocurren cada año (PAHO, 2013). *T. cruzi* se transmite por insectos hematófagos a los seres humanos, reservorios domésticos y silvestres (Mas-Coma y Bargues, 2009). La subfamilia Triatominae contiene un estimado de 140 especies, sin embargo, las especies biológicas no siempre se definen con precisión que todos los estadios son capaces de transmitir *T. cruzi* por su comportamiento hematófago (Schofield *et al.*, 1999; Dujardin y Schofield, 2004).

La enfermedad de Chagas tiene dos fases claramente diferenciadas. Inicialmente, la fase aguda dura unos dos meses después de contraerse la infección, durante esta fase aguda circula por el torrente sanguíneo una gran cantidad de parásitos. En la mayoría de los casos no se presentan síntomas o éstos son leves, como son fiebre, dolor de cabeza, agrandamiento de ganglios linfáticos, palidez, dolores musculares, dificultad para respirar, hinchazón y dolor abdominal o torácico (Quiroz, 1990). Durante la fase crónica, los parásitos permanecen ocultos principalmente en el músculo cardiaco y digestivo provocando en un 30 % de los pacientes trastornos cardiacos y en un 10 % alteraciones digestivas (típicamente, agrandamiento del esófago o del colon), neurológicas o mixtas. Estas alteraciones causadas por la infección crónica pueden causar muerte súbita o insuficiencia cardiaca por la destrucción progresiva del músculo cardiaco (Quiroz, 1990*).*

La enfermedad de Chagas puede tratarse con benznidazol o nifurtimox los cuales poseen una actividad importante ante el parásito. Ambos medicamentos son eficaces casi al 100 % para curar la enfermedad si se administran al comienzo de la infección en la etapa aguda, sin embargo su eficacia disminuye a medida que transcurre más tiempo desde el inicio de la infección. Por lo cual nuestro objetivo fue determinar la actividad de extractos metanólicos de 5 plantas medicinales usadas en el estado de Nuevo León, México sobre la cepa Brenner de formas epimastigotas de *T. cruzi*.

METODOLOGÍA

Se colectaron 5 plantas de uso medicinal regional: *Lippia graveolens* (Orégano), *Marrubium vulgare* (Marrubio), *Ruta chalepensis* (Ruda), *Persea americana* (aguacate) y *Schinus molle* (Pirul). Se utilizó la parte aérea de las plantas, se preparó su etiqueta y su folio para el herbario, se trasladó a la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas.

Preparación del material vegetal para la extracción: Se procedió a secar las plantas con calor producido por focos de halógeno de 90 watts, tratando de obtener una temperatura a 30°C, se realizó el molido de las partes aéreas de la planta, tallos y hojas, con ayuda de un molino manual. El material vegetal molido fue depositado en un cartucho de celulosa (Cartucho Whatman 33 X 80 mm), el cual fue sellado con un tapón de fibra de vidrio para la extracción en metanol-con Soxhlet, depositando de 50 a 60 gramos de planta por cartucho, el solvente de extracción fue de 600 mL de metanol en 40 horas continuas (Quintanilla-Licea *et al.,* 2012).

Controles: El compuesto de ensayo Nifurtimox (SIGMA) comprimidos (100 mg) de Bayer se pulverizó y se disolvió en solución salina hasta obtener una solución de (2 mg/mL). Medio LIT sin parásitos y/o parásitos en fase logarítmica (2 x10^6/mL) (Muelas-Serrano *et al*., 2000).

Ensayo *in vitro* de la actividad de la plantas anti-*T. cruzi*: Los extractos fueron suspendidos en DMSO (dimetilsulfóxido) de la siguiente manera: 15 µg de extracto fueron suspendidos en 200 µL de DMSO al 1 % de esta solución. Posteriormente se realizaron concentraciones de 150 µg/mL hasta llegar a la dilución de 4.68 µg/mL.

Ensayo colorimétrico para evaluar extracto de plantas medicinales en la viabilidad de *T. cruzi*: En la microplaca se depositaron 100 µL de parásitos en fase logarítmica (1x10⁶/mL), luego se añadieron 10 µL de extracto de planta o de la droga a analizar, se incubaron a 26°C durante 5 días. Para evaluar la viabilidad de las células, se añadieron 20 µL del Bromuro de 3-(4,5-dimetiltiazol-2-ilo)-2,5-difeniltetrazol (MTT) (5mg/mL), se incubaron a 26°C durante 4 horas. Finalmente se añadió isopropanol-HCl para detener la reacción, el formazan fue medido a 570 nm (Muelas-Serrano *et al.,* 2002). El efecto inhibitorio sobre los parásitos fue estimado por el método colorímetro MTT(Muelas-Serrano *et al*., 2000; Machado *et al*., 2010). La actividad tripanomicida fue expresada como el porcentaje de *T cruzi* de formas epimastigotas (± SD) que fueron lisadas. Las plantas se clasificaron como altamente citotóxicas, medianamente y levemente citotóxicas para las formas epimastigotas de *T cruzi* (Pizzolatti *et al*., 2002).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad tripanocida fue evaluada con extractos metanólicos de 5 especies de plantas colectadas en el estado de Nuevo León, las cuales son: *Lippia graveolens* (Orégano), *Marrubium vulgare* (Marrubio), *Ruta chalepensis* (Ruda), *Persea americana* (aguacate) y *Schinus molle* (Pirul). Estas plantas se utilizaron debido al reporte etnobotánico que previamente se ha descrito en la literatura.

Controles: El control positivo Nifurtimox mostró una inhibición de la forma epimastigota de los parásitos de 83% a una concentración de 10 µg/ml. El control negativo fue el medio LIT con DMSO al 1% con parásitos, mostró 100% de viabilidad (Muelas-Serrano *et al*., 2000).

Los resultados del presente estudio demostraron que la composición química de *S. molle* y *M. vulgare* podrían jugar un papel importante para el control de la enfermedad de Chagas, debido a que presentaron propiedades tripanocidas, confirmando así que el uso de plantas como medicina alternativa para el cuidado de la salud humana, sería una buena alternativa para sustituir los fármacos tradicionales.

Estos extractos metanólicos se pueden considerar útiles en el tratamiento de la tripanosomiasis, debido a que presentaron actividad tripanocida, *S. molle* tuvo un CI_{50} de 16.31 µg/ml y *M. vulgare* de 22.66 µg/ml, alcanzando altos porcentajes de inhibición cerca del 90% como se demuestran en la tabla 1. Algunos extractos tuvieron una actividad moderada (70%) contra la forma epimastigote de *T. cruzi*, estos fueron *P. americana* y *R. chalepensis*, sin embargo el extracto metanólico de *L. graveolens* no tuvo actividad contra la forma epimastigote (30%).

Estudios previos han demostrado que *S. molle* presentó una actividad inhibitoria moderada en contra de *Giardia lambia* con valores CI_{50} de 154.7 µg/ml (Calzada *et al*., 2006). También los extractos de las hojas y del fruto de *S. molle* se mostraron como repelentes y propiedades como insecticida en contra de ninfas y huevos de *Triatoma infestans*, vector de la enfermedad de Chagas (Ferrero *et al*., 2006).

Tabla 1. *Actividad tripanocida in vitro de extractos metanólicos de las plantas medicinales seleccionadas*.

Especie botánica	**Parte usada**	**Crecimiento inhibitorio ±DS 150 µg/ml**	**CI_{50} (µg/ml) (95% intervalos de confianza)**
Lippia graveolens	**H**	**33.01±0.31**	**>150**
Marrubium vulgare	**PA**	**98.99±0.13**	**22.66 (17.72-27.06)**
Persea americana	**H**	**61.32±0.45**	**65.51 (26.43-294.50)**
Schinus molle	**PA**	**100±0.0**	**16.31 (12.98-20.35)**
Ruta chalepensis	**H**	**75.85±0.28**	**72.30 (52.38-96.81)**

H = Hoja; PA= Parte aérea

P. americana y *R. chalepensis* mostraron inhibición del crecimiento a una concentración de 67.18 and 70.68 µg/ml (CI_{50}) respectivamente. En otro estudio similar *P. americana* también mostró una inhibición moderada con *T. cruzi* todos los derivados de 1, 2, 4- trihydroxyheptadecane (CI_{50} = 140µg/ml) y 1, 2, 4-trihydroxynonadecane (CI_{50} = 127µm/ml) obtenidos a partir de semillas de *P. americana* mostraron la misma actividad contra epimastigotes y tripomastigotes (Abe *et al*., 2005). El olor de *R. chalepensis* influyó en el ciclo de vida de *Rhodnius prolixus* vector de la enfermedad de Chagas exponiendo a *R. prolixus* al olor de *R. chalepensis* lo que provoco un retraso en la aparición de la muda de un 98.2% (Abramson *et al*., 2007).

Sin embargo, *L. graveolens* se mostró inactiva contra los epimastigotes de *T. cruzi*. Este extracto ha sido reportado con actividad antigiardial *in vitro* ya que los aceites esenciales de *L. graveolens* desde la primera hora de incubación fueron capaces de matar casi el 50% de la población de parásitos de *G. lamblia* en cambio con los epimastigotes de *T. cruzi* el extracto *L. graveolens* solo tuvo un 33.01% de inhibición lo que muestra que *L. graveolens* es mejor antigiardial que tripanocidal por eso durante el experimento tuvo baja actividad (Machado *et al*., 2010).

Por lo tanto es importante resaltar el uso de productos naturales para el control de la enfermedad de Chagas, debido a que *T. cruzi* tiene una muy baja sensibilidad a los agentes quimioterapeúticos en la fase crónica de la enfermedad, como nitronidazol o derivados nitrofuranílicos (benznidazol, nifurtimox) y frecuentemente, estos fármacos tienen efectos secundarios tóxicos en las dosis utilizadas para el tratamiento de la tripanosomiasis.

CONCLUSIONES

En la búsqueda de nuevos fármacos para tratamientos alternativos a la enfermedad de Chagas, los productos naturales han demostrado poseer importante actividad contra parásitos hemoflagelados. Los investigadores han analizado nuevas alternativas para el tratamiento de la enfermedad y han demostrado efectos tripanocidas de diversos extractos vegetales, más efectivas, menos tóxicas y de menor costo (Rojas *et al*.. 2010). Por lo tanto el presente estudio demuestra como conclusión, que los extractos metanólicos de *S. molle* y *M. vulgare,* obtenidos de la parte aérea de la planta, contra las formas epimatigotas de *T cruzi* se pueden recomendar como un buen tratamiento alternativo contra la enfermedad de Chagas, abriendo una perspectiva para realizar estudios posteriores.

REFERENCIAS

Abe F., Nagafuji, S., Okawa, M., Kinjo, J., Akahane, H., Ogura, T., Martinez-Alfaro, M. A., Reyes-Chilpa, R. (2005). Trypanocidal constituents in plants. 5. Evaluation of some Mexican plants their trypanocidal activity and active constituents in the seeds of *Persea americana. Biol. Pharm. Bull*. 28: 1314–1317.

Abramson C. I., Aldana E., Sulbara E. (2007). Exposure to citral, Cinnamon and Ruda Disrupts the Life Cycle of Vector of Chagas Disease. *American. J. Environ. Sci*, 3: 7–8.

Dujardin J. P., Schofield J. C. (2004). Triatominae: systematics, morphology, and population biology. In: Maudlin, I., Holmes, P.H., Miles, M.A. (Eds.), The Trypanosomiases. CAB International, Wallingford, UK, p. 181–201.

Ferrero A. A., Werdin-González J. O., Sánchez-Chopa C. (2006). Biological activity of *Schinus molle* on *Triatoma infestans*. *Fitoterapia*, 77: 381–383.

Lennox H. A., Karcz D. A., Tales H., El Masri M. (2007). Chagas Disease: clinical overview and implications for nursing. *Medsurg Nurs*, 16: 229–35.

Mas-Coma S., Bargues M. D. (2009). Populations, hybrids and the systematic concepts of species and subspecies in Chagas disease triatomine vectors inferred from nuclear ribosomal and mitochondrial DNA. *Acta Trop,* 110: 112–136.

Machado M., Santoro, G., Sousa M. C., Salgueiro L., Cavaleiro C. (2010). Activity of essential oils on the growth of *Leishmania infantum* promastigotes. *Flavour Fragr J*, 25: 156–160.

Muelas-Serrano S., Nogal-Ruiz J., Gómez-Barrio A. (2000). Setting of a colorimetric method to determine the viability of *Trypanosoma cruzi* epimastigotes. *Parasitol Res,* 86: 999–1002.

PAHO (Pan American Health Organization). (2013). Infographic: Chagas in the Americas. Factsheet-chagas-eng-2013.

http://www.paho.org/hq/index.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=19667&Itemid=

Pizzolatti M. G., Koga, A. H., Grisard, E. C., Steindel M. (2002). Trypanocidal activity of extracts from Brazilian Atlantic rain forest plant species. *Phytomedicine,* 9: 422–-426.

Quintanilla-Licea R., Morado-Castillo R., Gomez-Flores R., Laatsch H., Verde-Star M. J., Hernández-Martínez H., Tamez-Guerra P., Tamez-Guerra R., Cristina Rodríguez-Padilla C. (2012). Bioassay-guided isolation and identification of cytotoxic compounds from *Gymnosperma glutinosum* Leaves. *Molecules,* 17: 11229–11241.

Quiroz Romero H. (1990). Parasitología. Primera edición, 4ª reimpresión. Ed. LIMUSA S.A. De C.V. España. p. 76–80.

Rojas, J., Solís, H., Palacios, O., 2010. Evaluación in vitro de la actividad anti Try-panosoma cruzi de aceites esenciales de diez plantas medicinales. Anal. Facult. Med., 71, 161–165

Schofield C. J., Diotaiuti L., Dujadin J. P. (1999). The process of domestication in Triatominae. *Mem. Inst. Oswaldo Cruz*, 94: 375–378.

Epidemiological study of enteric infections in children by comparing different countries

Benítez Márquez Elia[1], Gurian Patrick L.[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Drexel University, 3141 Chestnut St, Philadelphia, U.S.A. PA 19104.

ebmarkz@yahoo.com

Fecha de aceptación: 29 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Correlaciones entre muertes por diarrea en niños y parámetros tanto socioeconómicos como ambientales, son estudiadas aquí para 10 países, mostrando asociaciones entre casos y población, lluvia y producto interno bruto (PIB). Las variables correlacionadas incluyen: casos de muerte, población (total y densidad), área (tierra y agua), temperatura promedio, lluvia, productividad, desigualdad de ingreso (índice Gini), indicador de alta tecnología (tecnología de desarrollo de armas nucleares). Cuando se divide en 2 grupos la base de datos: países desarrollados y en desarrollo, algunas asociaciones crecen para los países en desarrollo (R más grandes, p-values <0.05). Las correlaciones encontradas aquí apoyan que el exceso de lluvias y los asentamientos atestados contribuyen a la transmisión de las infecciones; dando a entender que la densidad de población impone un límite práctico en el control de las infecciones entéricas en los países en desarrollo.

Palabras clave: diarrea, niños, países en desarrollo, infecciones entéricas.

ABSTRACT

Correlates among diarrhea-deaths in children, and social and environmental parameters, are studied here for 10 countries, showing significant associations among cases and population, rainfall, and gross domestic product (GDP). The variables correlated include: cases, population (total and density), area (land and water), average temperature, rainfall, productivity (GDP), income inequality (Gini index), and hi-technology indicator (by nuclear weapons technology). When the dataset is split in two sets: developed and developing countries, some of the associations for developing countries grow up (larger R, p-values < 0.05). Correlations found here support that excessive rainfall and crowded settlements contribute to the transmission of infections; hinting that population density imposes a practical boundary in controlling enteric infections in developing countries.

Key words: diarrhea, children, developing countries, enteric infections.

INTRODUCTION

The World Health Organization WHO, estimated that 35% of deaths in children are associated with malnutrition (WHO UNICEF 2013), being pneumonia and diarrhea the two leading killers. The enteric infections overt diarrhea and are estimated to cause 760,000 deaths in children of developing countries where about 1.1 billion people have no safe drinking water and 2.6 billion lack of pit latrines (Petri *et al.,* 2008, Viau *et al.,* 2011). Advances in fighting diarrhea, include the use of glucose electrolyte ORT, vaccination when possible, and application of antibiotics and antiviral drugs, these have greatly diminished the amount of deaths, from 4.6 million per year in 1980's, to 0.76 million in 2013; however the morbidity of enteric infections has not decreased, adding up to 1.7 billion cases worldwide, potentially impairing the hosts for life, and shortening their life expectancy (Petri *et al.*, 2008, WHO 2013b).

The transmission and spreading of enteric infections are strongly associated to hygiene when preparing and eating food, and to keeping separate the human and domestic animal excretions. Here we observe variables as indirect indicators of inadequate domestic hygiene, such as population density as indicator of crowded towns, and probably not clean, GDP as measurement of wealth/productivity per capita, indirectly indicating existence of sewage, latrines or WC in houses, and adequate disposal of biologic trash, Gini as indicator of income inequity or poverty, number of nuclear weapons as indirectly signaling hi-technology and infrastructure available in the country. Temperature, rainfall and water area (km of total area), may be good indicators of pathogens survival and spreading by being carried in streams to surface or to groundwater, and far away locations. However all these are indirect indicators, careful interpretation is needed to better understand spreading of infections.

This study looks for the possibility of find interesting “external” factors to the spreading and transmission of enteric infections, here are neither considered host's nor germ’s parameters.

METHODS

This is a statistical analyzes of correlates among number of diarrhea-deaths in children (or cases), and social and environmental parameters: population (total and per square kilometer), productivity (GDP per capita), wealth inequity % (Gini index), rain precipitation per year (mm/year), annual average temperature (Celsius), and total water area (km^2) in different countries. The inclusion of nuclear weapons here, serves because the technology to develop the nuclear weapons and the infrastructure needed in that, tell that the country have those human, software and hardware resources. By the end of this manuscript, May 2015, the data collected was analyzed and reported, however notice this is a continued effort.

DATA BASE: Petri *et al.*, (2008) reported that China and Pakistan had about 120,000 deaths caused by diarrhea in children under 5 yo. in the year 2000, India had more than 450,000 deaths, Mexico had 12,500 deaths, Myanmar 35,000 deaths. The USA Center of Disease Control and Prevention CDC, reported 400 deaths due to diarrhea for 1992, dropping to about 50 by 2012 (CDC 1992; CDC 2012), The population, population density, GNP and Gini indexes, rain fall, temperatures averages, and nuclear capabilities were acquired from Wikipedia.org* by searching for: “Climate of *country”* and “*Country*”. Notice that for Myanmar (previously Burma) was not found the Gini index, and the rainfall amounts were neither found for Colombia nor Cameroon with the precision required by the end of this report. (*Note that Wikipedia collects information from accredited international databases such as: International Monetary Fund, Britannica Encyclopedia, CIA, United Nations, etc.)

Statistical analyses and graphs by SPSS 16.0 (2007).

RESULTS AND DISCUSSION

The number of death cases is significantly associated with the population, total (R=.742, p-value=.014, N=10) and density (R=.801, p=value=.005), and with rain fall per year (R=0.77, p-value=.024, N=8). The cases per million inhabitants per square kilometer, are significantly correlated with GDP, Gini indexes, and rain (R=-.636, p-value=.048, N=10; R=- 0.635, p-val=.066 N=9; R=.669, p-val=.07) and cases per population density are associated with GDP, rain (R=-.62, p-v=.057, N=10, and R=.794, p-v=.019, N=8), some associations shown in Figures 1 and 2. If the dataset is split in developed and developing countries, cases per million habitants is strongly associated with GDP index (R= -0.922, p-value=.001, N=8) as graphically shown by Scatter plot in figure 2. Some complicated variables may help to understand infections, but need for more analyses on them should be done, for example GDP*Gini vs. cases/pop (R= - .811, p-value < 0.027, N=7). The factorization of GDP by Gini index magnified, as expected, the correlations, highlighting that income inequality is associated with infective diseases.

The larger countries in respect to inhabitants are China (1.3 billion people) and India (1.2), but China extends in almost three times the area of India, resulting in 0.38 times the India's population density, explaining partially, why are fewer cases in China and more than expected in the UK.

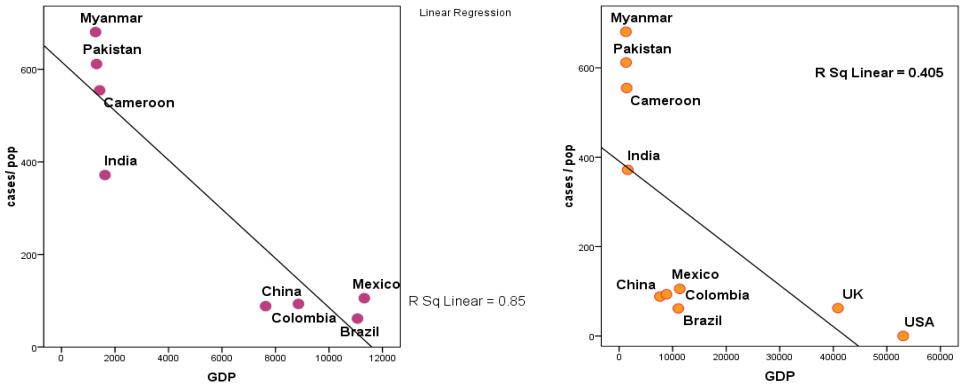


Figure 1. *Association between child death cases per million of population, and GDP. Left Scatter plot for 3rd world countries (R= - 0.922 p-value=0.001, N=8), right plot includes USA and UK which decreases the correlation and its significance (R= - 0.636, p-value=0.048, N=10)*

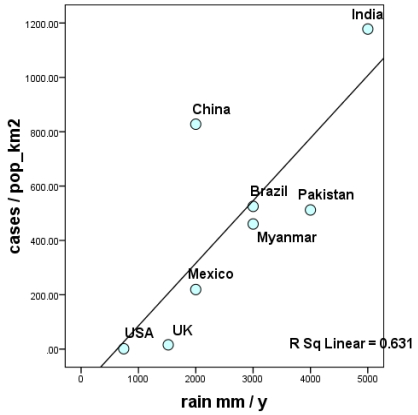


Figure 2. *Association between child death cases per population density and total rain fall per year in millimeters (averages),*R=.794, p-value=0.019, N=8. *The Southern Asia Monsoon affects to India, Pakistan and Myanmar (of the studied here). (rain data only for 8 countries).*

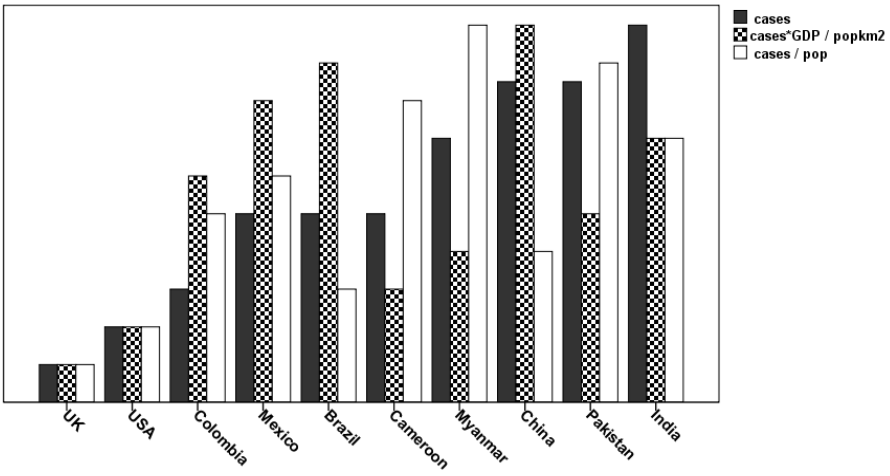


Figure 3. *Comparison of ranks: cases of death in children (black), deaths per population (clear), and deaths per population density times GDP (chess pattern), which also can be interpreted as some kind of cost in $US dollar of diarrhea-deaths in children. India change place comparing cases vs. cases* GDP/popkm2 (cases*GDP/pop/km^2), and cases vs. cases/population.*

To consider the productivity in the analysis, we test if GDP (productivity) is linked to deaths of children by enteric infections. When the number of child deaths are divided by population-density, and multiplied by GDP, the pattern changes. Figure 1 shows some differences between 1st and 3rd worlds. The Figure 2 shows rainfall associations (detailed rain data were found only for 8 countries by the end of this report), and Figure 3 add the wealth of every country as GDP. The three BRIC countries studied here (Brazil, India and China) show, as a group, the smallest average value of deaths in the 3rd world studied, however these individual countries of BRIC, have very high absolute number of cases. (By the time this report was produced, could not find enough precise data for Russia). Considering population and GDP, India ranks as more advanced country than it ranks for cases, moving from the country with more cases, to ahead of Mexico, Brazil, and China; and in other hand Mexico falls among the worst cases*GDP/pop/km2, despite

of wealth, see Figure 3. Therefore the wealth appears not such an important factor, in Mexico, for helping to prevent child death by diarrhea.

CONCLUSIONS

The most important associations among the social and environmental variables studied here, with cases of deaths in children caused by enteric pathogens, suggest that population density and rain are factors helping infections to constantly spread throughout the population, despite of GDP, Gini or Hi-Tech (nuclear) capabilities. Most of the enteric pathogens have smaller decay times in water than in dry environments; notice that India, Pakistan and Myanmar are subjected to the extreme South-Asia Monsoon phenomenon, and then they are the most affected by humidity in summer when the highest temperatures run by the countries.

The product of death cases times GDP divided by population (or population density too), may give a useful variable for studying developing countries, as shown in Figure 3. For example the fact that in Mexico die between 5,000 and 20,000 children per year (WHO 2013), when Mexican GDP per capita is high among developing countries, tells that wealth, or medium technological product (GDP), is not an important factor, in Mexico, to controlling children deaths due to diarrhea.

Correlations found here support that excessive rainfall and crowded settlements contribute to the transmission of infections; hinting that population density imposes a practical boundary in controlling enteric infections in developing countries.

REFERENCES

Huilan, Sima, Lu Guang Zhen, M M Mathan, M M Mathew, J Olarte, R Espejo, Khin Maung, M A Ghafoor, M A Khan, Z Sami and R G Sutton. (1991). Etiology of acute diarrhoea among children in developing countries: a multicentre study in five countries. Bulletin of the WHO, 69: 549-555

Kosek Margaret, Caryn Bern, & Richard L Guerrant (2003) The global burden of diarrhoeal disease, as estimated from studies published between 1992 and 2000, Bulletin of the WHO 2003; 81: 197-204

Petri W A, Miller M, Binder H J, Levine M M, Dillingham R and Guerrant R L, (2008) Enteric infections, diarrhea, and their impact on function and development, J. Clin. Invest., 118: 1277-1970

US CDC (1992) enteric infections deaths, consulted March 2015
http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/00018677.htm

US CDC (2012) enteric infections deaths, consulted March 2015.
http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/mm6215a2.htm?s_cid=mm6215a2_w#tab1

Viau E., K. Bibby, T. Paez-Rubio, J. Peccia. (2011). Toward a consensus view on
the infectious risks associated with land application of sewage sludge. Environ. Sci. Technol.
45: 5459–5469. doi:10.1021/es200566f.

WHO (2009). Child mortality causes, http://www.who.int/gho/child_health/mortality/en/

WHO_UNICEF_2013. Ending preventable child deaths from Pneumonia and Diarrhoea by 2025.
GAPPD. Executive Summary WHO/FWC/MCA/13/01.
http://www.who.int/maternal_child_adolescent/documents/global_action_plan_pneumonia_diarrhoea/en/

WHO (2013b) consulted March 2015: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs330/en/

Testing parameters used in risk quantification of enteric infections

Benítez Márquez Elia[1], Gurian Patrick L.[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Drexel University, 3141 Chestnut St, Philadelphia, U.S.A. PA 19104.

ebmarkz@yahoo.com

Fecha de aceptación: 01 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las infecciones entéricas implican una inmensa carga incluyendo incapacidad, desarrollo deficiente y muerte del huésped. La Organización Mundial de la Salud en 2013 estimo 760,000 muertes en niños menores de 5 años principalmente en el 3er mundo. La evaluación de riesgo de infección permite predicciones que informan a la política ambiental, investigación y aplicación de recursos para prevenir y atacar infecciones. Aquí se trata de evaluar o probar el grado de dependencia de parámetros en las funciones de evaluación de riesgo de infección, mediante la asociación estadística. Los parámetros y variables observados fueron: la concentración en biosólidos, decaimiento en el ambiente, respuesta a dosis, expresión, y dimensión o tamaño del patógeno. Se encontraron correlaciones estadísticamente significativas entre casos de hospitalizaciones y concentración de gérmenes en biosólidos Clase B y en excreciones. Estos hallazgos sirven de prueba de validación tanto de las ecuaciones como de los parámetros de los modelos de cálculo de riesgo de infección. No se encontraron asociaciones contradictorias.

Palabras clave: infecciones entéricas, diarrea niños, parámetros patogénicos.

ABSTRACT

The global burden meant by enteric infections includes incapacities, poorly developed children, ill nutrient absorption, and death of the host; indeed in the year 2013 the World Health Organization reported 760,000 deaths per year in children fewer than 5 years old, mainly in developing countries. The risk quantification of infections informs environmental policy, and research to prevent and to control diseases. This work intends to introduce a simple test for the parameters effect in the risk quantification models, by analyzing the associations between hospitalized cases and: germs concentration in biosolids, decay, dose-response, shedding, and diameter or length of the pathogen. The strong associations found here between hospitalized cases and concentration of germs, in biosolids Class B and concentration in shed masses, between decay rate and dose response parameters, and between decay rate and biosolids concentration, serve as validation test of models and parameters of risk of enteric infection calculations. Interesting to notice that association between cases and concentration of germs in shedding is higher than concentration in biosolids. Here were found not contradictory associations.

Key words: children diarrhea, enteric infections, pathogenic parameters.

INTRODUCTION

The burden of enteric infections mean about 2.2 million deaths globally and 760,000 diarrhea-deaths in children less than 5 years old. The World Health Organization (WHO), found rotavirus as the highest cause of diarrhea in children in 2009 (WHO, 2009), for which the use of a rotavirus vaccine will prevent severe diarrhea and dehydration among children, helping to reduce the number of deaths, however the incidence of enteric infections keeps almost as large as before (Petri *et al*., 2008, WHO, 2013). The common sources of infection are: contaminated food or water, and passing of shed germs (human, livestock). This work examined associations among hospitalized cases due to enteric infections and some parameters and variables included in the models of risk of infection. Developing countries are more strongly affected by infections of all kinds, in these countries about 1.1 billion people have no safe drinking water and 2.6 billion lack of appropriate disposal of excretions (pit latrines) (Petri *et al*., 2008, Viau *et al*., 2011,WHO 2013)

In this work, we try to learn from the associations between cases actually hospitalized by enteric infection by each pathogen revised, and convenient variables. The pathogens observed here were: *E.coli* 0157*, Shigella, Campylobacter, Salmonella no typhi*, and Norovirus; the parameters and variables: decay rate, dose response, initial concentration in Class B biosolids, concentration in excretion of livestock animals, and size of the germs.

METHODS

The calculation of bivariate correlation coefficients between hospitalized cases, and selected parameter or variable, is supposed to evaluate their associations and therefore their goodness in calculating risk of infection, if the dependences between risk and parameter are modeled by monotonically changing functions. When an independent variable grows in a monotonically growing function, the dependent variable will necessarily grow, therefore if let's say the parameter "k" grows it is expected that the risk of infection will grow as well.

The risk calculations are based upon known functions, here considered the exponential dose-response function which is a monotonically growing function of both: ingested dose variable, and of dose-response parameter "k", this function is increasing in proportion to concentrations of pathogens (biosolids and shedding). In other hand the risk is decreasing with the decay rate in the environment. The dependence of risk with size is more indirect. The dependence with size is not calculated by one equation and is not monotonically changing since size plays a role in the germ transport and fate in the environment as well as in the hosts, here we only will look for the statistical associations of size with final risk calculation, to learn from there.

Summarizing the dependence expected, perhaps coincidental to associations with risk of infection are:

1. Response parameter: monotonically growing relationship with risk implies "+" coefficient sign.
2. Decay rate in environment: monotonically decreasing relationship: "-" sign.
3. Concentration of pathogen in biosolids: growing, "+"
4. Concentration in shedding mass: growing, "+"
5. Radius, diameter or length of pathogen: not a single behavior, both: "+" or "-"

The variables correlated were: hospitalized cases (counts) by infection per each pathogen, maximum shedding in log units (amount of pathogens per gram e.g. Plaque Forming Units PFU/g), time lasting shedding (months) multiplied by mean shedding pathogens (PFU*months/g), concentration in biosolids Class B (colony forming units CFU/g, Plaque Forming Units PFU/g, oocyst/g, etc.), decay in the

environment, germs radius (cm) and response parameter “k”. The pathogens studied were: *E.coli* 0157, *Cryptosporidium sp, Shigella, Campylobacter, Salmonella no typhi,* and Norovirus.

The Centers of Disease Control and Prevention (CDC, 2013) published the annual incidence, hospitalization, and death of cases of infection per pathogen. The response and decay rate were searched in the literature as well as shedding rates, times and concentrations both in human and livestock and wild animal, however we could not find enough data for human shedding of enteric pathogens by the end of this project, therefore included shedding rates from cattle and livestock animals.

The statistical analyses and graphs were made with SPSS, 2007, v 16.0.

RESULTS AND DISCUSSION

The correlation significant at the 0.01 and 0.05 level (2-tailed) were found between: hospitalizations (cases) and concentration in biosolids (Pearson’s R=1, $p<0.001$ N=6), cases and shedding (maximum counts shed in log units) R=0.90, $p<.05$, N=5, concentration in biosolids with decay (R= - 0.928, $p<1$, N=6) and with response parameter (R=1, $p<0$, N=6), and between biosolids concentration and response (R=1, $p<0.001$, N=6) see Table 1, listing Spearman’s non parametric correlation coefficients.

The Pearson’s correlation is significant for hospital and biosolids concentration (R= 1, $p<0.0001$, n=6), but not significant for hospital and shedding. Inversely the correlation between hospital and shedding is significant in Spearman’s coefficient calculation. The reminded significant correlations were significant in both algorithms Pearson’s and Spearman’s. Since Spearman’s are not parametric correlations, are not assumed Gaussian distribution of populations. Here present only the Spearman’s because these do not assume Gaussian distribution of populations.

The size of the germs is negatively and significantly correlated to shedding mass (maximum shedding mass: Pearson’s R=-1, n=2) and negatively but weakly associated to cases, and decay, but there are only three data points, therefore there is no power to conclude.

***Table 1**. Spearman's correlation coefficients indicating that maximum shedding rates are strongly associated with hospitalized cases*

		hospital	shed x time	Max shedd	Conc Biosol	Decay Mean	radius	response Mean
hospital	Coeff	1.000	.600	.900*	.464	-.486	-.866	.464
	Sig.	.	.208	.037	.354	.329	.333	.354
	N	6	6	5	6	6	3	6
shedxTim	Coeff	.600	1.000	.800	-.058	.143	-.866	-.058
	Sig.	.208	.	.104	.913	0.79	.333	.913
	N	6	6	5	6	6	3	6
Maxshedlog zNh	Coeff	.900*	.800	1.000	.359	-.400	-1.00	.359
	Sig.	.037	.104	.	.553	.505	.	.553
	N	5	5	5	5	5	2	5
Conc_sep	Coeff	.464	-.058	.359	1.000	-.928**	.000	1.000**
	Sig.	.354	.913	.553	.	.008	1.000	.
	N	6	6	5	6	6	3	6
decaymeanJT	Coeff	-.486	.143	-.400	-.928**	1.000	-.866	-.928**
	Sig.	.329	.787	.505	.008	.	.333	.008
	N	6	6	5	6	6	3	6
radius	Coeff	-.866	-.866	-1.000**	.000	-.866	1.000	.000
	Sig.	.333	.333	.	1.000	.333	.	1.000
	N	3	3	2	3	3	3	3
respMean	Coeff	.464	-.058	.359	1.000**	-.9276**	.000	1.000
	Sig.	.354	.913	.553	.	.008	1.000	.
	N	6	6	5	6	6	3	6

*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

CONCLUSIONS

The strong associations between hospitalized cases and concentration of germs, in biosolids Class B and concentration in shed masses, are as expected, supporting the functional proportionality between risk of infection and concentration (ingested). The shedding data used is for livestock animals, which miss the human-host self-infection factor, as well as transmission to household companions.

The high significance in the negative associations between decay and response parameters existed in both, Pearson's and Spearman's algorithms, as theoretically expected.

Therefore from these associations the functional relationship of decay rate, dose response, and dose concentration, in the mathematical models for risk calculations are validated. The validation serves for the parameters used as well as for the equations constituting the models of risk of enteric infection. In addition, the shedding of germs in cattle and livestock seem strongly associated to risk of enteric infections.

REFERENCES

CDC, Centers for Disease Control and Prevention (2013). Incidence and trends of infection with pathogens transmitted commonly through food-Foodborne diseases active surveillance Network, 10 US sites, 1996- 2012. April 19 2013/ 62(15);283-287. Morbidity and Mortality weekly report (MMWR) TABLE 1. Number of cases of bacterial and parasitic infection, hospitalizations, and deaths, by pathogen — Foodborne Diseases Active Surveillance Network, United States, 2012. Accessed March 2015.

http://www.cdc.gov/mmwr/preview/mmwrhtml/mm6215a2.htm?s_cid=mm6215a2_w#tab1

Petri W. A., Miller M., Binder H. J., Levine M. M., Dillingham R., Guerrant R. L. (2008). Enteric infections, diarrhea, and their impact on function and development. *J. Clin. Invest*. 118:1277-1970.

Viau E., K., Bibby T., Paez-Rubio, and J. Peccia (2011). Toward a consensus view on the infectious risks associated with land application of sewage sludge. *Environ. Sci. Technol.* 45:5459–5469. doi:10.1021/es200566f.

World Health Organization. "Ending preventable child deaths from Pneumonia and Diarrhoea by 2025. GAPPD. Executive Summary WHO/FWC/MCA/13/01" 2013. http://www.who.int/maternal_child_adolescent/documents/global_action_plan_pneumonia_diarrhoea/en/

World Health Organization. Diarrhea Diseases Fact sheet No. 330, April 2013, Accessed March 2015. http://www.who.int//mediacentre/factsheets/fs330/en/

Estudio y aplicación de la microalga *Neochloris oleoabundans* para producir biodiésel

Cruz Colín María del Rocío[1], Cruz Miguel Doralin, Contreras Larios José Luis[2], Castañeda Briones María Teresa[1], Ávila Jiménez Miguel[1], Chávez Martínez Margarita

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Energía.
Avenida San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F., CP 02200.

ccmr@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En este trabajo se estudió el proceso biológico para obtener biodiésel utilizando un cultivo de la microalga *Neochloris oleoabundans*, por su capacidad de sintetizar un alto contenido de lípidos. Se seleccionó un diseño de fotobiorreactor de tipo placa plana para garantizar una mayor área de iluminación y se utilizaron 2 para la experimentación. Las variables experimentales fueron aireación, luminosidad, fotoperiodo, temperatura y pH. La biomasa fue obtenida a condiciones fijas de temperatura de 26 °C, pH de 6.6 y un ciclo de luz-oscuridad de 16:8 horas, durante 15 días. La producción de lípidos totales se determinó con la técnica de Feng, 2011. Para la obtención de biodiésel se realizó una reacción química de transesterificación utilizando como catalizador ácido clorhídrico metanólico (1 N) y como solvente hexano. La concentración de los lípidos extraídos en cada fotobiorreactor fue de 39 mg/L y 49 mg/L en el 1 y en el 2, respectivamente, mientras que la cantidad de biodiésel obtenido en cada biorreactor fue de 1 mL por cada 3 litros de cultivo.

Palabras clave: microalga, fotobiorreactores, transesterificación, biodiésel.

ABSTRACT

By virtue of this work, the biological process to obtain biodiesel was researched using crops of *Neochloris oleabundans* microalgae due to its ability to synthesize high concentrations of lipid. A flat-plate photobioreactor design was selected and used in two experiments whereby a larger illumination area was warranted. The variables during the experiment were aeration, luminosity, photoperiod, temperature and pH. Biomass was obtained at fixed conditions: 26 °C of temperature, pH of 6.6 and a 16:8-hour light-dark cycle, during fifteen days. The total lipid production from the microalgae was determined with the Feng technique, 2011. For the extraction of biodiesel, a transesterification reaction was made using methanolic hydrochloric acid (1 N) as catalyst and hexane as solvent. The concentration of the extracted lipid in each photobioreactor was 39 mg/L and 49 mg/L, respectively; while the amount of biodiesel obtained was 1 mL for every three liters of crop.

Key words: microalgae, photo bioreactor, transesterification reaction, biodiesel.

INTRODUCCIÓN

El cambio climático es un problema ambiental importante en la actualidad, debido a que ha provocado el aumento de la temperatura global a causa de los Gases de Efecto Invernadero (GEI), siendo el principal el Dióxido de Carbono (CO_2) (IPCC, 2007). En México se generan casi 500 millones de toneladas de GEI, de los cuales alrededor del 31% son emisiones de dióxido de carbono (CO_2) y las principales fuentes son de origen antropogénico (INEGI, 2009).

Por lo anterior, el uso de biocombustibles puede desempeñar un papel importante para evitar la dependencia excesiva de los combustibles fósiles y mejorar la sostenibilidad ambiental (Karampudi y Chowdhury, 2011). El término biocombustible se aplica a los combustibles líquidos o gaseosos para el sector del transporte que se producen predominantemente a partir de biomasa. Una variedad de biocombustibles pueden ser producidos a partir de recursos de biomasa incluyendo los combustibles líquidos como el bioetanol, metanol, biodiésel, diésel *Fischer-Tropsch* y combustibles gaseosos, como el hidrógeno y metano (Balat y Balat, 2010).

Entre los biocombustibles que actualmente se han desarrollado, destaca el biodiésel por tener las ventajas de ser una fuente de energía potencialmente renovable y biodegradable, que durante su combustión produce menos emisiones nocivas de sulfuros, hidrocarburos aromáticos y partículas de hollín (Balat y Balat, 2010). Asimismo, el biodiésel es un biocombustible líquido compuesto de alquil-ésteres de alcoholes de cadena corta como etanol y metanol, con ácidos grasos de cadena larga obtenidos a partir de biomasa renovable, tal como los aceites vegetales, grasas animales y aceites de microalgas (Fernández *et al*., 2012).

En cuanto a las microalgas, se sabe que son organismos fotosintéticos porque convierten al CO_2 en biomasa y oxígeno, utilizando la luz solar, por lo que son actores importantes dentro del Ciclo del Carbono (Chisti, 2008). A nivel global, contribuyen a mitigar el cambio climático, debido que el CO_2 es uno de los principales GEI (Fernández *et al*., 2012). Chisti, 2007, menciona que aproximadamente la mitad del peso de la biomasa de las microalgas es carbono, derivado típicamente del dióxido de carbono fijado, por lo tanto la producción de 100 toneladas de biomasa algal, consume aproximadamente 183 toneladas de dióxido de carbono. Por lo anterior, las microalgas representan una opción viable como materia prima para producir biodiésel, debido a la mayor productividad de biomasa y mayor velocidad de replicación con respecto a plantas cultivables. Además, su biomasa puede tener hasta el 80% de contenido de lípidos de peso seco, siendo este el más deseable para la producción de biodiésel.

Por otro lado, uno de los atractivos de las microalgas como materia prima para biocombustibles es que se pueden cultivar de manera efectiva en condiciones que requieren entrada de agua dulce mínima a diferencia de muchos cultivos de biocombustibles a base de plantas que utilizan las tierras de otro modo no productivo para plantar cultivos (Pittman, 2010).

La biotecnología moderna busca hacer un uso inteligente, respetuoso y sustentable de la biodiversidad, mediante el desarrollo de tecnología eficaz, limpia y competitiva para facilitar la solución de problemas importantes en sectores como la salud, el agropecuario, el industrial y del medio ambiente (Bolívar, 2004).

Este estudio sirvió para conocer las condiciones de cultivo a nivel laboratorio que necesita la cepa de la microalga *N. oleoabundans*, para producir lípidos de manera óptima, los cuales son transformados a biodiésel por el proceso de transesterificación (Cruz, 2015).

METODOLOGÍA

Diseño y construcción de los fotobiorreactores con iluminación

Se diseñaron y construyeron 2 fotobiorreactores de acrílico tipo placa plana, con capacidad de 3 litros cada uno. Como fuente de luz se utilizaron 3 lámparas fluorescentes de 13 W de tubo proporcionando 1,150 lm en un ciclo de luz oscuridad de 16:8 h. La alimentación de aire se llevó a cabo de manera continua con bombas para pecera de 2.5 watts con un flujo volumétrico de aire atmosférico de 3 L/min y presión de 0.02 MPa. El cultivo se mantuvo a 26 °C durante 15 días con un pH de 6.68.

Preparación del inóculo

Para la inoculación de los fotobiorreactores se utilizó un cultivo de *N. oleoabundans* desarrollado en el medio BBM cuya composición en g/L es: $NaNO_3$, 0.625; $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, 0.0625; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.1875; K_2PHO_4, 0.1875; NaCl, 0.4375 y H_3BO_3, 0.0625. El cultivo para los inóculos se desarrolló durante 12 días en condiciones estériles con un ciclo de luz-oscuridad de 16:8 h, a una temperatura de 26 °C agitando los matraces cada tercer día para su oxigenación y evitar el asentamiento del cultivo. El volumen de los inóculos fue de 600 mL, que representó el 20% V/V del volumen de cada biorreactor. En la figura 1, se observan los fotobiorreactores y los cultivos de inoculación.



Figura 1. *Fotobiorreactores y cultivos para su inoculación*

Desarrollo de la biomasa algal

Para el desarrollo de la biomasa algal se prepararon 2 fotobiorreactores conteniendo un volumen total de 3 litros cada uno, de los cuales 2,400 mL fueron de medio BBM y 600 mL fueron del inóculo. Los fotobiorreactores se mantuvieron dentro de una incubadora durante 15 días a 26 °C con aireación continua, en un ciclo de luz oscuridad 16:8 h. El sistema de cultivo, se observa en la figura 2.



Figura 2. *Fotobiorreactores para el desarrollo de la biomasa algal*

Determinación la concentración de la biomasa algal

Para realizar la curva de calibración a fin de determinar la concentración de la biomasa algal, se utilizaron las técnicas de obtención de peso seco y la de determinación de la absorbancia UV-Visible, para lo cual

hubo que preparar un cultivo de la microalga y desarrollarlo durante 16 días en las mismas condiciones que los fotobiorreactores. Una vez propagada la biomasa se realizaron cinco diluciones del cultivo, en matraces aforados de 50 mL, para posteriormente determinar su concentración en g/L por el método de peso seco. Para determinar la concentración por absorbancia de las 5 diluciones de biomasa, se utilizó un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer. Las lecturas se realizaron por cuadruplicado a 620 nm. Para calibrar el equipo se usó el medio BBM como blanco (Levine *et al*., 2011).

Determinación de la cinética de crecimiento de la microalga

Para determinar la curva de crecimiento de la microalga en el proceso, se tomaron muestras por duplicado de los dos biorreactores cada 3 días y se les midió la absorbancia en un espectrofotómetro UV-VIS Perkin Elmer; los valores obtenidos se buscaron en la correspondiente curva de calibración de crecimiento de *N. oleoabundans,* preparada para el caso, y así obtener la concentración en g/L de cada muestra.

Separación de la biomasa algal del medio de cultivo

La separación de la biomasa algal de cada biorreactor, se realizó de acuerdo a la técnica descrita por Shen *et al.,* 2012, utilizando cloruro férrico hexahidratado como floculante, preparado en una solución 438.1 µM para ser agregada a 100 mL de medio de desarrollo, ajustando el pH a un valor de 7.9 para una mejor aglomeración de los flóculos. Una vez obtenido el concentrado de biomasa, se centrifugó a 4,500 rpm por 15 minutos, retirándose el sobrenadante para eliminar el exceso de agua. Los pellets obtenidos se pusieron a secar a 100 °C durante 5 horas. Posteriormente, se raspó y molió la biomasa con una varilla de vidrio, dejándose secar una vez más, esta vez, a 65 °C durante 24 horas.

Extracción de los lípidos de la biomasa algal

Para la extracción de lípidos se utilizó la técnica de Feng *et al.,* 2011, para lo cual se pesaron 50 mg de la biomasa seca y molida obtenida previamente a partir de cada reactor, colocándose en dos tubos de vidrio. En la campana de extracción se les adicionaron 1.8 mL de agua destilada, 4 mL de metanol y 2 mL de cloroformo, homogeneizando perfectamente en un *vórtex* durante 30 segundos. La mezcla obtenida se centrifugó por 10 minutos a 4,500 rpm. De cada uno de los tubos se extrajo la base clorofórmica, la cual se pasó a tubos previamente puestos a peso constante. Ambos tubos se colocaron a 60 °C con la tapa ligeramente floja por 24 horas para la eliminación total del cloroformo. Posteriormente, se llevaron a peso constante en una estufa a 100 °C. Los lípidos totales se calcularon con la siguiente relación: *Lípidos totales = peso final - peso inicial*.

Reacción de transesterificación para la obtención del biodiésel

La obtención del biodiésel se realizó de acuerdo a lo descrito por Ortega *et al.,* 2004. A los lípidos extraídos se les adicionó 1 mL de una solución de HCl metanólico 1 N, homogeneizando en vórtex durante 30 segundos. Después se colocaron en un termobloque a 65 °C durante 1 h, manteniendo la tapa ligeramente floja. Al final, se adicionaron 200 µL de agua destilada para detener la reacción y de nuevo, se agitaron en *vórtex* hasta homogeneizar. Se añadió 1 mL de hexano a cada tubo y se dejaron reposar por 15 minutos, separando la fase superior (correspondiente al biodiesel) y desechando la capa inferior (la glicerina).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curva de calibración para la determinación de biomasa por diferencia de pesos

En la Tabla 1, se muestran los pesos de las membranas limpias y con biomasa.

Tabla 1. *Pesos de las membranas antes y después de la filtración, así como la biomasa obtenida.*

Numero de Membrana	Porcentaje de dilución (%)	Peso final Pf, (g)	Peso inicial Pi, (g)	Diferencia de pesos (g)
1	20	0.12290	0.12285	0.000050
2	40	0.12280	0.12255	0.000250
3	60	0.12295	0.12250	0.000450
4	80	0.12280	0.12235	0.000450
5	100	0.12470	0.12400	0.000700

Curva de calibración para la determinación de biomasa por absorbancia

Los porcentajes de las diluciones se realizaron por cuadriplicado, leyéndose la Absorbancia de cada una y obteniendo al final su promedio. Los resultados de estas determinaciones se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2***.*** *Mediciones de absorbancia de las 5 diluciones a 620 nm.*

Porcentaje de dilución (%)	Mediciones de Absorbancia				PROMEDIO
	A1	A2	A3	A4	
20%	0.039	0.034	0.037	0.034	0.036
40%	0.081	0.07	0.071	0.076	0.0745
60%	0.1082	0.1082	0.104	0.102	0.1056
80%	0.134	0.14	0.152	0.154	0.145
100%	0.192	0.176	0.174	0.176	0.1795

Para obtener la cantidad de biomasa, se realizaron los cálculos de acuerdo a la tabla 3. Los resultados se muestran en la tabla 4, en donde se relacionan la absorbancia con la concentración de la biomasa.

Tabla 3***.*** *Concentración de la Biomasa en g/L en relación con la Absorbancia.*

Numero de Membrana	Absorbancia promedio	Biomasa (g/L)
1	0.036	0.0050
2	0.0745	0.0250
3	0.1056	0.0450
4	0.145	0.0450
5	0.1795	0.070

Para la realización de la curva de calibración (figura 2), se utilizaron los datos de concentración en g/L *vs* Absorbancia, dicha curva se utilizó para determinar la concentración de biomasa final de los fotobiorreactores.

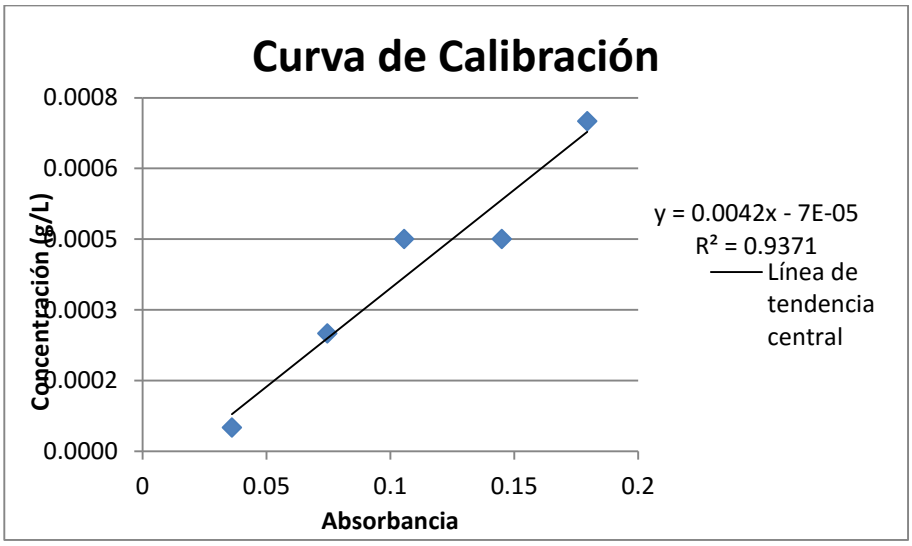


Figura 2. *Curva patrón de referencia para medir el desarrollo del cultivo de microalga Neochloris oleoabundans.*

Determinación de la cinética de crecimiento de la microalga

Las muestras tomadas a partir de los dos reactores fueron leídas en el espectrofotómetro UV-VIS. Para obtener los resultados de la biomasa, se utilizó la curva de calibración que se muestra en la figura 2, para hacer la curva de crecimiento en términos de la concentración en g/L.

En la Figura 3, se muestra la curva de crecimiento de la microalga de los reactores 1 y 2. La concentración máxima que se observa para el reactor 1 es de 0.06 g/L y en el reactor 2 de 0.068 g/L. En ambos reactores se tuvieron las mismas condiciones de temperatura, pH, aireación constante y ciclo de luz - oscuridad de 16:8 h. La fase logarítmica de desarrollo se prolongó de las 3 a las 12 horas de incubación. No se alcanzó la fase estacionaria de crecimiento por no ser importante en el proceso de obtención de la biomasa.

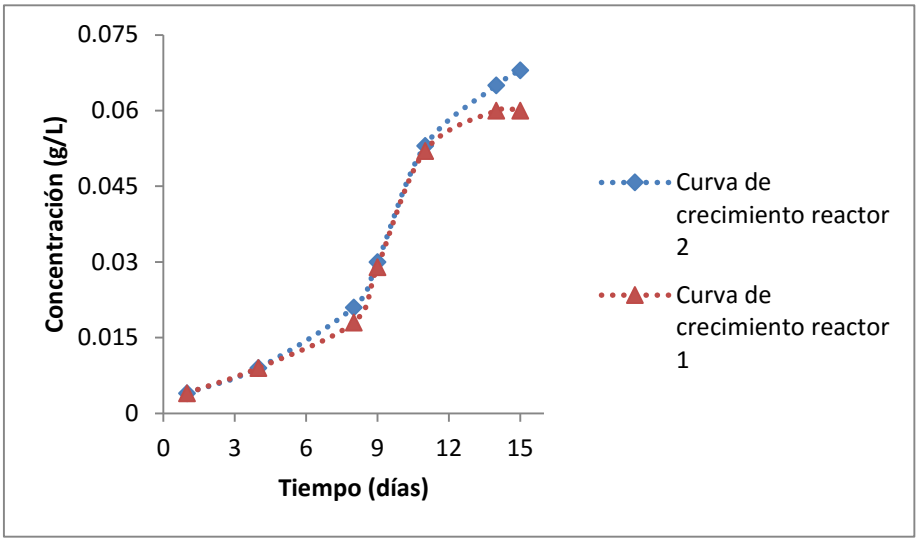


Figura 3. *Curvas de crecimiento de los reactores 1 y 2 para Neochloris oleoabundans.*

Extracción de los lípidos totales de la biomasa algal

La determinación de lípidos totales sellevó a cabo por diferencia de pesos entre los tubos limpios y los tubos con lípidos. En el reactor 1 se tuvieron 49 mg/L y en el reactor 2 se obtuvieron 39 mg/L. Cabe mencionar que solo tuvieron implementación de aire atmosférico continuo con un porcentaje de CO_2 de 0.03%.

Lípidos totales= peso final del tubo - peso inicial

Tabla 4*. Determinación de lípidos totales.*

Tubo	Peso inicial del tubo (g)	Peso final del tubo (g)	Lípidos Totales (g)
1	20.703	20.752	0.049
2	17.973	18.012	0.039

Obtención del biodiésel

La extracción de biodiésel se realizó cuidadosamente, ya que al extraerlo con la pipeta Pasteur se podía llevar un poco de glicerol, lo cual no era conveniente, por lo que se dejó un poco para tener una muestra más limpia, lográndose obtener un volumen aproximado de 1 mL de biodiésel por cada reactor. La cantidad de biodiésel obtenido fue de 1 mL por cada 3 L del cultivo de *N. oleabundans* en los biorreactores. En la figura 3 se observa el biodiésel extraído del fotobiorreactor 1.



Figura 3. *Biodiésel extraído del fotobiorreactor 1.*

CONCLUSIONES

- Se comprobó la eficiencia del diseño seleccionado para los fotobiorreactores, ya que la cinética de crecimiento de la biomasa de *N. oleabundans*, fue la esperada para este tipo de proceso.
- En las condiciones de cultivo utilizadas, las concentraciones de biomasa algal obtenidas fueron de 0.06 g/L y de 0.068 g/L para el reactor 1 y el reactor 2, respectivamente. Dichos resultados, fueron aceptables, comparados con los valores reportados en la bibliografía (Gouveia *et al*., 2009), en donde se reporta una productividad de biomasa de 0.04 g/L en un cultivo sin suministro de CO_2.
- La concentración de los lípidos extraídos en cada fotobiorreactor fue de 39 mg/L y 49 mg/L en el 1 y en el 2, respectivamente.
- El rendimiento de biodiesel fue 1 mL por cada 3 L del cultivo de *Neochloris oleoabundans.*
- La cepa utilizada de *Neochloris oleoabundans* demostró ser capaz de producir un buen contenido de lípidos.
- Se confirma que las microalgas son herramientas biotecnológicas potenciales para ser utilizados en la producción de biodiésel.

RECOMENDACIONES

Las recomendaciones que se tienen para este estudio son:

- Es importante que se caracterice el biodiésel obtenido por la técnica descrita en este trabajo, para poder determinar su calidad.
- Es necesario perfeccionar el diseño de los fotobiorreactores, para poder realizar el escalamiento del proceso.
- Contemplar la adición de CO_2 a los biorreactores para mejorar los rendimientos tanto de biomasa algal como de biodiésel.

REFERENCIAS

Balat M., Balat H. (2010). Progress in biodiesel processing. *Applied Energy.* 87: 1815-1835.

Bolívar Z. (2004). Fundamentos y Casos Exitosos de la Biotecnología Moderna. 1ª Ediciones Campos de la Rosa, México. Página 698.

Chisti Y. (2007). Biodiesel from microalgae*. Biotechnology Advances*. 25: 294-306.

Chisti Y. (2008). Biodiesel from microalgae beats bioethanol. *Trends in Biotechnology*. 26: 126-131.

Cruz, M.D. (2014). Obtención de Biodiesel a partir de la microalga *Neochloris oleoabundis* Proyecto de Integración de la Licenciatura de Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco.

Fernández L., Montiel J., Millan A. y Badillo J. (2012). Producción de biocombustibles a partir de microalgas. *Ra Ximhai*. 3b: 101-115.

Feng D. (2011). Increased lipid production of the marine oleaginous microalgae *Isochrysis zhanjiangensis (Chrysophyta)* by nitrogen supplement. *Bioresource Technol*. 102: 6710-6716.

Gouveia L., Marques A., Lopes T., Reis, A. (2009). *Neochloris oleabundans* UTEX #1185: a suitable renewable lipid source for biofuel production. *Ind Microbiol Biotechnol.* 36: 821-826.

INEGI. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2009). Emisiones de bióxido de carbono derivadas de la quema de combustibles fósiles, por países seleccionados.

IPCC. *Intergovernmental Panel on Climate Change*. (2007). Informe del Grupo Intergubernamental de expertos sobre el Cambio Climático. Organización Meteorológica Mundial (OMM). Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA).

Karampudi S., Chowdhury K. (2011). Effect of Media on Algae Growth for Bio-Fuel Production. *Notulae Scientia Biologicae*. 3**:** 33-34.

Levine R., Robinson C., Spatafora G. (2011). *Neochloris oleoabundans* grown on anaerobically digested dairy manure for concomitant nutrient removal and biodiesel feedstock production. *Biomass and Bioenergy*. 35: 40-49.

Ortega J., López A., García H. S., Hill C. G. (2004). Lipase-mediates acidolysis of fully hydrogenated soybean oil with conjugated linoleic acid. *J Food Sci*. 69: 1-6.

Pittman J. (2010). The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. *Bioresource Technology*. 94: 17-25.

Shen Y., Cui Y., Yuan W. (2013). Flocculation Optimization of Microalga *Nannochloropsis oculata*. *Appl Biochem Biotechnol*.169: 2049–2063.

Actividad antibacteriana, hemolítica y coagulante del veneno crudo de la serpiente *Crotalus atrox in vitro*

Escamilla Hernández Max Darío, Martínez García Martha, Campoy Otero Emelia, López Urrutia Eduardo R., Álvarez Rodríguez Carmen

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad Estudios Superiores-Iztacala.
Avenida de los Barrios No. 1, Colonia Los Reyes Iztacala
Estado de México, CP 54090.

racunam@yahoo.com

Fecha de aceptación: 20 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Diversos estudios demuestran el efecto antibacteriano y hemolítico del veneno de *Bothrops atrox*, pero se desconoce si el veneno de la especie ***Crotalus*** *atrox* en cautiverio, perteneciente a la misma familia y con amplia distribución en el país, tiene efectos similares. En este trabajo se evaluó la actividad antibacteriana, hemolítica y coagulante del veneno crudo de *C. atrox* mediante ensayos *in vitro*. Se obtuvo una concentración de 40 µg/µl de proteína en el veneno. El veneno crudo (60 µg/µl) presentó actividad antibacteriana determinada por los halos de inhibición en *Staphylococcus aureus y Escherichia coli*. Se observaron halos de hemolisis alfa de ~20 mm con 300 a 900 µg/µl de veneno. La actividad coagulante se presentó hasta las 24 h después de la aplicación del veneno. Se realizó una electroforesis para la obtención del patrón proteico del veneno y se mostró una banda de 130 kDa, la cual podría pertenecer a algún miembro de la familia de la L-aminoácido oxidasa y otras por debajo de los 15 kDa, donde podrían estar incluidas la crotamina y la fosfolipasa A_2.

Palabras clave: viperidae, herpetario, *Staphylococcus aureus, Escherichia coli*.

ABSTRACT

Several studies show that *Bothrops atrox* venom has antibacterial and hemolytic activities; however, whether the venom from ***Crotalus*** *atrox* –a species that belongs to the same family and is widely distributed in our country– has similar effects, remains unknown. In this work, the antibacterial, hemolytic and clotting activities of crude *C. atrox* venom were evaluated *in vitro.* The crude venom contained 40 µg/µl protein. It displayed *Staphylococcus aureus and Escherichia coli* inhibition at 60 µg/µL, and ~20 mm alpha hemolysis at 300-900 µg/µl. Clotting activity appeared later, 24 h post exposition to the venom. Electrophoretic separation of the venom protein content revealed a 130 kDa band, which could belong to a member of L-amino acid oxidase family, and a sub-15 kDa band, wich could comprise crotamin and phospholipase A_2.

Key words: viperidae, herpetarium, *Staphylococcus aureus, Escherichia coli*.

INTRODUCCIÓN

En América existen dos familias de serpientes venenosas, la *Elapidae* y la *Viperidae*. Los responsables de más de 90% de los accidentes ofídicos en América pertenecen a la familia *Viperidae* (Sasa y Vazquez, 2003). En México existen 322 especies de serpientes, el 20% son venenosas, entre ellas la serpiente de cascabel ***Crotalus atrox*** (Flores y García, 2014). Los envenenamientos provocados por estas serpientes se caracterizan por sus efectos locales y manifestaciones sistémicas. Los primeros se caracterizan por la aparición de edema, el cual constituye el efecto más común por serpientes de la familia *Viperidae* (Moreno, 2011). Los efectos generales se manifiestan mediante cuadros hemorrágicos sistémicos, coagulopatías, choque cardiovascular e insuficiencia renal (Guerrero y Rodríguez, 2011).

De acuerdo con Kochva (1987) el veneno de las serpientes tiene efectos que pueden variar en letalidad e inestabilidad química según edad, época del año, cantidad, ubicación geográfica de la serpiente y la composición del veneno, dependiendo de la especie. El daño necrosante se produce por la participación de miotoxinas que actúan sobre las células epiteliales; su función coagulante, se debe a la acción de enzimas procoagulantes sobre la protrombina y el factor X, que provocan la obstrucción de vasos sanguíneos; el daño hemorrágico se ocasiona por la destrucción del endotelio vascular de los vasos sanguíneos y linfáticos (Marval y Arocha, 1993).

A pesar de los graves efectos que presentan los venenos de serpientes, en varios estados de México como en Chiapas se recurre al veneno de ***C. atrox*** de manera tradicional con fines terapéuticos; se utiliza como paliativo en acelerar los partos, disminución del dolor reumático, control de hemorragias, entre otros, en todos los casos el uso se recomienda en dosis pequeñas y controladas (Enríquez *et al*., 2006). Por otra parte, se reporta que el veneno de los miembros de la familia *Viperidae* también es útil en medicina por sus propiedades anticancerígenas y antibacteriales (Kerkis *et al*., 2014). Además, las enzimas del veneno de cobra perteneciente a la familia *Elapidae* son una promesa en el tratamiento y/o prevención de las enfermedades como el Parkinson's y Alzheimer (Goswami *et al*., 2014).

En los venenos en general el 95% del contenido seco está formado por polipéptidos que incluyen enzimas, toxinas y pequeños péptidos capaces de generar los efectos descritos -en párrafos anteriores- en los animales envenenados (Wong y Belov, 2012). Se han identificado más de 20 enzimas en el veneno de las *Viperidae*, de las cuales, 12 se encuentran en la mayoría de los venenos y una de ellas, la L-aminoácido oxidasa (LAO) es común a todos ellos; la función de esta enzima es facilitar la distribución del veneno por los distintos tejidos de la presa (Ruiz, 2009). La LAO es una enzima que cataliza la desaminación oxidativa de los L-aminoácidos y producen un cetoácido, amoníaco y peróxido de hidrógeno. Esta enzima está ampliamente distribuida en la naturaleza y ha sido descrita desde hace varias décadas en bacterias, levaduras, hepatopáncreas de moluscos, huevos de gusano de seda, riñones de mamíferos, hígado de aves y mamíferos, y venenos de algunos reptiles, incluyendo ofidios de las familias ***Elapidae*** y ***Viperidae*** (Torii *et al*., 2000).

La proteína LAO aislada y el veneno crudo de la serpiente *Bothrops brazili* (*Viperidae*), mostraron efecto antibacteriano en cepas de referencia de *Staphylococcus aureus, Vibrio cholerae y Streptococcus faecalis* con la mayor actividad en esta última utilizando el veneno crudo (Solís *et al*., 1999). La LAO de *C. atrox* comercial en un reporte de U.S.A. mostró efectos antibacterianos sobre *Pseudomona aeruginosa*, *S. aureus*, *E. coli*, *Aeromonas hydrophila* y *Bacillus subtilis* (Stiles *et al*., 1991).

Hasta el momento, el efecto del veneno de *C. atrox* de especies mexicanas en cautiverio no se ha reportado y se desconoce si en esta condición, el veneno conserva las propiedades previamente citadas. Además, en México la zooterapía es aprovechada por gran número de personas debido, principalmente a su uso tradicional y la carencia de recursos económicos (Alonso, 2014). Conocer más acerca del veneno de esta especie ayudará a futuro a la obtención de nuevos fármacos con posible efecto medicinal; por lo cual, en el presente trabajo se determinó la actividad antibacteriana, hemolítica y coagulante de veneno crudo, así como el contenido y patrón electroforético de sus proteínas.

METODOLOGÍA

El veneno se obtuvo de dos individuos adultos de serpiente *C. atrox* mantenidos en cautiverio en el Laboratorio de Herpetología de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, se extrajo por presión manual y se mantuvo a -20 °C hasta su uso. Para la cuantificación de proteínas por la técnica de Lowry (Lowry *et al*., 1951), se utilizaron 10 µl de veneno y se empleó albúmina sérica de bovino como patrón.

Para las pruebas de sensibilidad bacteriana se utilizaron las cepas de *S. aureus y E. coli*, obtenidas de la Unidad de Biotecnología y Prototipos de la FESI, las cuales se mantuvieron en agar nutritivo BD Bioxon.

El ensayo de sensibilidad antibacteriana del veneno de *C. atrox* se realizó por el método de Kirbi-Bauer. Se trabajó con cultivos de *S. aureus y E. coli* crecidos 24 h., de éstos se transfirieron colonias a un tubo que contenía 5 ml de solución salina al 0.9% y se igualó la turbidez al estándar (0.5) de la escala de Mc Farland, lo que corresponde aproximadamente $1.5x10^8$ células. Las bacterias en solución se inocularon en placas con agar Muller Hinton y se colocaron discos de papel filtro de 7 mm de diámetro, con 40, 50 y 60 µg de proteína del veneno, las placas se incubaron a 37 °C durante 24 h. El ensayo se realizó por quintuplicado.

Para la prueba de hemolisis indirecta del veneno se utilizaron placas con 20 ml de agar Sangre, donde se colocaron discos de 7 mm de diámetro con 100, 300, 500, 700 y 900 µg de proteína del veneno crudo y se incubaron a 37 °C por 24 h (Pirela *et al*., 2006). El ensayo se realizó por duplicado.

La actividad coagulante se determinó de acuerdo a la técnica descrita por Theakston y Reid (1983). Se trataron 200 µl de sangre venosa humana recién extraída, con 3 dosis de veneno correspondientes a 40, 50 y 60 µg de proteína. Para determinar la significancia entre los halos de inhibición de los tratamientos y el tiempo de coagulación se aplicó el estadístico de ANOVA y una prueba de LSD con una α de 0.05.

Además, con la finalidad de evaluar el patrón proteico del veneno crudo, se corrió una electroforesis en gel SDS PAGE al 12% en cámara Biorad Miniprotean II; posteriormente, el gel se tiñó con una solución de azul brillante de Coomasie R250.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El veneno de *C. atrox* presentó una concentración de proteínas (40 µg/µl) mucho menor a lo reportado para otras especies, ya sea en cautiverio o silvestres del mismo género (Macias *et al*., 2014a). Se reportó que *C. molossus molossus* en vida silvestre presenta mayor contenido proteico (~700 µg/µl) en comparación con los organismos en cautiverio (~400-650 µg/µl); sin embargo, los resultados pueden variar de acuerdo a la estación del año (Macias *et al*., 2014b) y a factores como el clima, la edad, el sexo, la distribución, las estaciones del año y el régimen alimenticio de las serpientes (Gómez, 2000). Asimismo, al analizar el veneno de *C. lepidus lepidus*, se observó que de acuerdo con la distribución geográfica, el veneno presentaba diferencias en su rango de toxicidad de 0.70 mg/kg a 2.20 mg/kg (Forstner *et al*., 1997). Considerando todos estos parámetros es probable, que la condición de cautiverio genere dicha variación en el contenido proteico, por lo que sería interesante conocer si esta condición afecta la toxicidad y el patrón proteico.

En cuanto a la actividad antibacteriana se mostró efecto del veneno a concentraciones de 40, 50 y 60 µg de proteína, los cuales no presentaron diferencias significativas entre los tratamientos; los halos de inhibición mostrados para *S. aureus y E. coli,* fueron en promedio de 18 a 20 mm de diámetro y de 8 a 10 mm, respectivamente (Figura 1). *S. aureus* resultó ser más sensible al veneno de la serpiente. Este hecho puede atribuirse a las características estructurales de la pared celular propias de cada bacteria. Las Gram positivas presentan una gruesa pared de peptidoglicano, mientras que las bacterias Gram

negativas, tienen una membrana externa rica en lípidos y carbohidratos, lo cual la hace impermeable a sustancias hidrofílicas, de esta forma el antibacteriano dependiendo de su tamaño, penetra sólo a través de proteínas trasnmembranales, llamadas porinas (Vignoli y Seija, 2008). Otro mecanismo propuesto, es la presencia de lipopolisacáridos en la membrana externa, los cuales forman una barrera contra los péptidos antimicrobianos (de Oliveira *et al.*, 2013).

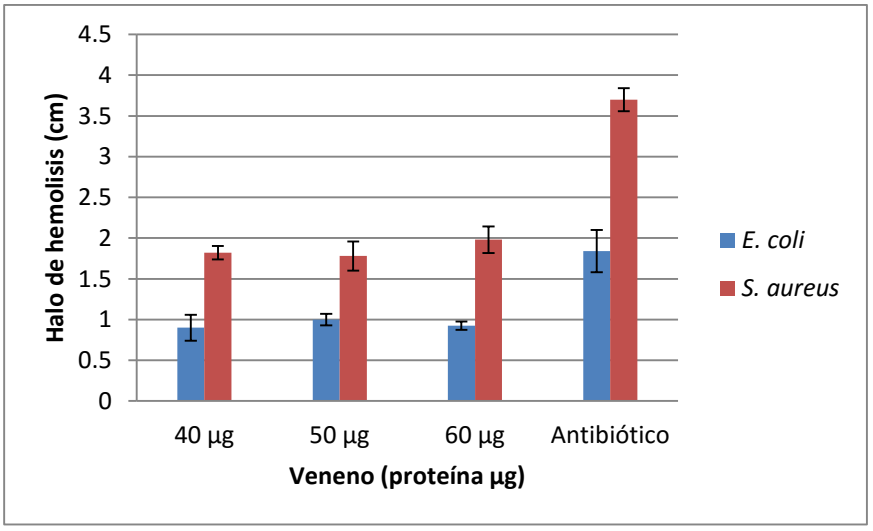


Figura 1. *Actividad inhibitoria del veneno de C. atrox en E. coli y S. aureus. El antibiótico empleado para E. coli fue Amoxicilina (5 mg/ml) y para S. aureus, Cloranfenicol (25 mg/ml). Se observa el promedio de los halos de inhibición de crecimiento bacteriano con su D. E. De 3 repeticiones.*

El efecto antibacteriano del veneno de los crotálidos puede atribuirse a diversas proteínas y/o pequeños péptidos bioactivos presentes, incluso enzimas fosfolipasas A_2 (PLA_2), metaloproteínasas y L aminoácido oxidasas (LAOs) (de Oliveira *et al*., 2013; Samy *et al.*, 2014).

En cuanto al efecto hemolítico de la proteína del veneno crudo (300-900 µg) de *C. atrox*, se observaron halos de hemolisis tipo alfa con un diámetro de 20 a 25 mm en promedio (Figura 2). De acuerdo con Céspedes *et al.,* (2010), la cantidad de veneno capaz de formar un halo hemolítico de 20 mm de diámetro es considerada la concentración mínima indirecta (CMi), en concordancia con este criterio, podría decirse que la CMi en este estudio fue de 300 µg de proteína.

Resultados acerca del efecto hemolítico del veneno de *C. durissus cumanensis* reportados por Pirela *et al*. (2006), donde CMi a 379. 51 ± 67.67 µg de veneno formaron halos de tamaño similar a los obtenidos con el veneno de *C. atrox*. Se ha observado también que la CMi de veneno de *C. durissus cumanensis* varía de acuerdo al sexo y edad: en la cría y hembra adulta es de ~11-14 µg de veneno y el macho adulto fue de ~192 µg (Céspedes *et al*., 2010). En *C. atrox*, se conoce si existe diferencia en la CMi de acuerdo al hábitat y/o a otros factores. Por otro lado, se argumenta que el papel hemolítico del veneno en viperidos puede deberse a la presencia de las enzimas PLA_2 (Jiménez *et al*., 2005; Inga, 2010).

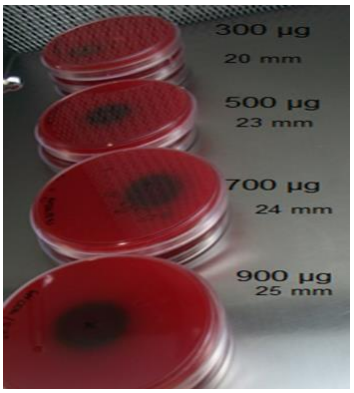


***Figura 2**. Efecto hemolítico del veneno de C. atrox a 300, 500, 700 y 900 µg de proteína in vitro.*

El efecto coagulante del veneno crudo de *C. atrox* se observó con 40, 50 y 60 µg de proteína a las 24 h de incubación de la sangre. Se conoce desde hace varias décadas que las PLA_2, debido a su capacidad de interactuar con los fosfolípidos del plasma y de las plaquetas, tienen acción anticoagulante (Alvarado y Gutiérrez, 1988).

En el patrón electroforético se observaron bandas correspondientes a 12, 15, 20, 30, 40 y 130 kDa como se muestra en la figura 3. El peso molecular de la LAO purificada se encuentra alrededor de 110-150 kDa (Solis *et al.*, 1999, Guo *et al*., 2012). Por lo que la banda de 130 kDa, podría pertenecer a alguno de los miembros de ésta familia. Las bandas de menor peso que se observan corresponderían a otras proteínas presentes en el veneno: la PLA_2 (~15kD) (Beghini *et al*., 2000) y la crotamina, menor a 10 kD (Remuzgo *et al*., 2000; Kerkis *et al*., 2014) presumiblemente.

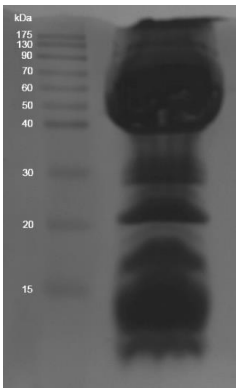


***Figura 3.** Patrón electroforético del veneno crudo de Crotalus atrox. En el carril 1 se observan los estándares de peso molecular. En el carril 2 se muestra el veneno. La muestra de veneno se corrió en un gel de poliacrilamida (SDS-PAGE) teñido con azul brillante de Coomasie R250.*

CONCLUSIONES

El veneno crudo de *C. atrox* a partir de organismos en cautiverio mostró actividad antibacteriana entre los 40 a 60 µg de proteína sobre *S. aureus* y *E. coli*. Con respecto a la actividad hemolítica se observó que la CMi fue de 300 µg de proteína en el veneno. El efecto coagulante del veneno se presentó hasta 24 h con dosis de 40, 50 y 60 µg de proteína. El patrón electroforético mostró bandas que podrían corresponder a miembros de la familia de la LAO, PLA_2 y la crotamina. Este trabajo aporta datos al conocimiento que sustentan el uso del veneno crudo de los crotálidos en la medicina tradicional. Conocer los mecanismos de acción de los componentes del veneno ayudará en la búsqueda y obtención de nuevos fármacos.

REFERENCIAS

Alonso, C. A. J. (2014). Use of medicinal fauna in Mexican traditional medicine *J. Ethnopharmacol.*, 152: 53-70.

Alvarado J., Gutiérrez J. M. (1988). Anticoagulant effect of myotoxic phospholipase A2 isolated from the venom of the snake *Bothrops asper* (Viperidae) *Rev. Biol. Trop.*, 36: 563-565.

Beghini D. G, Toyama M. H., Hyslop S., Sodek L. C., Novello, Marangoni S. (2000). Enzymatic Characterization of a Novel Phospholipase A2 from *Crotalus durissus cascavella* Rattlesnake (Maracambóia). *Venom J. Protein Chem.*,19: 679-684.

Céspedes N., Castro F., Jiménez E., Montealegre L., Castellanos A., Cañas C. A., Arévalo-Herrera M., Herrera S. (2010). Biochemical comparison of venoms from young Colombian *Crotalus durissus cumanensis* and their parents. *J. Venom Anim. Toxins Incl. Trop. Dis.,*16: 269.

de Oliveira J. N.G., Silva Cardoso M.E., Franco O.L (2013). Snake venoms: attractive antimicrobial proteinaceous compounds for therapeutic purposes. *Cell. Mol. Life Sci.,* 70: 4645-4658.

Enríquez V. P., Mariaca M. R., Retana G. Ó. G. y Naranjo P. E. J. (2006). Uso medicinal de la fauna silvestre en los altos de Chiapas, México. *Interciencia (Venezuela)*, 31: 49-499.

Flores-Villela O., García-Vázquez U. O. (2014). Biodiversidad de reptiles en México. *Rev. Mex. Biodiversidad,* 85: S467-S47.

Forstner M., Hilsenbeck R., Scudday J. (1997). Geographic Variation in Whole Venom Profiles from the Mottled Rock Rattlesnake (*Crotalus lepidus lepidus*) in Texas. *J. Herpetology*, *31*: 277-287.

Gómez, T. (2000). Estudio comparativo de la composición bioquímica del veneno en serpientes venenosas de Aguascalientes. CONACyT México.

Goswami P. K., Samant M., Srivastava R. S. (2014). Snake venom, anti-snake venom & potential of snake venom. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, *6: 4-7.*

Guerrero E. Y., Rodríguez-Acosta A. (2011). Estudio clínico-epidemiológico de alteraciones hemorrágicas y necróticas causadas por el veneno de la serpiente de cascabel (*Crotalus durissus cumanensis*) en pacientes venezolanos. *Rev. Inst. Nac. Hig. "Rafael Rangel"*, 42: 41-49.

Guo C., Liu S.,Yao Y.,Qiaoqiao Zhang Q., Sun M.-Z. (2012). Past decade study of snake venom L-amino acid oxidase. Toxicon, 60: 302-311.

Inga R., Vivas D., Palermo P., Mendoza J., Lazo F., Yarlequé A. (2010). Caracterización biológica y acción de inhibidores de una fosfolipasa A2 del veneno de *Lachesis muta*. *Rev. Peru. Biol.,* 17: 123 - 128.

Jiménez K. L., Zavaleta A. I., Izaguirre V., Yarlenque A. (2005). Biología Celular y Molecular de las fosfolipasas A_2. *Ciencia e Investigación VIII (1), Facultad de Farmacia y Bioquímica, UNMSM*, 17-32

Kerkis I., Hayashi M. A. F., Prieto da Silva A. R. B., Pereira A., De Sá Júnior P. L., Zaharenko A. J., Rádis-Baptista G., Kerkis A., Yamane T. (2014). State of the Art in the Studies on Crotamine, a Cell Penetrating Peptide from South American Rattlesnake. *BioMed Res. International*, 2014.

Kochva E. (1987). The origin of snakes and evolution of the venom apparatus. *Toxicon*, 25: 65-106.

Lowry O.H., Rosebrough N.J., Farr A.L., Randall R.J. J. (1951). Protein measurement with the folin phenol reagent. *Biol. Chem.*, 193: 265-275.

Macías R.E.F., Martínez M. A., Gatica C.A., Bojórquez R.G., Plenge, T.L.F. (2014a). Análisis comparativo de la actividad hemolítica entre las subespecies *Crotalus molossus molossus* y *Crotalus molossus nigrescens. Revista Bio Ciencias,* 2: 302-312.

Macías R.E.F., Díaz C.C. O., Gatica C.A.B., Plenge T.L.F. (2014b). Variación estacional del contenido proteico y actividad de la PLA_2 del veneno de *Crotalus molossus molossus* entre especímenes de origen silvestre y en cautiverio. *Acta Universitaria*, *24*: 38-47.

Marval E., Arocha P.C.L. (1993). Efecto de algunos venenos y secreciones de animales sobre el mecanismo hemostático. *Interciencia*, 18: 10-15

Moreno C. (2011). Epidemiología clínica y laboratorial por mordeduras de serpientes en pacientes hospitalizados. *Rev. Inst. Med. Trop*., 6: 23-27

Pirela S. R. C., López J., Hernández R. J. L. (2006). Caracterización toxinológica del veneno total de la serpiente de cascabel *Crotalus durissus cumanensis* (Viperidae), presente en la localidad de Porshoure, Guajira Venezolana. *Rev. Cient. (Maracaibo)*, XVI: 232-238.

Remuzgo C., Álvarez M. P., Lazo F., Yarlenqué A. (2000). Caracterización parcial del veneno de la serpiente cascabel peruana *Crotalus durissus terrificus*. *Rev. Peru. Biol.*, 7: 1-5.

Ruiz G. N. C. (2009). Algunas propiedades catalíticas de la L-aminoácido oxidasa del veneno de la serpiente *Bothrops atrox* "jergón" Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Mayor de San Marcos Facultad de Ciencias Biológicas, Perú.

Samy R. P., Kandasamy M., Gopalakrishnakone P., Stiles B. G., Rowan E. G., Becker D., Shanmugam M. K., Sethi G., Chow T. K. (2014). Wound healing activity and mechanisms of action of an antibacterial protein from the venom of the Eastern Diamondback Rattlesnake (*Crotalus adamanteus)*. *PLoS ONE* 9: e80199. doi: 10.1371/journal.pone.0080199.

Sasa M., Vazquez S. (2003). Snakebite envenomation in Costa Rica: a revision of incidence in the decade 1990–2000. *Toxicon*, 41: 19-22.

Solís C., Escobar E., Yarlequé A., Gutiérrez S. (1999). Purificación y caracterización de la L-amino ácido oxidasa del veneno de la serpiente *Bothrops brazili* "Jergón shushupe". *Rev. Peru. Biol.*, 6: 75-84.

Stiles B. G., Sexton F. W., Weinstein S. A. (1991). Antibacterial effects of different snake venoms: purification and characterization of antibacterial proteins from *Pseudechis australis* (australian king brown or mulga snake) venom. *Toxicon*, 29: 1129-1141.

Theakston R. D., Reid H. A. (1983). Development of simple standard assay procedures for the characterization of snake venoms. *Bull. World Health Organ.*, 61: 949-956.

Torii S., Yamane K., Mashima T., Haga N.,Yamamoto K., Fox J. W., Naito M., Tsuruo T. (2000). Molecular cloning and functional analysis of apoxin I, a snake venom-derived apoptosis-inducing factor with l-amino acid oxidase activity. *Biochemistry***,** 39: 3197-3205.

Vignoli R., Seija V. (2008). Principales mecanismos de resistencia antibiótica.

Recuperado el 13 de abril del 2015, de
http://www.higiene.edu.uy/cefa/2008/Principalesmecanismosderesistenciaantibiotica.pdf

Wong E. S. W., Belov K. (2012). Venom evolution through gene duplications. *Gene,* 496: 1-7.

Extracto de saponinas de *Microsechium helleri* con efecto antimicrobiano contra *Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*

Labastida Jaimes Diana Laura, Álvarez Rodríguez Carmen, Martínez-García Martha, Nájera Castañeda Bruno, Natividad Martínez Graciela, Trinidad Ramírez Itzel Anayelli

Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de Estudios Superiores-Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Colonia Los Reyes Iztacala, Estado de México, CP 54090.

racunam@yahoo.com

Fecha de aceptación: 18 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Microsechium helleri (nombre común: sanacoche) se usa de manera empírica en algunas regiones de México para el lavado de ropa por lo que probablemente contenga principios activos con propiedades similares a los jabones. En este trabajo se estudió la actividad antimicrobiana del extracto etanólico de la raíz de *M. helleri* sobre *Pseudomonas aureginosa, Staphylococcus aureus* y *Candida albicans*. Se realizaron pruebas de inhibición de crecimiento microbiano por el método de difusión en agar (Kirby-Bauer). La presencia de saponinas fue determinada por análisis fitoquímico y prueba hemolítica. Los resultados mostraron que el extracto de *M. helleri* tuvo efecto inhibitorio sobre *P. aeruginosa* y *C. albicans* en las concentraciones de 100 a 400 µg/ml, mientras que en *S. aureus* los halos se presentaron en concentraciones mayores (400-1000 µg/ml). Se concluye que el extracto de saponinas de *M. helleri* posee actividad antibacteriana sobre *P. aeruginosa* y *S. aurus,* y antifúngica contra *C. albicans*. Se resalta la importancia del estudio de esta cucurbitacea como un recurso con potencial fitoterapeútico.

Palabras clave: extracto de saponinas, *M. helleri*, cucurbitácea, β hemólisis.

ABSTRACT

Microsechium helleri (common name: sanacoche) is used of empirical way in some regions of México for the clothes washing reason why probably it contains active principles with properties similar to soaps. In this paper we study the antimicrobian activity of the ethanolic extract by the root of *M. helleri* on *Pseudomonas aureginosa, Staphylococcus aureus* and *Candida albicans*. Tests of inhibition of microbial growth by the diffusion method were made in agar (Kirby-Bauer). The presence of saponin was determined by phytochemical analysis and hemolytic activity. The results show that the extract of *M. helleri* it only had inhibiting effect on *P. aeruginosa and C. albicans* in the concentrations of 100 to 400 µg/ml, whereas *S. aureus* showed inhibition zones at higher concentrations (400-1000 mg/ml). It is concluded that the saponin extract of *M. helleri* had antibacterial activity on *P. aeruginosa* and *S. aurus,* and antifungal effect against *C. albicans*. The importance of studying this cucurbit as a resource with potential phytotherapic is highlighted.

Key words: saponin extract, *M. helleri*, cucurbitaceae, β hemolysis.

INTRODUCCIÓN

La superficie cutánea es un conjunto de nichos ambientales que proporcionan calor, humedad y alimento necesario para el crecimiento de múltiples microorganismos que provocan enfermedades infecciosas (Munray *et al*., 2006). Entre estos microorganismos se encuentran: *P. aeruginosa*, principal causante de enfermedades nosocomiales, como neumonía, infecciones en el tracto urinario, entre otras (Soberón, 2010); *S. aureus*, provoca infecciones cutáneas frecuentes en regiones de clima cálido y húmedo en situaciones de higiene deficiente, en particular en pacientes inmunodeprimidos, esta bacteria puede infectar la piel sana, cuando se presentan lesiones eccematosas precias u otras dermatosis (Macías *et al.,* 2009); *C. albicans* suele infectar la superficie cutánea en partes húmedas, como las zonas interdigitales de las manos y pies, debajo de las mamas, axilas y pliegues de la ingle. Son manifestaciones frecuentes de esta micosis la dermatitis del pañal de los recién nacidos y la infección de las uñas conocida como onicomicosis (Koneman *et al*., 2006).

Debido a enfermedades infecciosas mueren 3.5 millones de niños y niñas menores de 5 años (UNICEF, 2012), ante esta problemática, se han desarrollado alternativas para inhibir el crecimiento de microorganismos en la superficie cutánea. Lavarse las manos con un antiséptico reduce en un 40 % las enfermedades diarreicas y en un 25 % las infecciones respiratorias (Arce y Monje, 2011).

Entre los antisépticos más usados se encuentra el Triclosán, el cual tiene un amplio espectro contra bacterias Gram-positivas y Gram-negativas, no obstante, resulta poco eficaz contra *P. aeruginosa* y hongos; además se encuentran los antisépticos derivados de amonio cuaternario que pueden causar dermatitis de contacto e irritación nasal (Arévalo *et al*., 2000). Por otro lado, éstos productos ocasionalmente presentan efectos secundarios como alergias y en casos extremos cáncer de piel. La creciente demanda de antisépticos comerciales ha provocado que éstos no cumplan los requerimientos necesarios, como disminuir la irritación en la piel (Quevauyillers y Perlemuter, 2004).

Las plantas constituyen una reserva importante de moléculas bioactivas -metabolitos secundarios-, en particular una fuente potencial de agentes anti-infecciosos (Macías *et al*., 2009). Las saponinas están presentes en una amplia variedad de plantas y han mostrado efectos antimicrobianos efectivos. Extractos metanólicos, acuosos y de etanoato de etilo de *Mukia maderasatana* tuvieron efecto antibacteriano sobre *S. aureus*, en los cuales mediante pruebas fitoquímicas, detectaron saponinas (Banerjee y Thankamani, 2013). Las saponinas de *Sorghum bicolor* presentan actividad antimicrobiana sobre *S. aureus* (Soetan *et al*., 2006). *Sapindus saponaria* perteneciente a la familia de las cucurbitáceas tiene efectos antifúngicos, tal propiedad fue atribuida a la presencia de saponinas (Tsuzuki *et al*., 2007).

Dentro de las familia de las cucurbitáceas se encuentra la especie *Microsechium helleri* (nombre común: sanacoche), una planta trepadora, con raíces masivas de aspecto leñoso; frutos ovoides, verdes, comúnmente con diminutas manchas blanquecinas o verde claro u obscuro, usualmente con unas cuantas espinas antrorsas en la base (Lira y Rodríguez, 2006). La distribución reportada para esta planta va desde México hasta Centroamérica (Vibrans, 2009). Los habitantes de estas zonas la consideran una maleza a pesar de haberla usado por generaciones como sustituto de jabón. Recientemente, fueron aisladas las saponinas de M. helleri (Hernández et *al*., 2011). Sin embargo, se desconoce el potencial biotecnológico que presentan estos metabolitos secundarios. En la necesidad de buscar nuevos principios activos con fines farmacéuticos, el objetivo de este trabajo fue determinar el efecto antimicrobiano del extracto de saponinas de *M. helleri* sobre *P. aeruginosa*, *S. aureus* y *C. albicans*.

METODOLOGÍA

M. helleri se recolectó en la región de Mimiapan, en el municipio de Xonacatlán, estado de México y se identificó en el herbario IZTA. Se pesaron 3 Kg de raíz de la planta y se cortó en fragmentos pequeños.

El material se mantuvo a temperatura ambiente durante tres días. Una vez secos los trozos de la raíz, se molieron en un mortero. El material pulverizado se sumergió en etanol caliente (Domínguez, 1979).

El extracto etanólico de *M*. *helleri* se concentró en un rotavapor (Büchi R-114, Suiza) a presión reducida a una temperatura de 78 ºC, el líquido concentrado se colocó en una campana de extracción de gases por 4 horas para secarlo y eliminar cualquier traza de solvente. Se obtuvieron 3.5 g del extracto crudo, del cual se utilizaron 100 mg para desengrasar con 0.5 mL de benceno y mezclarlo con 0.5 mL de agua destilada (Domínguez, 1979). Esta mezcla se llevó a la microcentrífuga por 5 minutos a 1500 rpm, para separar en fases de acuerdo a la densidad de los solventes y extraer el benceno. La fase acuosa se llevó a la campana de extracción por 3 h para eliminar residuos de benceno; después, la fracción polar se esterilizó por microfiltración al vacío mediante el sistema de filtración Swinnex® Milipore, el filtrado se conservó en tubos Eppendorf® estériles a temperatura ambiente.

La presencia de saponinas se verificó mediante la prueba de espuma y un ensayo de hemólisis. Para éste último, en una placa Petri con medio agar Sangre se colocaron discos estériles de 7 mm de papel filtro Whatman No.1, impregnados con 1 mg/mL de la fracción polar de *M. helleri*, y se incubó a temperatura ambiente por 24 h.

En el ensayo de actividad antimicrobiana *in vitro* se utilizaron *P. aeruginosa*, *S. aureus* y *C. albicans. Las* bacterias se cultivaron en Agar Nutritivo y la levadura sobre Agar Dextrosa Sabouraud y se incubaron a 37 °C por 24 h. El inóculo $1.5x10^8$ UFC/mL se preparó utilizando una muestra de cada microorganismo en solución salina estéril, ajustado al tubo 0.5 de la escala de McFarland.

El extracto de saponinas de la raíz de sanacoche utilizado para *P. aeruginosa* y *C. albicans* se probó en las concentraciones de 100, 200, 300 y 400 µg/ml, en el caso de *S. aureus* fue de 700, 800, 900 y 1000 µg/mL. Para las bacterias se empleó ampicilina (10 µg/mL) como control positivo y nistatina (25 µg/mL) para la levadura.

La sensibilidad de *P. aeruginosa, S. aureus* y *C. albicans* al extracto se evaluó por el método de difusión radial en agar Muller-Hilton, usando discos de 7 mm embebidos con 10 µL del extracto acuoso o su control, por cuatriplicado (Maguna *et al*., 2006).

Para determinar la significancia entre los halos de inhibición de los tratamientos se aplicó el estadístico de ANOVA y una prueba de LSD con una α de 0.05.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se demostró la presencia de saponinas en el extracto de *M*. *helleri* mediante la prueba de espuma (Figura 1). Previamente, se reportaron dos saponinas en la raíz de esta planta, denominadas glicosidos amole F y G, -triterpenos tipo oleano- (León *et al.*, 1998); además de dos saponinas ácidas poligalácicas (Herrera *et al.*, 2012). Recientemente, a los metabolitos amole F y G se les confieren efectos pesticidas (Hernández *et al*., 2011).



Figura 1. *Obtención de espuma a partir del extracto de M. helleri, como prueba fitoquímica de la presencia de saponinas.*

El ensayo de hemólisis realizado con la fracción acuosa de *M. helleri*, demostró β hemolisis al presentar halos con un diámetro de 250 mm (Figura 2), lo que sugiere la presencia de saponinas triterpénicas, para las cuales se ha reportado actividad hemolítica de estos compuestos (Francis *et al*., 2002).

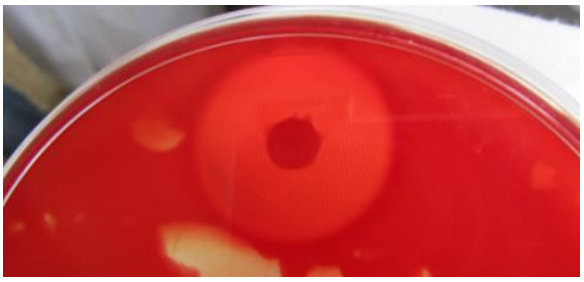


Figura 2. *Ensayo hemolítico con la fracción acuosa de M. helleri (1 mg/mL) en agar sangre.*

Las saponinas están constituidas por unidades de carbohidratos unidas a un aglicón, el cual puede ser de naturaleza triterpenoide o esteroidal (Francis *et al.*, 2002; Haralampidis *et al,* 2002). La longitud de la cadena de carbohidratos ha demostrado influenciar diferentes cambios en la actividad fisiológica de la saponinas (Kuznetzova *et al.,* 1982), ya que las saponinas esteroidales o triterpénicas con una sola cadena lateral de carbohidratos (monodemosídica) presenta una mayor actividad hemolítica que las saponinas con dos cadenas laterales de carbohidratos (bidesmosídica) (Funkda *et al.,* 1985; Wodelmichael y Wink, 2001). Con el ensayo realizado de hemólisis se comprobó la existencia de saponinas en la fase acuosa.

Hasta el momento, las saponinas estudiadas se aislaron de plantas provenientes del Estado de Oaxaca, por lo que este es el primer reporte de la presencia de saponinas en sancoche del Estado de México. Esto reviste importancia ya que estas dos regiones del país presentan condiciones bioclimáticas diferentes, de acuerdo con Szakiel *et al*. (2011), el contenido de este metabolito secundario en las plantas es variable y puede estar influenciado por el medio ambiente. Los geoclimas locales, el cambio estacional y las condiciones externas tales como la luz, la temperatura, la humedad y la fertilidad del suelo, así como, las técnicas de cultivo afectan tanto la composición en cantidad y calidad de las saponinas. Tal variación impacta sustancialmente en las propiedades de los metabolitos sintetizados por

las plantas tanto silvestres y/o cultivadas para aplicaciones farmacéuticas, nutricionales e industriales (Szakiel *et al*., 2011).

El extracto de saponinas de *M. helleri* en concentraciones de 100 a 400 µg/ml generó halos de inhibición de 1 a 2.5 cm en *P. aeruginosa* (Fig. 3); los halos obtenidos con el antibiótico fueron de tamaño similar a los tratamientos. La inhibición del crecimiento bacteriano aumenta en relación a la concentración del extracto hasta los 300 µg/ml, en donde se observa la mayor efecto.

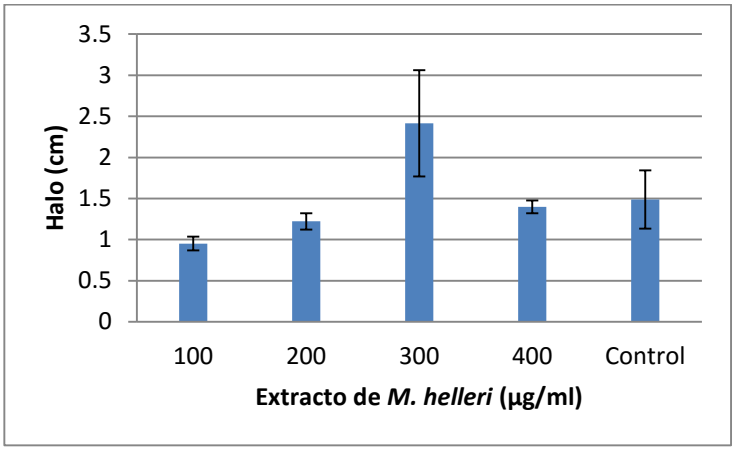


Figura 3. *Actividad inhibitoria del extracto de saponinas de M. helleri sobre P. aureginosa. Como control se empleo ampicilina (10 µg/ml). Cada valor representa el promedio de una n=4 con su D. E.*

La inhibición del crecimiento de *S. aureus* requirió concentraciones mayores a las empleadas en *P. aureginosa* 700 a 1000 µg/ml del extracto de saponinas de *M. helleri* para generar halos de 1.2 a 1.7 cm (Figura 4), por lo que se puede decir que este organismo fue menos sensible al tratamiento.

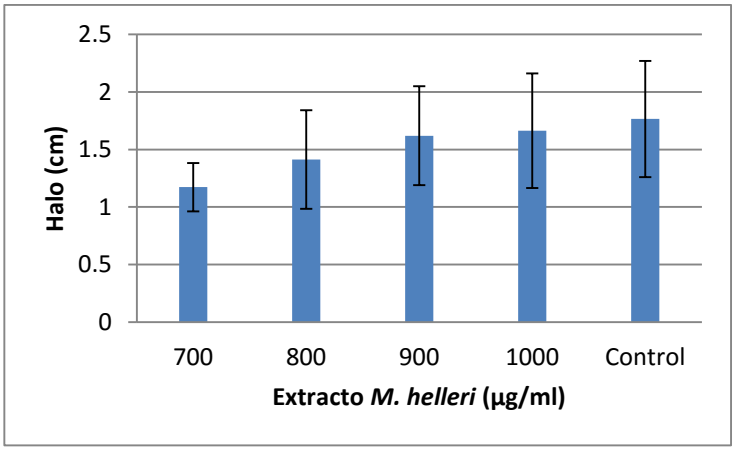


Figura 4. *Actividad inhibitoria de extracto de saponinas de M. helleri sobre S. aureus. Como control se empleo ampicilina (10 µg/ml). Cada valor representa el promedio de una n=4 con su D. E.*

El efecto del extracto de saponinas de *M. helleri sobre C. albicans* fue similar al observado para *P. aeroginosa* en cuanto a la concentración y al tamaño del halo. En esta levadura se observó una relación proporcional entre la concentración del extracto y la inhibición del crecimiento (Figura 5).

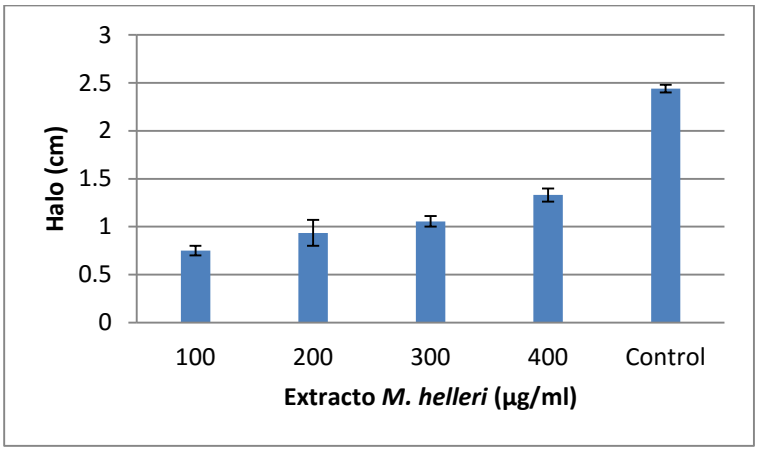


Figura 5. *Actividad inhibitoria del extracto de saponinas de M. helleri sobre C. albicans. Como control se empleo nistatina (25 µg/ml). Cada valor representa el promedio de una n=4 con su D. E.*

En el presente trabajo, el extracto de *M. helleri* evidenció actividad antimicrobiana con mayor efecto sobre *P. aeruginosa* y *C. albicans*. A saponinas de diferentes cucurbitáceas procedentes de San Luis Potosí y Zacatecas, México se les atribuyó actividad antibacteriana sobre *P. aeruginosa* y *S. aureus* (Macías *et al.*, 2009). En contraste, otra investigacion reporta que saponinas de la corteza de *Inga marginata* Willd presentaron actividad nula sobre *S. aureus* (Calle *et al*., 1998). Las saponinas acetiladas de *Sapindus saponaria* (Sapindaceae) mostraron actividad sobre las mismas bacterias y la levadura *C. albicans* (Lemos *et al*., 1991, Ahmand y Beg, 2001). Además, las saponinas extraídas del pericarpo seco de la misma planta, revelaron actividades antifúngicas contra otras Candidas no albicans que presentan resistencia a medicamentos sistémicos antifúnficos (Tsuzuki *et al.,* 2007).

El hecho de que *S. aureus* fuera menos sensible al efecto del extracto de *M. helleri* pudiera atribuirse a las características estructurales de la pared celular propias de cada bacteria. Las Gram positivas presentan una gruesa pared de peptidoglicano, mientras que las bacterias Gram negativas, tienen una membrana externa rica en lípidos y carbohidratos, lo cual la hace impermeable a sustancias hidrofílicas (Vignoli y Seija, 2008). En particular, se ha reportado que la saponina glicosido amole F de *M. helleri* mostró efecto antimicrobiano sobre *S. epidermidis*, *Klebsiella pneumoniae* y *C. albicans*. La otra saponina presente en el sanacoche, el glicosido amole G, tuvo efecto solamente sobre *C. albicans* (Herrera *et al.*, 2012).

El principal mecanismo sugerido para la actividad antifúngica de las saponinas es por su interacción con los esteroles de la membrana. Por otro lado, para las dos saponinas poligalácias de *M. helleri* se reportó por primera ocasión la actividad citotóxica contra *Saccharomyces cereviseae* a través de la inhibición de la topoisomerasa II (Herrera *et al.*, 2012), esto explicaría parte del mecanismo de la actividad antimicótica de estos compuestos.

CONCLUSIONES

El extracto etanólico de *M. helleri* colectado en el Estado de México demostró la presencia de saponinas con actividad β hemolítica. Este extracto reveló efecto antibacteriano sobre *P. aeruginosa* y *S. aureus*, para este último, se requirió una mayor concentración (700-1000 µg/mL). En cambio, para la actividad antimicótica de éstas saponinas sobre *C. albicans* solo se utilizó la concentración (100-400 µg/mL), con estos resultados es posible ofrecer una alternativa del uso antiséptico de las saponinas ya que son capaces de inhibir el crecimiento de microorganismos que frecuentemente se desarrollan en la superficie cutánea.

Por otro lado, el hecho de que algunas saponinas descritas para *M. helleri* exhiban citotoxicidad, atribuida a la inhibición de la topoisomerasa II, destaca la importancia de este estudio, sobre una cucurbitacea de la región central de México como un recurso con potencial para el desarrollo de nuevos fármacos anticancerígenos.

REFERENCIAS

Ahmad I., Beg A. Z. (2001). Antimicrobial and phytochemical studies o n 45 Indian medicinal plants against multi-drug resistant human pathogens. *J. Ethnopharmacol*., 74: 113-123.

Arce, E. L., Monge, N. J. (2011). Reporte sobre lavado de manos y enfermedades relacionadas en usuarios de los baños públicos de una universidad costarricense. *Enfermería en Costa Rica*, 32: 19-23.

Arévalo J., Arribas J., Hernández M., Lizán M., Herruzo R. (2000). Guía de utilización de antisépticos. Recuperado el 22/febrero/2014, de http://www.vet.unicen.edu.ar/html/Departamentos/Samp/Microbiologia/Guia%20para%2.0la%20utilizacion%20de%20antisepticos%20en%20PDF.pdf

Banerjee M., Thankamani V. (2013). Antimicrobial activity of plant *Mukia maderasatana*. *I. J. Pharm. Pharm. Scien. India*, 5: 199-202.

Calle A. J., Pinzón S. R., Ospina L. F., Avellaneda T. L. A. (1998). Actividad biológica de las saponinas de la corteza de *Inga marginata* Willd. *Rev. Colom. Ciencias Químico-Farmacéuticas,* 27: 17-19.

Domínguez X. (1979). Métodos de investigación fitoquímica. Limusa, p. 149-155.

Fondo de la Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF). (2012). Estado Mundial de la Infancia. Consultado en Recuperado el 18 de febrero del 2014 en http://www.unicef.org/mexico/spanish/SOWC_2012_Main_Report_LoRes_PDF_SP_03132012.pdf

Francis G., Kerem Z., Makkar H. Backer K. (2002). The biological action of saponins in animal systems. *Brit. J. Nut.*, 88: 587-605.

Fukuda K., Utsumi H., Shoji J., Hamada, A. (1985). Saponins can cause the agglutination of phospholipid vesicles. *Biochim. Biophys. Acta*, 820: 199-206.

Haralampidis K., Trojanowska M., Osbourn A. (2002). Biosynthesis of triterpenoid saponins in plants. *Adv. Biochem. Eng. Biotechnol*., 75: 31-49.

Hernández, C. B., González-Coloma A., Orozco-Valencia Á. U., Ramírez-Mares M. V., Andrés-Yeves M. F., Joseph-Nathan P. (2011). Bioactive saponins from Microsechium helleri and Sicyos bulbosus. Phytochemistry, 72: 743-751.

Herrera, M.M., Ramírez, M.M.V., Burgueño, T.E., Cedillo, P. E., Mirón, E. C., Hernández, C.B. (2012). Screening of antitopoisomerase, antioxidant, and antimicrobial activities of selected triterpenes and saponins. *Rev. Latinoamer. Quím.*, 40: 165-177.

Koneman E. W., Winn W. C., Allen S. D., Procop W. G., Woods L. G., Janda M. G., Schreckenberger P. C. (2006). Diagnóstico Microbiológico. 6a ed. Panamericana. p. 1171.

Kuznetsova T. A., Anisimov M. M., Popov A. M., Baranova S. I., Afiyatullov Sh. Sh., Kapustina I. I., Antonov A. S., Elyakov G. B. (1982). A comparative study in in vitro of physiological activity of triterpene glycosides of echinoderm type. Comp. Biochem. Physiol. C., 73: 41-3.

Lemos T. L. G., Mendes A. L., Sousa M. P. (1992). New saponin from Sapindus saponaria. Fitoterapia, 6: 515-517.

León I., Enríquez R. G., McLean S., Reynolds W. F., Yu M. (1998). Isolation and identification by 2D NMR of two new complex saponins from Microsechium helleri. Magn. Reson. Chem., 36: S111-S117.

Lira R., Rodríguez-Arévalo I. (2006). Catálogo de la familia Cucurbitaceae de México. Universidad Nacional Autónoma de México. Informe final SNIB-CONABIO proyecto DS002. México. Recuperado el 13 de mayo del 2015, de http://www.conabio.gob.mx/institucion/proyectos/resultados/CatIDS002.pdf

Macías K., Juárez V., Cárdenas N., Aguirre J., Jasso Y. (2009). Evaluación de plantas tradicionalmente utilizadas en la desinfección de heridas. Rev. Mex. Ciencias Farmac., 40: 5-10.

Maguna F. P., Romero A. M., Garro O. A., Okulik N. B. (2006). Actividad antimicrobiana de un grupo de Terpeneoides. Comunicaciones Científicas y Tecnológicas. Facultad de Agroindustias. Argentina Recuperado el 10 de febrero de 2014 de http://www.unne.edu.ar/unnevieja/Web/cyt/cyt2006/08-Exactas/2006-E-057.pdf

Munray P., Rosenthal K., Pfaller M. (2006). Microbiología médica. 5 ed. Elsevier. Madrid. p. 87.

Quevauyillers J., Perlemuter L. (2004). Diccionario de enfermería. Enciclopedia practica. Barcelona. pp. 92-93.

Soberón G. (2010). *Pseudomonas aeruginosa*. Instituto de Biotecnología, UNAM. Recuperado el 25 de febrero del 2014 de http://www.biblioweb.tic.unam.mx/libros/microbios/Cap3/

Soetan K. O., Oyekunle M. A., Aiyelaagbe O. O., Faffunso M. A. (2006). Evaluation of the antimicrobial activity of saponins extract of *Shorgum bicolor* L. Monch: *African J. Biotech.*, 5: 2405-2407.

Szakiel A., Packowski C., Henry M. (2011). Influence of environmental abiotic factor on the content of saponins in plants. *Phytochem. Rev.* 10: 471-491.

Tsuzuki J. K., Svidzinski T. I. E., Shinobu C. S., Silva L. F. A., Rodrigues- Filho, E., Cortez D. A. G., Ferreira I. C. P. (2007). Antifungal activity of the extracts and saponins from *Sapindus saponaria* L. *Anais da Acad. Brasileira de Ciências*, *79*: 577-583.

Vibrans H. (2009). Malezas de México. Curcubitacea *Microsechium helleri*. México. Recuperado el 10 de febrero de 2014 de http://www.conabio.gob.mx/malezasdemexico/cucurbitaceae/microsechium-helleri/fichas/ficha.htm

Vignoli R., Seija V. (2008). Principales mecanismos de resistencia antibiótica.

Recuperado el 13 de abril del 2015, de

http://www.higiene.edu.uy/cefa/2008/Principalesmecanismosderesistenciaantibiotica.pdf

Woldemichael G., Wink M. (2001). Identification and biological activities of triterpenoid saponins from *Chenopodium quinoa. J. Agric. Food Chem.*, 49: 2327-2332.

Caracterización de bacterias halófilas aisladas de un cultivo a cielo abierto tipo raceway de espirulina

Mendoza Jiménez Leslie, Patiño Hernández Violeta Montserrat, Martínez-García Martha, Garduño Solórzano Gloria, Monsalvo-Reyes Alejandro C., Campos-Contreras Jorge E.

Bioquímica Molecular, UBIPRO, Herbario FESI. Universidad Nacional Autónoma de México.
FES-Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1
Colonia Los Reyes Iztacala, Estado de México, CP 54090.

marmartinezgar@hotmail.com

Fecha de aceptación: 12 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Los microorganismos halófilos tienen su origen en los tres dominios de la vida: Archea, Bacteria y Eucarya. Con el objetivo de caracterizar morfológica y molecularmente 6 cepas bacterias halófilas aisladas de un cultivo a cielo abierto en sistema “raceway” de espirulina, se realizó una prueba fisiológica para definir el rango de salinidad en el que las cepas bacterianas presentan crecimiento, éstas se inocularon en agar nutritivo a diferentes porcentajes de NaCl, en intervalos de 5, desde 5 hasta 20%. Además, se les aplicó la tinción de Gram y las pruebas bioquímicas de catalasa y oxidasa. El análisis molecular constó del aislamiento de DNA genómico y mediante la PCR se amplificó y secuenció la región del 16S DNAr. Las secuencias obtenidas se analizaron con el algoritmo del BLAST del NCBI. La comparación de las secuencias de las cepas estudiadas, así como los datos morfológicos y bioquímicos mostraron que pertenecen a los géneros: Bacillus, Halomonas y Pseudomonas.

Palabras Clave: *Bacillus, Halomonas*, *Pseudomonas,* halófilas, 16S DNAr.

ABSTRACT

The halophilic microorganisms have their origin in the three domains of life: *Archea, Bacteria* and *Eucarya*. Due to the fact of characterize morphologically and molecularly six strains of halophilic bacteria isolated from an open sky growing in a race-way system of spirulina. A physiological test was made to define the range of salinity where the bacterial strains demonstrate growth; these were inoculated in nutritive agar in different percentages of NaCl in intervals of 5, from 5 to 20%. Also, a Gram’s dying process was applied as well as catalase and oxidase biochemical tests were made. The molecular analysis was about isolating genomic DNA, the 16s DNAr was amplified by PCR. The sequences gotten were analyzed with the BLAST in the database NCBI. The comparison between the sequence of strains studied as well as the morphological and biochemical data showed that these belong to the gender of *Bacillus*, *Halomonas* and *Pseudomonas.*

Key words: *Bacillus, Halomonas*, *Pseudomonas,* halophiles, 16S DNAr.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, se conoce la existencia de organismos capaces de adaptarse a nichos ecológicos llamados ambientes extremos, estos organismos se les conocen como extremófilos. Entre los que se encuentran microorganismos halófilos que tienen su origen en los tres dominios de la vida: *Archea, Bacteria* y *Eucarya*, representados por *Haloquadratum*, *Salinibacter* y *Dunaliella* respectivamente. Estos organismos son capaces de sobrevivir a condiciones que para otros serían adversas, como salinidad hasta 5 M de NaCl (Ma *et. al.*, 2010). Los ambientes hipersalinos se localizan en zonas calientes y secas como los lagos salinos y suelos salados de México (Shimmin*,* 1997).

Las bacterias halófilas pueden clasificarse dependiendo de la salinidad en que se desarrollan como: extremos con crecimiento arriba de 20% de NaCl en el medio, moderados entre 10 a 20% y débiles entre 0.5 - 10% (Mata, 2006). Su adaptación se debe a que la membrana citoplasmática constituye una barrera que separa el citoplasma del medio externo, en el que se producen cambios en la concentración de sales, por lo que debe jugar un papel importante en la respuesta de la célula a dichos cambios. Se ha demostrado que la adaptación de la composición lipídica de las membranas celulares frente a una nueva situación de estrés osmótico incluye modificaciones en el tipo de fosfolípidos existentes en las membranas, y en el tipo de ácidos grasos que forman parte de los lípidos (Madigan *et al.,* 2003).

La principal estrategia que desarrollan los microorganismos halófilos para adaptarse al estrés osmótico, se basa en la acumulación masiva de compuestos solutos compatibles en el citoplasma para compensar la presión osmótica del medio externo (Ramírez *et. al.*, 2006).

Estas bacterias halófilas, además de su importancia ecológica representan una fuente de compuestos y enzimas que son utilizadas en la industria, por lo que es necesario reconocer su diversidad de especies y su uso potencial en biotecnología. Este proceso comienza con la identificación fenotípica de cepas bacterianas, la cual se basa fundamentalmente en la comparación de las características fenotípicas de bacterias desconocidas contra aquellas de cultivos tipo. La fiabilidad de la identificación está en proporción directa al número de características similares. Algunas características son estudiadas al microscopio en fresco y tras tinción Gram generalmente que revela la forma, agrupamiento, estructura de las células y tamaño. Otras pruebas requieren para su lectura el crecimiento con una incubación previa de 18 a 48 h; a este grupo pertenecen la mayoría de las pruebas que detectan componentes metabólicos o aquellas que determinan la sensibilidad de un microorganismo a una sustancia dada tras cultivo. Existen pruebas que se utilizan en la identificación preliminar, con verificación de la actividad de la Catalasa y la Oxidasa (MacFaddin, 1997).

Para bacterias cuya identificación resulta difícil usando los parámetros microbiológicos convencionales, se emplea identificación molecular basada en el ADNr 16S, que es la región más ampliamente utilizada en estudios de filogenia y taxonomía bacteriana (Rodicio *et al*., 2000).

En los últimos años, el análisis genómico de comunidades de microorganismos de ambientes salinos se aborda utilizando la secuenciación masiva –metagenómica- (Caton *et al.,* 2004, Couradeau *et al.*, 2011, Canfora *et al.,* 2014), lo cual no en todos los casos, va acompañada del aislamiento de las cepas, esto limita al conocimiento a solo de la secuencia de los genes estudiados como marcadores. No obstante, según el interés del estudio se hace necesario, además de la detección de los organismos en el sitio a partir de los datos de la secuencia, y se requiere contar con las cepas aisladas.

La búsqueda de especies bacterianas representa un objetivo primordial en el entendimiento de la biología de organismos en ambientes salinos naturales o artificiales. En particular en estos últimos, ha sido abordado en menor escala, por lo cual resulta interesante analizar los sistemas de cultivos a cielo abierto “raceway” de producción de espirulina. Esta cianobacteria crece en aguas mineralizadas, alcalinizadas y en ocasiones calientes (Rodríguez y Triana, 2006), lo cual establece condiciones de un medio selectivo que permite también el desarrollo de otras bacterias. De esta forma, dichos medios de

cultivo constituyen una fuente para el aislamiento de bacterias halófilas, las cuales pueden crecer en consorcio con la cianobacteria, lo anterior representa la oportunidad de encontrar nuevas especies y enzimas con mayor potencial de aplicación biotecnológica. El objetivo del presente trabajo fue caracterizar morfológica y molecularmente a bacterias halófilas provenientes de un cultivo a cielo abierto tipo raceway de espirulina.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las cepas bacterianas 1B, 2B, 5aB, 5bB, 7aB y 6B fueron previamente aisladas de un cultivo a cielo abierto de espirulina en Zacualco, Jalisco, México. Se les aplicó la tinción Gram para observarlas en un microscopio Motic BA310 con un aumento de 100x y así conocer su morfología.

Se realizaron pruebas bioquímicas de la catalasa y oxidasa, utilizando TIPIBACT de BioRad. Como prueba fisiológica de salinidad, en placas de Agar Nutritivo a diferentes porcentajes de NaCl (0, 5, 10, 15 y 20%) se inocularon las 6 cepas bacterianas y se incubaron a 30° por 5 días.

Se realizó la extracción de DNA genómico utilizando los reactivos de MoBio™ (Ultra Clean Tissue & Cell DNA Isolation) de las seis cepas siguiendo las indicaciones del instructivo de uso. Para visualizar el DNA, se realizó una electroforesis en gel de agarosa a 0.8%. En amortiguador TBE 0.5%, y un marcador de peso molecular KAPA Express DNA Ladder, Biosystems y se corrió por 40 min a 80 Volts. Al termino de la corrida el gel se sumergió en Bromuro de etidio diluido, 5 min y se observó el gel bajo luz ultravioleta. La reacción de PCR de amplificación de la región 16S de DNAr se llevó a cabo utilizando los primers RD1Eubac (5'-AAGGAGGTGATCCAGCC-3´ y FD1Eubac (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3´) con la enzima MyTaq™ DNA Polimerasa de BIOLINE. La reacción de amplificación se verificó por electroforesis en gel de agarosa 1.2% en las condiciones mencionadas anteriormente. La reacción de secueciación del amplicón del gen 16S se llevó a cabo usando el kit Big Dye Terminator versión 3.1, y se corrió en un equipo ABI / Hitachi 3130xl Genetic Analyzer de la Unidad de Biotecnología y Prototipos de la FES Iztacala.

Para el análisis de la secuencia del 16S se utilizaron los recursos del NCBI-BLAST *Basic Local Alignment Search Tool* (herramienta de alineamiento local por pares) para identificar la taxonomía de las cepas. Además, se construyó un árbol filogenético usando el programa Geniuos v8.1.

RESULTADOS

Como resultado de las pruebas microbiológicas convencionales (Tabla 1), se encontraron dos bacilos con espora, dos de ellos con Gram positivos (6B y 7aB), una cepa Gram negativa (1B), un bacilo Gram positivo (5aB), dos cocobacilos Gram negativos (2B y 5bB). Todas las cepas presentaron un resultado positivo a las pruebas de catalasa y oxidasa.

Tabla 1 *.Resultados de cepas, en función de pruebas morfológicas.*

Cepa	Gram	Forma	Oxidasa	Catalasa
1B	Negativo	Bacilo	+	+
2B	Negativo	Cocobacilo	+	+
5aB	Positivo	Bacilo	+	+
5bB	Negativo	Cocobacilo	+	+
6B	Positivo	Bacilo con espora	+	+
7aB	Positivo	Bacilo con esporas	+	+

En la tabla 2, se muestra el resultado de la prueba fisiológica de las cepas, cinco mostraron crecimiento óptimo a una concentración de 5% de NaCl, la cepa 1B y 2B se desarrollaron hasta una concentración de 15% de NaCl en el medio.

Tabla 2. *Prueba fisiológica de tolerancia a la salinidad (NaCl) de cepas bacterianas.*

Cepa	Característica	5%	10%	15%	20%
1B	*Halomona sp.*	+	+	+	-
2B	*Halomona sp.*	+	+	+	-
5aB	*Bacillus sp.*	+	-	-	-
5bB	*Pseudomona alcaligenes*	+	-	-	-
6B	*Bacillus sp.*	+	-	-	-
7aB	*Bacillus subtilis*	+	-	-	-

Los resultados del BLAST se muestran en la tabla 3, se analizaron alrededor de 1400 pares de bases (pb), a excepción de la cepa 6B, de la cual solo presento 897 pb. En este mismo cuadro, se indican los números de acceso y los datos de la especie correspondiente con la que presentó mayor similitud; se encontraron dos *Halomonas* no cultivadas (cepas1B y 2B), una *Pseudomonas alcalophila* (cepa 5Bb); en tanto que del género *Bacillus* correspondio a *Bacillus subtillis* (cepa 5aB), *Bacillus pumillis* (cepa 6B) y *Bacillus axarquiensis* (cepa 7aB). Todas con un porcentaje de identidad mayor a 98% con una excepción (cepa 5Bb) que presentó 75.5%.

Tabla 3. *Cepas relacionadas según el análisis del BLAST*

Cepa	Número de Pares de Bases (pb)	% identidad	Número Acceso GenBank	Característica
1B	1464	99.1%	EU305583	*Halomona* no cultivada
2B	1432	99%	EU44679	Halomona no cultivada
5aB	1420	75.7%	AM990996	*Bacillus subtillis*
5bB	1442	98.8%	JK85384	*Pseudomonas alcalophila*
6B	897	98.5%	JN217491	*Bacillus pumillus*
7aB	1464	99.7%	DQ993670	*Bacillus axarquiensis*

Con base en el alineamiento de las secuencias del 16S DNAr, se construyeron los arboles filogenéticos para las dos cepas de *Halomonas* (Figura 1) y la cepa de *Pseduomonas* (Figura 2).

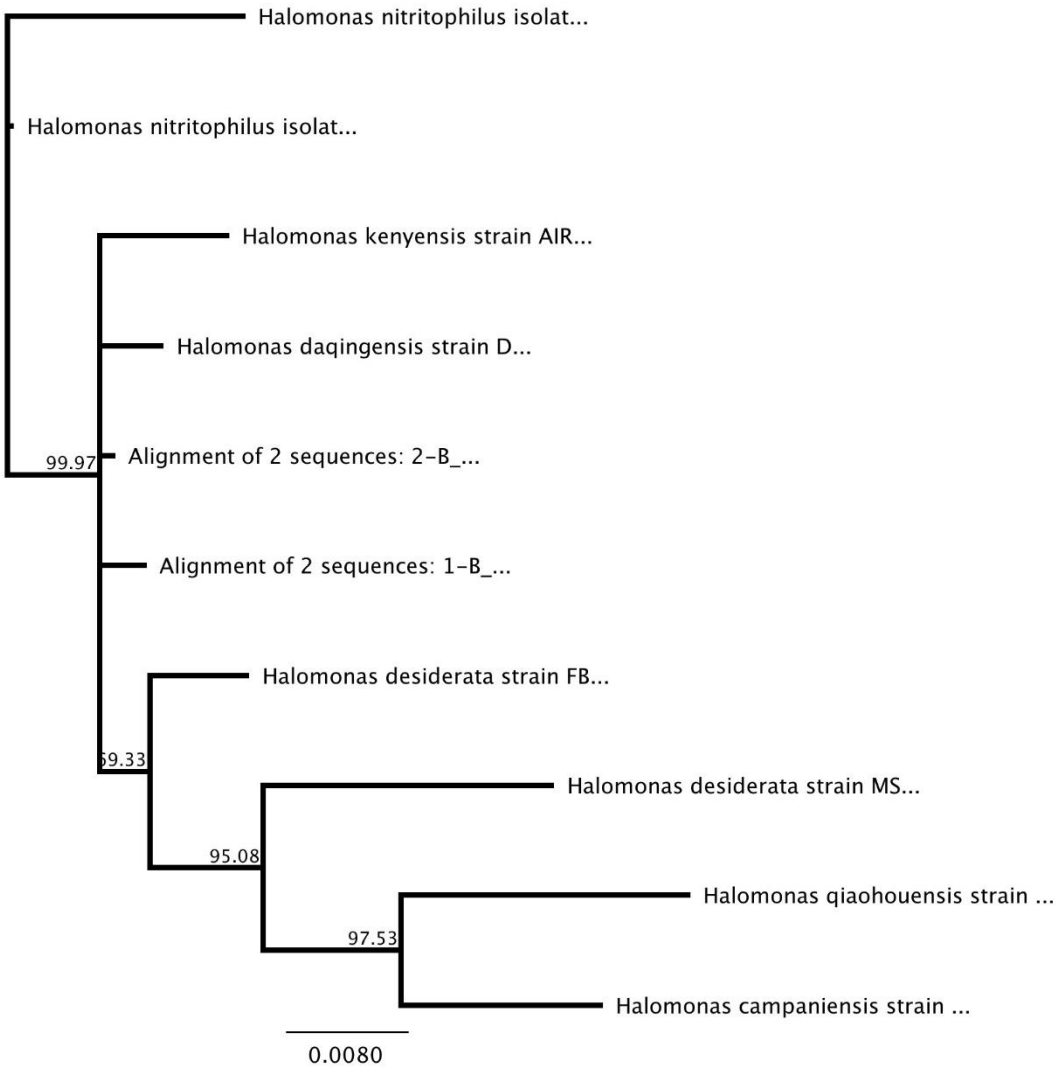


Figura 1. *Árbol consenso obtenido con 1435 pb pertenecientes a una secuencia parcial de la región del 16S, obtenido con el método Neighbor-Joining usando el modelo HKY con 10,000 repeticiones*

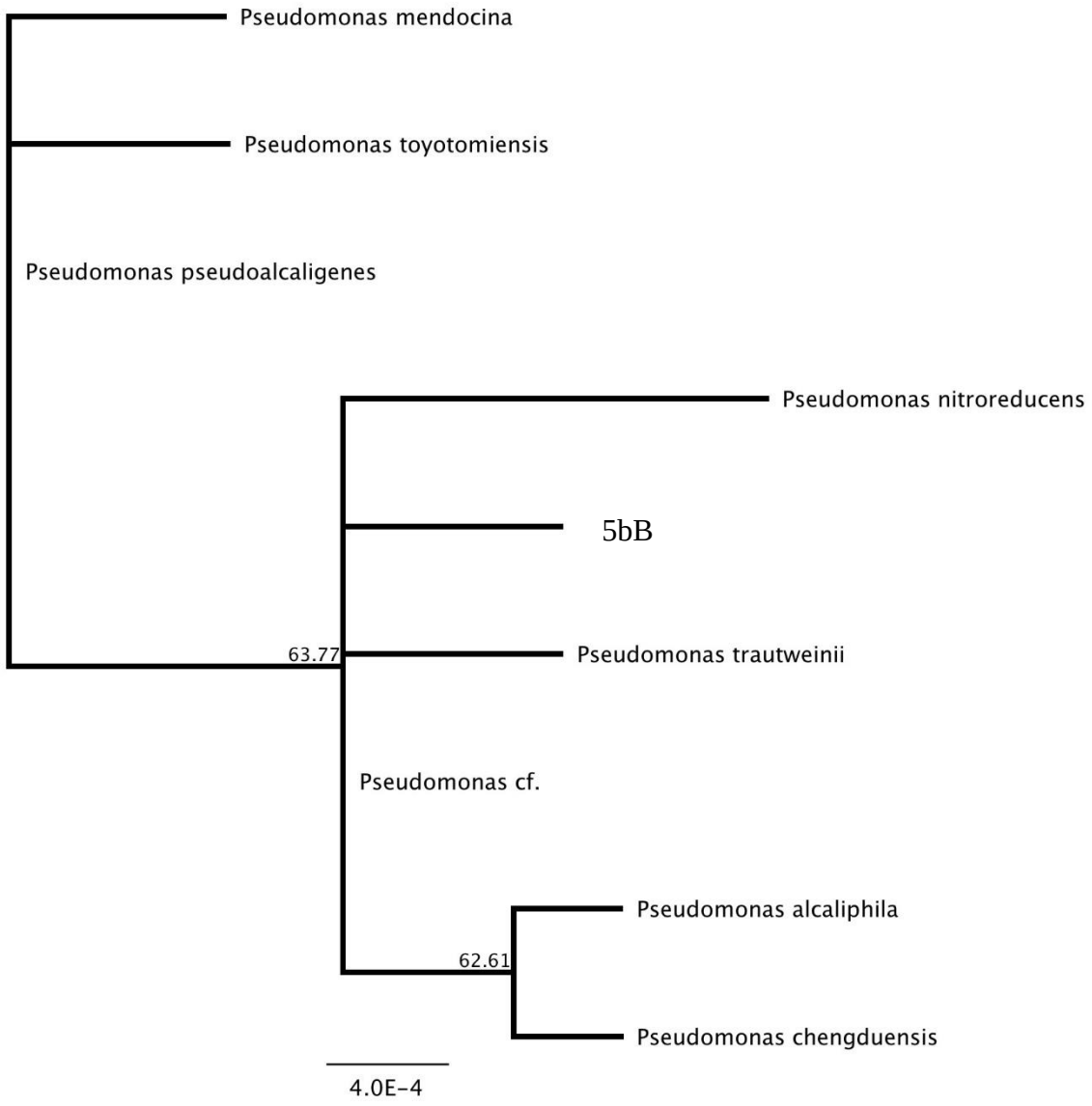


Figura 2. *Árbol consenso obtenido con 1378 pb pertenecientes a una secuencia parcial de la región del 16S, obtenido con el método Neighbor-Joining usando el modelo Tamura-Nei con 10,000 repeticiones.*

DISCUSIÓN

En la naturaleza conviven organismos en diferentes hábitats ya sea agua, suelo y aire, en condiciones distintas de temperatura, humedad, y en este caso la salinidad. Estos organismos se han registrado para conocer la diversidad existente bajo dichas condiciones particulares, tal es el caso de la zona de reserva de la Biósfera de Cuatro Ciénegas, donde se han aislado organismos halófilos que incluyen bacterias del género *Halomonas* (Castro *et al.,* 2011), además se reportan diferentes taxa de cianobacterias (Benavides *et al.,* 2004), lo anterior evidencia el crecimiento en consorcio de éstos organismos de manera natural.

Las cepas estudiadas se aislaron de un sistema de cultivo artificial tipo raceway a cielo abierto de espirulina, esta cianobacteria crece a una concentración de NaCl aproximadamente de 25g/L a 35 g/L. En general esta forma de cultivo no es axénica y es difícil mantener una sola especie, debido a la facilidad de contaminación biológica, que puede incluso suponer la presencia de bacterias u otros microorganismos (Ruiz, 2011). El estudio profundo de estos complejos sistemas permiten inclusive desarrollar patentes, recientemente se patentó la producción de ácido sulfhídrico partir de azufre mediante un consorcio microbiano alimentado con espirulina (Cotoras y Martínez, 2014).

Estudios en microorganismos halófilos han demostrado su capacidad de crecimiento y adaptación a un óptimo de 10% (NaCl). Se han descrito halófilos moderadas con predominancia de los géneros como las *Halomonas* del filo *proteobacteria,* las cuales son capaces de crecer con altas concentraciones de sal dentro de un rango del 5 al 25%. Las pruebas fisiológicas permitieron comprobar el estándar de crecimiento característico de este tipo de microorganismos halófilos; dos cepas estudiadas son capaces de crecer concentraciones de NaCl, 15% de NaCl 1B y 2B (Tabla 2), lo cual las ubica dentro de las bacterias halófilas moderadas. El resto de las cepas son cepas Gram positivas, mismas que mostraron crecimiento en 5% de NaCl, por lo que se les puede considerar halófilas débiles. En cuanto a las técnicas bioquímicas todas las cepas analizadas presentaron un resultado positivo en prueba de catalasa y oxidasa (Tabla 1), esto concuerda con las características de las cepas con las presentan similitud (Tabla 3).

Las bacterias identificadas utilizando la región 16S fueron las cepas 1B y 2B mostraron similitud con *Halomonas* (Tabla 3 y Figura 1)*,* son bacterias Gram-negativas, algunos representantes del género son extremófilos y son capaces de tolerar altas concentraciones de sal para el crecimiento (Mata, 2006). Además, según la posición de estas cepas dentro del árbol filógenético (Figura 1), éstas *Halomonas* pudieran pertenecer al grupo 2 (de la Haba *et al.,* 2011), donde se encuentran especies como *H. daqingensis,* la cual forma gránulos de polihidroxialcanoato B (Qu *et al.,* 2011) con importancia biotecnológica. Además, esta cepa muestra actividad denitrificante.

El género *Bacillus* contiene microorganismos, Gram-positivos, con forma de bastón, algunas con endosporas, puede ser aerobio, estricto o anaerobio facultativo. Este tipo de microorganismos presenta un rango de distribución amplio, 3 aislados se identificaron como *Bacillus*, la cepas 6B, 5aB, 7aB (Tabla 2). Por otro lado, el análisis realizado a la cepa 5Bb la agrupo con el género *Pseudomonas*, estos microorganismos se reportan como Gram negativos y oxidasa positivos (Tabla 1 y Figura 2).

La microflora alcalina presente en cultivos de *Spirulina* spp*. Es* generalmente rara y no patógena, como algunas microalgas y bacterias reductoras (Becker, 1982). En comparación con las cepas analizadas en las que se encontró la presencia de *Pseudomonas* reductora que constituye una excelente barrera contra la mayoría de los contaminantes, como bacterias, levaduras, hongos y algas. También se encontró la presencia de dos *Halomonas* y tres cepas del genero *Bacillus* que podrán representar a las raras que menciona Becker.

Además, de considerar el hecho de que la cosecha de la cianobacteria se comercializa con diferentes fines, es de utilidad conocer los géneros bacterianos y si éstas son inocuos para el consumo de los productos que se obtengan a partir de estos cultivos (Ruiz, 2011) tal es el caso de las cepas en estudio, ya que ninguna especie con las que se les relaciona es reportada como patógena (Becker, 1982).

CONCLUSIÓN

Las bacterias aisladas de un cultivo a cielo abierto tipo raceway de espirulina bajo un análisis polifásico mostraron que pertenecían a los géneros *Halomonas*, representadas por dos cepas moderadamente

halófilas, tres cepas de *Bacillus* y una de *Pseudomonas* que mostraron ser halófilas débiles. En ninguno de los casos, las cepas estudiadas presentaron similitud con bacterias reportadas como causales de enfermedad, más bien se agruparon con aislados ambientales y de uso potencial biotecnológico, lo que implica que estas cepas pudieran convertirse en recursos microbiológicos aprovechables.

RECOMENDACIONES

Se requiere definir la especie de cada una de las cepas bacterianas analizadas, en particular las pertenecientes a los géneros *Halomonas* y *Bacillus*, se recomienda el uso de otros marcadores moleculares, contenido de G:C, un mayor número de pruebas de actividades bioquímicas y/o enzimáticas, perfil de ácidos grasos, y microsopía electrónica de transmisión.

REFERENCIAS

Becker E. W., Venkataraman L. V. **(**1982). Biotechnology and exploitation of algae – The Indian Approach -. *Gesellschaft fiir Technische Zusammenarbeit* (GTZ) – Agency for Technical cooperation (GTZ).

Benavides J. E., Garza G. Y., Charles A. V., Rodríguez M. J. (2004). Aislamiento de microorganismos halófilos y cianobacterias de ambientes semidesérticos. XIII Congreso Nacional de Biotecnología y Bioingeniería.

Canfora L., Bacci G., Pinzari F., Lo Papa G., Dazzi C., Benedetti A. (2014). Salinity and Bacterial Diversity: To What Extent Does the Concentration of Salt Affect the Bacterial Community in a Saline Soil? *PLoS ONE*, *9*(9), e106662. doi:10.1371/journal.pone.0106662

Castro P. L., Flores G. A. C., Rodríguez V. A., Aguilar González A. A., Aguilar González C. N., Rodríguez H. R. (2011). Aislamiento y caracterización de microorganismos halófilos de suelos salinos de Cuatro Ciénegas Coahuila, México. *Rev. Cient. Univ. Auton. Coahuila,* 3: 33-43.

Caton T. M., Witte L. R., Ngyuen H. D., Buchheim J. A., Buchheim M. A., Schneegurt M.A. (2004). Halotolerant aerobic heterotrophic bacteria from the Great Salt Plains of Oklahoma. *Microb. Ecol.* 48: 449–462.

Cotoras T. D., Martínez Luco C. P. (2014). Producción de ácido sulfhídrico partir de azufre mediante un consorcio microbiano. Universidad de Chile. Púb. Núm.: WO/2014/067023/A1.

Couradeau E., Benzerara K., Moreira D., Gérard E., Kaźmierczak J., Tavera R., López-García, P. (2011). Prokaryotic and eukaryotic community structure in field and cultured microbialites from the alkaline Lake Alchichica (Mexico). *PLoS ONE*, *6*(12), e28767. doi:10.1371/journal.pone.0028767

De la Haba R. R., Sánchez-Porro C., Ventosa A. (2011). Taxonomy, phylogeny, and biotechnological interest of the Family *Halomonadaceae*. En: Halophiles and hypersaline Enviroments: Current Research and Future trends. Eds. Ventosa A., Oren A., Ma Y. Springer. Berlin. p. 27-64.

Ma Y. H., Galinski E. A., Grant W. D., Oren A., Ventosa A. (2010). Halophiles 2010: Life in Saline Environments. *Appl. Envriromen. Microbiol*. 76: 6971-6981.

MacFaddin J. (1997). Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica. 3° Ed., Médica Panamericana.

Madigan M. T., Martinko J. M., Parker J. (2003). Diversidad Procariótica: *Archea*. En: Madigan, Martinko, Parker. Brock Microbiología de los Microorganismos. Tenth edition. Ed. Pearson-Prentice Hall, Madrid.

Mata G. J., (2006). Caracterización de los exopolisacáridos producidos por microorganismos halófilos pertenecientes a los géneros *Halomonas Idiomarina* y *Salipiger*. Tesis de Doctorado. Universidad de Grana. España.

Qu L., Qiliang L., Zhu F., Hong X., Zhang J., Sahao Z., Sun X. (2011). *Halomonas daqiaonensis* sp. nov., a moderately halophilic, denitrifying bacterium isolated from a littoral saltern*. Inter. J. Sys. Evol. Microb.,* 61: 1612-1616.

Ramírez D. N., Serrano R. J., Sandoval T. H. (2006). Microorganismos extremófilos. Actinomicetos halófilos en México. *Rev. Mex. De Ciencias Farmacéuticas*, 37: 56-71.

Rodicio M. R. y Mendoza M. C. (2000). Identificación bacteriana mediante secuenciación del ARNr 16S: fundamento, METODOLOGÍA y aplicaciones en microbiología clínica Departamento de Biología Funcional 238-45. España. Recuperado el 22 de mayo del 2015, de http://apps.elsevier.es/watermark/ctl_servlet?_f=10&pident_articulo=13059055&pident_usuario=0&pcontactid=&pident_revista=28&ty=127&accion=L&origen=zonadelectura&web=www.elsevier.es&lan=es&fichero=28v22n04a13059055pdf001.pdf

Rodríguez C. R. A., Triana S. F. C. (2006). Evaluación del pH en el cultivo de Spirulina spp. (=Arthrospira) bajo condiciones de Laboratorio. Tesis de Lic. Microbiología Industrial. Pontificia Universidad Javeriana Facultad de Ciencias, Bogotá.

Ruiz M. A. (2011). Puesta en marcha de un cultivo de microalgas para la eliminación de nutrientes de un agua residual urbana previamente tratada anaeróbicamente. Máster Universitario en Ingeniería Hidráulica y Medio Ambiente: 24-25, 34.

Shimmin D. (1997). Evolutionary divergence and salinity-mediated selection in halophilic Archaea. Microbiology and Molecular Biology Reviews. University of British Columbia, Vancouver, Canada. 1: 90-104.

Actividad ligninolítica de hongos aislados de suelo contaminado con hidrocarburos crecidos en tres soportes ligninocelulósicos

Ávila Jiménez Miguel[1], Castaños Núñez Alitzel, Cruz Colín María del Rocío[1], Castañeda Briones María Teresa[1], Cuevas Díaz María del Carmen[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180. Col. Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

[2]Universidad Veracruzana, Campus Coatzacoalcos. Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad Veracruzana Km 7.5, Paraíso Coatzacoalcos, Coatzacoalcos, Ver. México, CP 96538.

miaj@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 26 de juno de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se realizó el crecimiento de cinco cepas de hongos (F, HBG, HBC9, HBC12 y M1H5), en tres soportes ligninocelulósicos; aserrín de pino, bagazo de caña y pasto, para observar su desarrollo y determinar la actividad enzimática de Lacasa, Lignina Peroxidasa y Manganeso Peroxidasa con el propósito de evaluar su posible aplicación en la restauración de suelos contaminados con hidrocarburos. A partir de cultivos desarrollados en los soportes ligninocelulósicos se obtuvieron extractos enzimáticos para determinar su actividad ligninolítica. Las mayores actividades para Lacasa se presentaron en aserrín y bagazo con las cepas F, HBG y M1H5 mientras que para Lignina Peroxidasa se observaron en aserrín con las cepas HBG, M1H5 y HBC12. Todos los extractos presentaron actividad de Manganeso Peroxidasa dando los mejores resultados en el bagazo con las cepas HBG, F y M1H5. Los cinco extractos de las cepas presentaron actividad enzimática por lo menos para una enzima. Las cepas HBG y M1H5 dieron actividad para las tres enzimas.

Palabras clave: hongos ligninolíticos, soportes ligninocelulosicos, actividad de: lacasa, lignina peroxidasa y manganeso peroxidasa.

ABSTRACT

Five fungi strains (F, HBG, HBC9, HBC12 and M1H5) were grown on three ligninocellulosic supports: sawdust of pine, cane bagasse and green grass to assay enzymatic activities for Lacasse, Lignin Peroxidase and Manganese Peroxidase as a test of the possible application in the use of remediation of polluted soils with hydrocarbons. From cultures growth on ligninocellulosic materials, enzymatic extracts were prepared. The highest activities for Lacasse were using sawdust and bagasse with the strains F, HBG and M1H5, while for Lignin Peroxidase were using sawdust with the strains HBG, M1H5 and HBC12. All extracts showed activity for Manganese Peroxidase. The highest activity for Manganese Peroxidase was on bagasse with the HBG, F and M1H5. The five strains showed enzymatic activity at least for one enzyme the best ones being HBG, F and M1H5. The strains HBG and M1H5 showed activity for three enzymes.

Key words: ligninolytic fungi, ligninocellulosic supports, activity of Lacasse, lignin peroxidase, and manganese peroxidase.

INTRODUCCIÓN

Los hongos ligninolíticos, así como sus enzimas, tienen potencial aplicación en la biorremediación de suelos y aguas contaminadas, porque la baja especificidad de estas enzimas les permite oxidar una amplia variedad de compuestos xenobioticos. Las enzimas degradadoras de lignina comprenden principalmente tres tipos: lignina Peroxidasa (LiP), Manganeso Peroxidasa (MnP) y Lacasa (Lcc). En la biorremediación de suelos, los hongos ligninolíticos normalmente son aplicados en forma de micelio crecido sobre algún material ligninocelulósico. Esta forma de inoculación permite obtener una abundante colonización del suelo, mantener su crecimiento por un periodo prolongado dado su aporte de carbono y favorecer la producción de enzimas ligninolíticas (Quintero *et al*., 2006).

El objetivo del presente trabajo es observar el crecimiento de cinco cepas de hongos en tres tipos de soporte y determinar su actividad ligninolítica para seleccionar un soporte y una cepa que pueda ser utilizada para la restauración de un suelo contaminado.

METODOLOGÍA

Se utilizaron cinco cepas de hongos, las cuales forman parte del cepario del Laboratorio de Microbiología Ambiental de la UAM-A. Una cepa (F) fue aislada de madera en descomposición (Garzón y Rodríguez, 2009) y las cuatro restantes (HBG, HBC9, HBC12 y M1H5) fueron aisladas de un suelo contaminado con hidrocarburos (Cruz Colín *et al*., 2011). Se preparó una suspensión de esporas de cada cepa a partir de cultivos desarrollados en agar extracto de malta durante dos semanas a temperatura ambiente. Se utilizó un medio salino estéril para preparar la suspensión de esporas cuya composición por litro fue: 5.0 g glucosa, 2.0 g KH_2PO_4, 0.5 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0.1 g $CaCl_2$ y 0.5 g de tartrato de amonio (Steffen *et al*., 2000)

Los soportes ligninocelulósicos que se utilizaron para evaluar el crecimiento de los hongos fueron: residuos de jardinería (pasto), aserrín de pino y bagazo de caña. Se agregaron 10 g de soporte en base seca, en un recipiente de vidrio de 450 mL de capacidad. El pasto y bagazo fueron humedecidos con medio salino en una proporción de 5.0 mL de medio/g de soporte; para el aserrín la relación fue de 3.0 mL de medio/g de soporte. Los recipientes con los soportes fueron esterilizados en autoclave a 15 psi durante 15 minutos. Las botellas con soporte estéril fueron inoculadas en condiciones asépticas con 50 mL de la suspensión de esporas y fueron mantenidas a temperatura ambiente durante cinco semanas. Cada hongo fue sembrado por duplicado en los tres soportes.

Para la determinación de la actividad enzimática se prepararon extractos con los cultivos desarrollados en los soportes ligninocelulósicos, agregando a cada botella en condiciones asépticas, 100 mL de solución buffer de tartrato al 0.25 M, pH 3.5 adicionado con tween 80 al 0.05%. Se agitó durante una hora, centrifugado a 12000 rpm por 12 minutos y filtrado por papel. Los extractos fueron conservados en refrigeración hasta el momento de ser utilizados.
Para medir la actividad enzimática se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV1800. La actividad de Lacasa (Lcc) fue determinada por la oxidación del 2,2'-azino-bis (3-etilbenzotiazolina-6-ácido sulfónico) (ABTS) a 436 nm (Wolfenden y Wilson, 1982). La actividad de Lignina Peroxidasa (LiP) se determinó por la conversión del alcohol veratrílico a veratrilaldehído a 310 nm (Tien y Kirk, 1984). La actividad de Manganeso Peroxidasa (MnP) se determinó por la oxidación del 2, 6-dimetoxifenol (DMP) a 3,3´, 5,5'-tetrametoxidifenolquinona a 469 nm (Kapich *et al*., 2004). En todos los casos se midió la actividad enzimática como el incremento de absorbancia a la longitud de onda señalada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se observó crecimiento de todas las cepas en los tres soportes después de una semana de incubación. El crecimiento de las cepas en aserrín únicamente se presentó en la superficie debido a que se compactó este material. En general, se presentó mayor crecimiento en bagazo y pasto en comparación con el observado en aserrín debido a que estos materiales no se compactaron y presentaron una mayor área. De acuerdo al comportamiento observado en los soportes, el crecimiento de las cepas puede ordenarse en la siguiente forma: F > HBG > M1H5 > HBC12 > HBC9.

En la figura 1 se observa cómo la actividad enzimática de Lcc se vio favorecida en aserrín en comparación con bagazo y pasto. El hongo F presentó la mayor actividad en aserrín. Los hongos HBG y M1H5 mostraron actividad tanto en aserrín como en bagazo, mientras que el hongo HBC9 solo presentó actividad en aserrín.

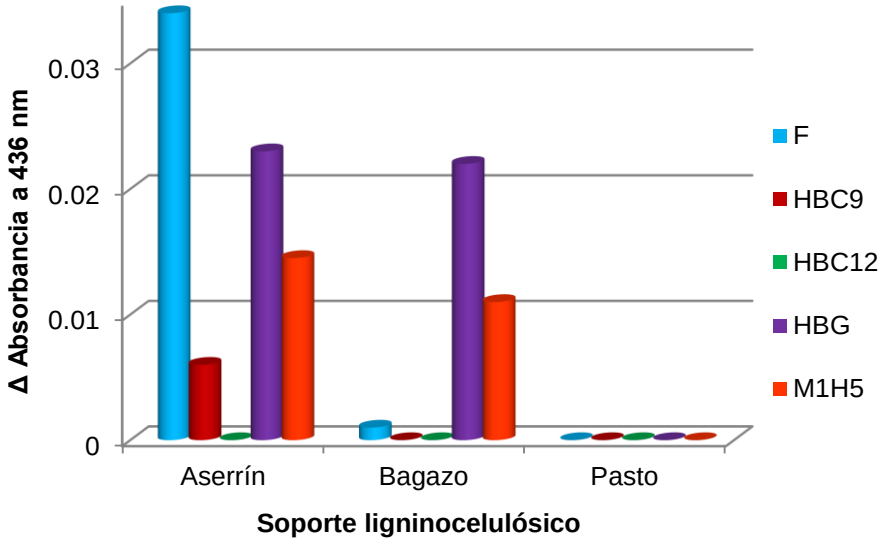


Figura 1. *Actividad de la enzima Lcc para las diferentes cepas.*

Actividad enzimática de LiP únicamente se observó en aserrín (Figura 2). Las cepas de los hongos HBG, M1H5 y HBC12 mostraron actividad para esta enzima.

En la figura 3 se observó actividad enzimática de MnP en los tres soportes probados. En bagazo, los hongos F y HBG fueron los que presentaron mejores resultados, siendo HBG el de mayor actividad. En aserrín, todas las cepas presentaron actividad muy similar. En pasto se observó ligera actividad de las cepas HBG y M1H5. Es importante señalar que la enzima MnP fue la única que se detectó en los tres soportes.

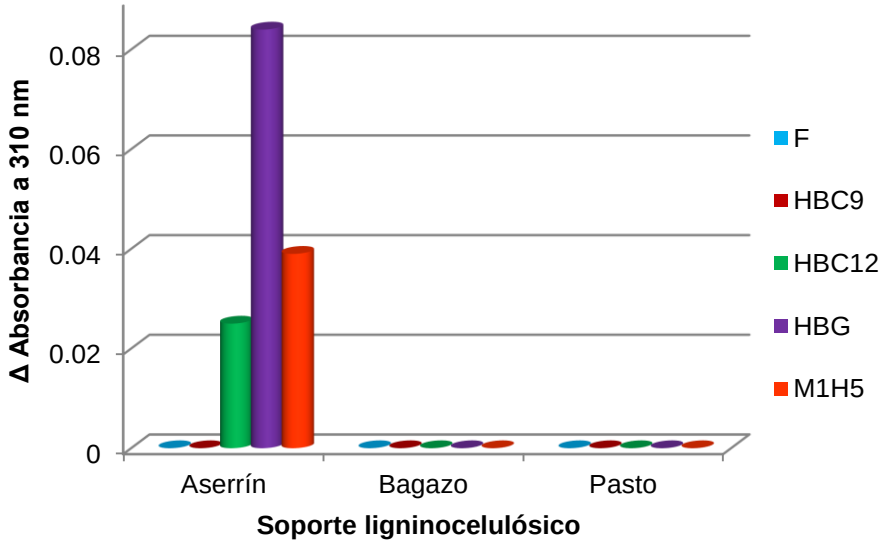


Figura 2. *Actividad de la enzima LiP para las diferentes cepas.*

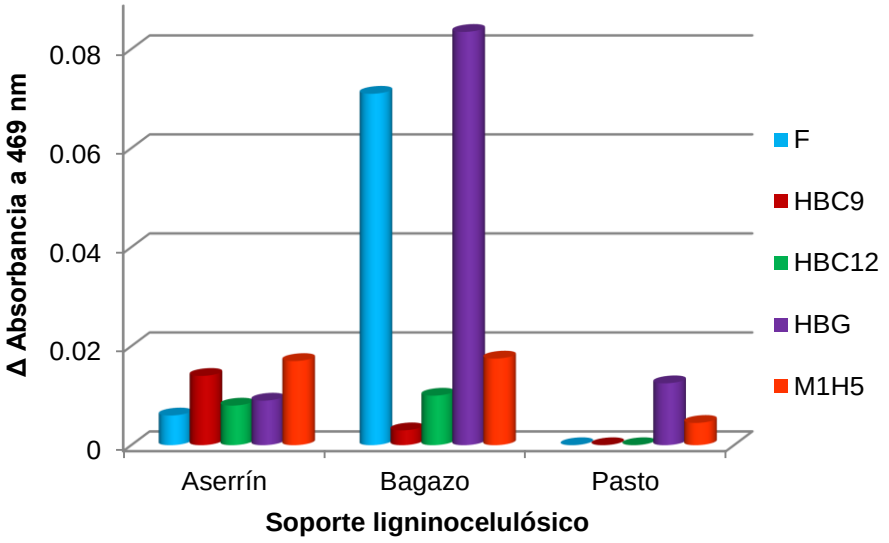


Figura 3. *Actividad de la enzima MnP para las diferentes cepas.*

Con el propósito de comparar los resultados de la actividad enzimática entre las cepas, se calculó la actividad relativa de cada enzima tomando como 100% la mayor actividad observada. Los gráficos que se presentan en la Figura 4 consideran sólo a las cepas que presentaron las mayores actividades relativas en aserrín y bagazo de caña. La cepa HBG presentó la mayor actividad para LiP en aserrín y para MnP en bagazo, además de dar una actividad relativa de Lcc mayor al 60% en bagazo y aserrín.

Estos resultados muestran algunas coincidencias con los encontrados por Quintero *et al*. (2006) utilizando otros hongos; la menor actividad enzimática detectada se observó en pasto, mientras que la mayor actividad de los hongos estudiados se produce en madera. El principal factor al cual se le atribuye este resultado es a la relación carbono-nitrógeno de los materiales.

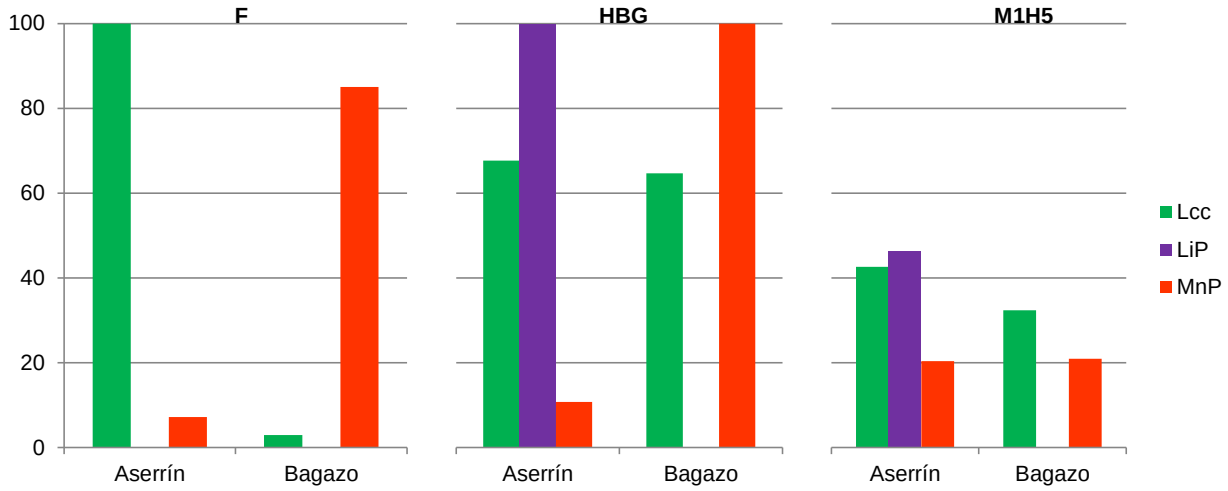


Figura 4. *Mayor actividad relativa observada para las cepas: F, HBG y M1H5.*

CONCLUSIONES

Las cinco cepas tuvieron buen crecimiento en los tres soportes desde la primera semana de incubación. La cepa F fue la que presentó el mejor crecimiento en los soportes ligninocelulósicos seguido por las cepas HBG y M1H5. Los mayores valores de actividad enzimática se dieron para las enzimas LiP en aserrín y MnP en bagazo. Actividad para la enzima Lacasa se observó solamente en aserrín. Las cepas HBG, F y M1H5 fueron las que mostraron mayor actividad enzimática en las tres enzimas evaluadas, por lo que puede concluirse que tienen capacidades potenciales para degradar hidrocarburos. El conjunto de resultados hace de la cepa HBG la seleccionada para realizar los estudios de remediación en suelo contaminado con hidrocarburos utilizando como soporte para su crecimiento bagazo de caña.

REFERENCIAS

Cruz Colín M. R., Cuevas Díaz M. C., Sánchez Díaz L.F., Rodríguez Sena J., Alamina Neyra G., Castañeda Briones M. T., Ávila Jiménez M., García Franco F. (2011). Perfil microbiano durante el proceso de composteo de hidrocarburos adicionando residuos de caña de azúcar. 20 Conferencia de Química. Cuba.

Garzón Ramírez L., Rodríguez Hernández L. I. (2009). Remoción de hidrocarburos totales del petróleo utilizando hongos ligninolíticos aislados de madera silvestre. Proyecto Terminal de Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco. México.

Kapich A. N., Prior B. A., Botha A., Galkin S., Lundell T., Hatakka A. (2004). Effect of ligninocellulose-containing substrates on production of ligninolytic peroxidases in submerged cultures of *Phanerochaete chrysosporium* ME-446. *Enz. Microbial Technol.*, 34: 187-195.

Quintero D., J. C., Feijoo C., G., Lema R., J. M. (2006). Producción de enzimas ligninolíticas con hongos basidiomicetos cultivados sobre materiales ligninocelulósicos. *Vitea*, 13: 61-67.

Steffen K. T., Hofrichter M., Hatakka A. (2000). Mineralization of 14C-labelled synthetic lignin and ligninolytic enzyme activities of litter-decomposing basidiomycetous fungi. *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 54: 819-825.

Tien M., Kirk T (1984). Lignin-degrading enzyme from *Phanerochaete chrysosporium*: purification, characterization, and catalytic properties of a unique H_2O_2-requiring oxygenase. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 81: 2280-2284.

Wolfenden B. S., Wilson R. L. (1982). Radical cations as reference chromogens in kinetic studies of one-electron transfer reactions: pulse radiolysis studies of 2, 2'azinobis-(3-ethylbenzothiazoline-6-sulphonate). *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 2: 805-812.

QUÍMICA DE ALIMENTOS

Acidez total e índice de acidez de once mayonesas comerciales

Rodríguez Arzave Juan Antonio, Ruiz Loaiza Lorena, Miranda Velásquez Lylia Graciela, Molina-Garza Zinnia Judith

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Química. Avenida Manuel L. Barragán y Pedro de Alba s/n. Ciudad Universitaria. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México., CP 64755.

jarzave@hotmail.com

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La mayonesa es una salsa fría utilizada para aderezar los alimentos e impartirles un sabor agradable. Consiste de una emulsión aceite-agua con un contenido mínimo en aceite del 65%, la fase oleosa es un aceite vegetal como el de algodón, soya o maíz, la fase acuosa posee un carácter ácido y contiene diversos componentes. Esta investigación fue emprendida para conocer el grado de deterioro durante el almacenaje de diez mayonesas, determinándoles su pH, Acidez total como ácido acético (%) e Índice de acidez (IA). El pH determinado fluctuó desde 3.21 a 3.86, cumpliendo con la normatividad vigente. Los Índices de acidez (IA) se ubicaron entre 5.25 y 11.64. La Acidez total en todas las mayonesas fue superior a 0.50%, manifestando que indica el aceite ha sufrido un proceso de hidrólisis, liberando ácidos grasos, los cuales incrementan la acidez del producto; señala también, que las mayonesas han comenzado a sufrir un proceso de rancidez y pérdida de sus propiedades organolépticas.

Palabras clave: mayonesa, índice de acidez, acidez total.

ABSTRACT

Mayonnaise is a cold sauce used to flavor foods and providing them with a pleasant taste. It consists of an emulsion of oil and water containing at least 65% in oil, the oil phase is a vegetable oil such as cotton, soybean or corn oil; aqueous phase contains various components and have acidic character. This research was undertaken to know the degree of deterioration during storage of ten mayonnaises, determining them its pH, Titratable Acetic Acidity and Acid Value. All mayonnaises had pH values from 3.21 to 3.86, in compliance with current regulations. The Acid Values (IA) determined were between 5.25 and 11.64. In all cases the Titratable Acetic Acidity was greater than 0.50%, which indicates the initiation of the oil hydrolysis process of oil with the release of fatty acids which cause an increase in the acidity of the product, likewise, designates a initiation of the of rancidity process and loss of organoleptic properties of the mayonnaise.

Key words: mayonnaisse, acid value, titratable acidity.

INTRODUCCIÓN

En la alimentación de los mexicanos se incorporan tradicionalmente diversas salsas o aderezos, pero las más preferidas son la mayonesa, el kétchup y la mostaza. Aunque hoy en día, la mayonesa es quizá una de las salsas más usadas en todo el mundo, su producción comercial data de la primera década del siglo XX y su popularidad se extendió a América entre 1917 y 1927 (Abu-Salem y Abou-Arab, 2008). En cuanto a su consumo, investigaciones realizadas en el año 2013 determinaron que Chile ocupa el noveno lugar entre los principales países consumidores del mundo, posición que comparte con países como Lituania, Rusia y Bélgica con 2.28 kilogramos per cápita (Euromonitor Internacional, 2013); en México, el consumo per cápita de mayonesa es tan sólo de 910 gramos al año, esta cifra lo ubica en el cuarto lugar entre los consumidores en Latinoamérica, observándose además que este aderezo tiene una penetración del 83% (Alonso *et al*, 2011).

La mayonesa es una emulsión de aceite en agua (o/w) de consistencia semisólida que puede variar desde pasta a crema, presenta un aspecto homogéneo, color generalmente amarillo de intensidad variable, con una textura cremosa y sabor característico (Boatella Riera *et al*, 2004). Se elabora principalmente a base de aceite vegetal comestible, yema de huevo, sal, jugo de limón y/o vinagre, mostaza y agua (Chirife *et al*, 1989, Kish y Elsheshetawy, 2013); su fabricación a nivel comercial incorpora especias, edulcorantes y aditivos alimenticios (Anónimo, 2003).

La legislación mexicana (NMX-F-021-S-1979) y la de otros países han establecido que el contenido mínimo de aceite en las mayonesas debe ser del 65%. En España, los niveles de aceite rondan el 80%, tal como lo han establecido los países que integran la Comunidad Económica Europea (Berjano y Gallegos, 1991). Este alto nivel de aceite aunado a los ingredientes acídicos hacen de la mayonesa un producto microbiológicamente estable (Tayfur *et al*, 2013), sin embargo, al igual que todos los alimentos grasos, es susceptible a deterioro, debido a la autooxidación del aceite presente en la emulsión (Abu-Salem y Abou-Arab, 2008). En una mayonesa, la fase acuosa posee un carácter ácido y en ella aparecen disueltos azúcares, sales y proteínas (Boatella Riera *et al*, 2004).

En cuanto al tipo de aceite a utilizar no existen limitaciones, sin embargo, el aceite de soya es el más extensamente utilizado, pero también suelen emplearse los aceites de colza, maíz, oliva, o girasol (Badui-Dergal, 2006).

Desde hace muchos años, para caracterizar la composición y estado de las grasas, la lipoquímica ha establecido una serie de índices para determinar ciertos grupos funcionales o ciertos componentes (Belitz *et al*, 2009). Entre las especificaciones fisicoquímicas que la mayonesa debe cumplir, la normatividad mexicana ha establecido que el pH será entre 3.4 y 4.0, contenido de aceite entre 65 y 67%, Índice de Peróxido con un máximo de 20 meq y una Acidez total como ácido acético entre 0.25 y 0.50% (NMX-F-021-S-1979).

Existen dos maneras de expresar la acidez de un aceite: el ***Índice de acidez*** **(IA)** definido como el número de miligramos de KOH necesarios para neutralizar los ácidos orgánicos libres presentes en un gramo de materia grasa, parámetro que se utiliza para verificar la calidad de una grasa en una primera caracterización (Belitz *et al*, 2009) y la ***Acidez total*** o grado de acidez, que es el porcentaje de ácidos grasos libres que contiene una grasa, resultantes de la hidrólisis o descomposición lipolítica de los triglicéridos, ya sea por hidrólisis enzimática, acción bacteriana o procesamiento químico; generalmente se expresa en gramos de ácido oleico por cien gramos de grasa (% p/p), sin embargo, la especificación federal para la mayonesa recomienda que la acidez se exprese en términos de ácido acético en la fase acuosa (Hart y Fisher,1991; García Rodríguez,2008).

Para los aceites vegetales, una acidez menor al 1% de ácido oleico define a un aceite extra virgen y señala que su proceso de extracción ha sido cuidadoso y poco agresivo, así mismo, es un indicador de que el fruto no ha sido maltratado durante la recolección o el transporte. Cuando la Acidez total señala

cifras altas indica que el aceite no ha sido refinado (Belitz *et al*, 2009) o bien, como ocurre con la mayonesa, es una manifestación de la actividad de microorganismos ácido tolerantes, como las bacterias del ácido láctico presentes en la fase acuosa de la mayonesa o a la actividad de enzimas hidrolíticas y oxidativas presentes en la yema de huevo (Kish y Elsheshetawy, 2013). Por consiguiente, la Acidez total mide el grado de descomposición lipolítica de los triglicéridos presentes en el aceite e indica tanto el inicio de un proceso de ranciedad como el nivel de decaimiento en las cualidades sensoriales del aderezo.

Esta investigación estableció como objetivo determinar ciertos parámetros fisicoquímicos, entre ellos el pH, Índice de Acidez (IA) y Acidez total titulable como ácido acético (%p/p), a diez mayonesas comerciales usualmente adquiridas por los consumidores en los centros comerciales establecidos en la zona metropolitana de Monterrey, Nuevo León; para conocer el grado de deterioro que ha sufrido el aderezo durante su almacenamiento en anaquel.

METODOLOGÍA

Muestra de trabajo

Las diez muestras de trabajo se consiguieron mediante un muestreo aleatorio en tiendas de autoservicio ubicadas en las ciudades de Monterrey y San Nicolás de los Garza, N. L. Se consiguió mayonesa Heinz, con jugo de limón en presentación de 190 gramos; mayonesa McCormick, con omega 3, vitamina E y jugo de limones, en presentación de 190 gramos; mayonesa Hellmann's con jugo de limón, frasco de 228 gramos; mayonesa Aurrera, con omega 3 y jugo de limón, en presentación de 190 gramos y mayonesa Kraft, con jugo de limones, en presentación de 195 gramos; mayonesa Great Value, con omega 3 y jugo de limón en presentación de 190 gramos; mayonesa Star Value, reducida en grasa, en presentación de 390 gramos; mayonesa Tuny, con jugo de limón, presentación 190 gramos; mayonesa McCormick light con omega 3 y vitamina E, presentación de 350 gramos, mayonesa Soriana con jugo de limón, en presentación de 370 gramos.

Las muestras se mantuvieron bajo refrigeración a 4°C.

Determinación del pH

Dentro de una bolsa ziploc de 18 x 20 cm con cierre hermético se pesaron 10 gramos de mayonesa, empleando para ello una balanza analítica Velab VE-204 con precisión de 0.0001 g, se añadieron 100 mL de agua destilada a pH 7.0 utilizando una probeta Pyrex con capacidad de 100 mL y se agitó manualmente por 5 minutos. Una vez obtenida una suspensión homogénea, con una pipeta serológica Pyrex, se transfirieron 5 porciones de 10 mL de la mezcla a recipientes de plástico No. 0 con capacidad de 20 mL y se procedió a medir el pH usando un potenciómetro Science Medic modelo SM-38W, previamente calibrado a pH 7.0 y 4.0, con una eficiencia electromotriz de 0.95. Se registró el pH promedio de las cinco repeticiones.

Método para la Determinación de la Acidez total e Índice de acidez.

En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se pesaron 5 gramos de la mayonesa, usando una balanza analítica Velab VE-204 con precisión de 0.0001 g, se añadieron 50 mL de alcohol etílico absoluto CTR Scientific con una pipeta serológica de 50 mL marca Costar® y 1 mL de Fenolftaleína al 1 % p/v en etanol, usando una pipeta serológica Pyrex. En el interior del matraz se depositó una barra magnética de 39 x 7 mm y el matraz se colocó sobre una base magnética Speedsafe®. Luego, se aplicó agitación durante 5 minutos para disponer de una suspensión homogénea.

Posteriormente, la mezcla se tituló frente a una disolución estandarizada de Hidróxido de potasio 0.1 N dispuesta en una bureta Kimax de 25 mL. Durante la adición del agente titulante se aplicó agitación

usando una base magnética Speedsafe®, pero antes de alcanzar el punto de equivalencia, la solución de hidróxido se adicionó gota a gota y el matraz se agitó manualmente. El punto final de la titulación se estableció cuando el vire al color rosa dado por la fenolftaleína se mantuvo durante un minuto. El ***Índice de acidez (IA)*** se calculó aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{ÍNDICE DE ACIDEZ (I. A.)} = \frac{(N)\ (V)\ (56.11)}{(P)} \qquad (1)$$

Donde:

N: Normalidad de la solución de KOH utilizada en la titulación de la muestra

V: Volumen de solución de KOH gastados en la titulación de la muestra

56.11 : equivalentes de KOH

P: masa de la muestra en gramos

La ***Acidez total libre*** o Grado de acidez expresado como el porcentaje de ácido acético, se calculó con la siguiente fórmula:

$$\text{ACIDEZ TOTAL COMO \% ÁCIDO ACÉTICO} = \frac{(N)\ (V)\ (0.060)}{(P)} \qquad (2)$$

Donde:

N: Normalidad de la solución de KOH utilizada en la titulación de la muestra

V: Volumen de solución de KOH gastados en la titulación de la muestra

0.060 : miliequivalentes de Ácido acético

P: masa de la muestra en gramos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mayonesas, al igual que las mantecas o grasas alimentarias forman parte de la dieta cotidiana y debido a su envejecimiento sufren deterioro por acción microbiana, actividad de enzimas o por efecto del calor, aire y luz, liberando ácidos grasos que modifican la acidez de la salsa. Esta investigación fue emprendida con la finalidad de cono conocer el grado de envejecimiento que han sufrido diez mayonesas que son notablemente demandadas entre los consumidores de la zona metropolitana de Monterrey durante su permanencia en el anaquel, determinando para ello ciertos parámetros analíticos como son su pH, Acidez total e Índice de acidez. Las cifras obtenidas fueron sometidas a un análisis estadístico y los resultados de la estadística descriptiva se presentan en la Tabla 1, en ella se observa que el pH detectado varió entre 3.21 para la mayonesa de la marca McCormick Light hasta 3.86 para el aderezo

Aurrera, con excepción de la mayonesa McCormick Light, las demás cumplieron con la normatividad vigente respecto a este indicador.

En relación a la Acidez total expresada como % p/p de ácido acético, se encontró que las 10 mayonesas mostraron valores superiores al límite permisible que es de 0.50 %, siendo la mayonesa McCormick Light la que mostró el mayor porcentaje de acidez, con un valor de 1.31%. Para todos los registros obtenidos se observó que la desviación estándar y los coeficientes de variación se ubicaron por debajo de 0.027 y 3.82%. Al aplicar un análisis estadístico para averiguar el tipo de distribución al que se ajustan los datos recabados, la prueba de Kolmogorov Smirnov reveló que para las 10 muestras de mayonesa analizadas, los porcentajes de Acidez total mostraron una distribución normal. Al comparar la Acidez total promedio de las 10 muestras aplicando un análisis de varianza (ANOVA), el ensayo mostró que existe una alta diferencia estadísticamente significativa entre las muestras analizadas ($F=3,225.62$, $p<0.01$). La prueba de Tukey evidenció la existencia de 7 grupos, el primero, segundo, tercero, sexto y séptimo conformados por las mayonesas de la marca Great value, Hellmann´s, McCormick, Soriana y McCormick light respectivamente; un cuarto grupo lo forman las mayonesas Aurrera y Heinz, cuyos porcentajes de Acidez total no presentan diferencia significativa entre sí y finalmente un quinto grupo integrado por los aderezos Start value, Kraft y Tuny los cuales presentan una Acidez total promedio similar.

Tabla 1. *Acidez total e Índice de acidez de 10 mayonesas comerciales*

Mayonesa	pH	Acidez total (% p/p de ácido acético)			Índice de acidez (mg de KOH/g)		
		Promedio*	Desviación estándar	Coeficiente de variación	Promedio*	Desviación estándar	Coeficiente de variación
Aurrera	**3.86**	**0.71**	0.027	3.82	**6.69**	0.256	3.82
Great Value	**3.70**	**0.56**	0.015	2.73	**5.25**	0.143	2.73
Heinz	**3.67**	**0.72**	0.013	1.78	**6.70**	0.119	1.78
Hellmann's	**3.73**	**0.62**	0.018	2.95	**5.80**	0.171	2.95
Kraft	**3.55**	**0.94**	0.012	1.24	**8.75**	0.108	1.24
McCormick	**3.78**	**0.68**	0.012	1.74	**6.33**	0.110	1.74
McCormick Light	**3.21**	**1.31**	0.027	2.08	**12.23**	0.254	2.08
Tuny	**3.58**	**0.94**	0.020	2.14	**8.80**	0.188	2.14
Soriana	**3.51**	**1.24**	0.014	1.11	**11.64**	0.129	1.11
Star Value	**3.40**	**0.93**	0.020	2.12	**8.70**	0.184	2.12

*, n= 8 repeticiones

En virtud a que todas las mayonesas estudiadas presentaron valores de Acidez total mayores a 0.50% p/p de ácido acético, esta condición es un reflejo de que el producto ha entrado en un proceso de envejecimiento, caracterizado por la degradación hidrolitica de los triglicéridos constituyentes de los aceites, con la liberación concomitante de ácidos grasos. Tales cifras indican además que, la mayonesa ha iniciado también un proceso de rancidez, el cual está asociado a un decaimiento de las cualidades organolépticas del producto. Sin embargo, hasta el momento del análisis, ambos procesos no han ocasionado un deterioro evidente de los aderezos estudiados.

Los Índices de acidez se ubicaron entre 5.25 para la marca Great value y 12.23 para la mayonesa Mccormick Light, para estos registros la desviación estándar fue inferior a 0.256 mientras que los coeficientes de variación determinados no superaron el 3.82%.

CONCLUSIONES

La reglamentación sanitaria vigente en nuestro país, marcada por la Norma Mexicana NMX-F-021-S-1979, establece que las mayonesas deben presentar un pH comprendido en un rango de 3.4 - 4.0 y exhibir como máximo un porcentaje de acidez de 0.50 en % de acido acético. Nuestros resultados señalan que, nueve de los diez productos estudiados exhiben un pH que se ajusta a la normatividad. Sin embargo, en lo que respecta a la acidez total, todas las muestras analizadas presentaron cifras superiores al 0.50 %; esto indica que durante el almacenamiento de las mayonesas, el aceite que contienen en una alta proporción, ha iniciado el proceso de lipólisis con liberación de ácidos grasos los cuales incrementan la acidez intrínseca del producto. No obstante, a los niveles detectados, las mayonesas aún no han sufrido modificación en sus propiedades organolépticas.

REFERENCIAS

Abu-Salem F. M., Abou-Arab A. A. (2008). Chemical, microbiological and sensory evaluation of mayonnaise prepared from ostrich eggs. *Grasas y Aceites*, 59 (4): 352-360.

Alonso O., Barrón C., Márquez F., Falomir G. (2011). Grupo Herdez (HERDEZ) Compra. Inicio de Cobertura. Grupo Herdez. *Reporte Inicial*. p. 1-42.

Anónimo. (2003). Mayonesas. *Revista del Consumidor*, No. 312: 22-35

Anónimo. (2013). A los consumidores en Chile les encanta la mayonesa. Euromonitor International. Recuperado el 21 de junio de 2015, de http://blog.euromonitor.com/2013/08/a-los-consumidores-en-chile-les-encanta-la-mayonesa.html

Badui-Dergal S. (2006). Química de los Alimentos. 4ª. Ed. Pearson Educación de México, S. A. De C. V., P. 280.

Berjano M., Gallegos C. (1991). Comportamiento reológico dinámico de mayonesas comerciales: influencia de la temperatura y del contenido en aceite. *Grasas y Aceites*, 42: 376-378.

Belitz H. D., Grosch W., Schieberle P. (2009). Química de los Alimentos. 3ª. Ed. Editorial Acribia, S. A., p. 591-599.

Boatella-Riera J., Codony-Salcedo R., López-Alegret P. (2004). Química y Bioquímica de los Alimentos II. Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona., p. 141-161.

Chirife, J., Vigo M. S., Gómez R. S., Favetto G. J. (1989). Water Activity and Chemical Composition of Mayonnaises. *Journal of Food Science*, 54: 1658-1659.

García-Rodríguez M.P. (2008). Práctica de Laboratorio: Medida de la Acidez del Aceite de Oliva. Innovación y Experiencias Educativas c/Recogidas No. 45

Hart F. l., Fisher H. J. (1991). Análisis Moderno de los Alimentos. 2ª. Reimpresión. Editorial Acribia, S. A., p. 425-429.

Kishk Y. F. M., Elsheshetawy. (2013). Effect of ginger powder on the mayonnaise oxidative stability, rheological measurements, and sensory characteristics. *Annals of Agricultural Scie*nces, 58: 213-220.

NMX-F-021-S-|979. Mayonesa. Mayonnaise. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

Tayfur M., Carik S., Orkun T., Ercan A., Yabanci N. (2013). Microbial quality of retail mayonnaise-base salads. *African Journal of Microbiology Research*, 7: 2269-2273.

Índice de saponificación de mayonesas determinado mediante dos métodos analíticos a escala diferente

Rodríguez Arzave Juan Antonio, Hernández Torres Mario Alberto, Estrada Garza Edgar Allan, Santoyo Stephano Martha Alicia

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Química. Avenida Manuel L. Barragán y Pedro de Alba s/n.
Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 64755.

jarzave@hotmail.com

Fecha de aceptación: 14 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se determinó el Índice de Saponificación (IS) de nueve mayonesas comerciales aplicando el método convencional establecido en la norma mexicana NMX-F-1734-S-1981 y mediante un micrométodo basado en la misma norma. Los coeficientes de variación fueron inferiores a 2.37 y 2.96 respectivamente, señalando una reproducibilidad aceptable. Los nueve IS determinados por ambos métodos fueron estadísticamente diferentes. Además, los datos generados por ambos métodos para 7 de las 9 mayonesas, no mostraron diferencia significativa. Esta información señala que la microtécnica utilizada puede ser considerada como una herramienta alternativa para la determinación del IS en muestras de mayonesa, con el valor agregado de ofrecer menor riesgo, analizar mayor número de muestras en menor tiempo, tener un bajo costo, requerir una infraestructura mínima y ser amigable con el medio ambiente.

Palabras clave: índice de saponificación, mayonesas, micrométodo.

ABSTRACT

The saponification number (IS) of nine commercial mayonnaises was determined aopplying the conventional method established in the Mexican standard NMX-F-1734-S-1981 and also by a micromethod based on the same standard. Coefficients of variation were lower to 2.37 and 2.96 respectively, indicating an acceptable reproducibility. The nine IS determined by both methods were statistically different. In addition, the data generated by both methods for 7 of the 9 mayonnaises, showed no significant difference. This information indicates that the micromethod used may be considered as an alternative tool for the determining of the IS in mayonnaise samples, with the added value of offering lower risk, analyze more samples in less time, being low-cost, require a minimum infrastructure and being friendly to the environment.

Key words: saponification number, mayonnaises, micromethod.

INTRODUCCIÓN

La mayonesa es la salsa fría más ampliamente usada en la gastronomía, su popularidad radica en su exquisito sabor y fácil preparación. Este aderezo es uno de los grandes inventos en la historia culinaria y su origen ha estado rodeado de controversia, la versión más trascendida señala que fue creada en 1756 por el chef del duque Richelieu y servida durante el banquete ofrecido en conmemoración por la victoria de la Guerra de los Siete Años. Este ágape tuvo lugar en la ciudad de Mahón, una población ubicada al este de la isla Menorca en España y a la salsa elaborada para la ocasión se le llamó "mahonnaise" (Campos Lucas, 2010). A partir de entonces la mayonesa se popularizó rápidamente en Francia divulgándose luego por toda Europa y los Estados Unidos (Grüner *et al*, 2008). Su producción comercial ocurrió a principios de los 1900s, popularizándose en América de 1917 a 1927 (Abu-Salem y Abou-Arab, 2008).

En la actualidad la mayonesa es uno de los ingredientes más importantes en la elaboración de diferentes productos alimenticios. Se usa como un elemento decorativo o material crudo en la producción de ensaladas, salsas y platillos diversos (Tayfur *et al*, 2013).

La mayonesa es una emulsión semisólida de aceite vegetal comestible en fase agua (o/w), preparada mecánicamente y debe contener al menos un 65% de grasa total, la cual contribuye a la apariencia, sabor, textura y estabilidad de la emulsión (Marinescu *et al*, 2011; Ott, 1992). El aceite suele ser de oliva, algodón o soya (Bailey, 1984). La fase acuosa tiene un carácter ácido y está compuesta de agua, sal, azúcar, vinagre, proteínas, polisacáridos, aditivos y condimentos especialmente mostaza (Boatella *et al*, 2004; Tayfur *et al*, 2013).

La mayonesa, debido tanto a su alto contenido de grasa como a la incorporación de ingredientes acídicos que disminuyen el pH final del producto, es relativamente estable al deterioro microbiológico, sin embargo, es susceptible a oxidaciones y enranciamientos relacionados a la calidad de las materias primas, principalmente el aceite (Boatella *et al*, 2004). Es común que este ingrediente sufra la hidrólisis o descomposición lipolítica de sus triglicéridos, éste proceso suele activarse durante el almacenamiento del producto, especialmente si no ha estado protegido del aire y la luz (Tayfur *et al*, 2013). El problema de enranciamiento ocasiona alteraciones organolépticas en el aderezo, entre ellos, cambios en el sabor y/o regustos (Boatella *et al*, 2004). Adicionalmente, las mayonesas disminuyen gradualmente su consistencia con la edad debido a la asociación progresiva de las partículas de aceite, ocasionando la separación de las fases, este deterioro del producto es acelerado considerablemente por choque mecánico o vibraciones que ocurren durante el embarque y manejo del producto envasado (Bailey, 1984).

Para caracterizar la composición y estado de las grasas, la lipoquímica ha establecido una serie de parámetros analíticos (Belitz *et al*, 2011), los cuales se clasifican como índices de estructura o índices de calidad (Knothe, 2002). Los indicadores de calidad describen aquellos componentes que surgen durante el procesamiento y almacenamiento del producto, así como materiales no grasos que ocurren naturalmente. Por otra parte, los índices de estructura determinan ciertos grupos funcionales o componentes y brindan información sobre el grado de insaturación o el peso molecular. Los índices estructurales más comunes son el índice de yodo, índice de hidroxilo y el índice de saponificación.

El índice de saponificación (IS) se define como el número de miligramos de KOH que se requieren para neutralizar los ácidos grasos resultantes de la hidrólisis completa de un gramo de grasa, dicha reacción es conocida como *"**saponificación**"* (Badui Dergal, 2006; Belitz *et al*, 2011, Kirk *et al*, 2011). Este parámetro es un indicador del peso molecular promedio de los triglicéridos que constituyen el material graso, así como, del peso molecular de sus ácidos grasos constituyentes (Knothe, 2002). Su valor es inversamente proporcional al peso molecular promedio de los triglicéridos; así, un valor pequeño para el IS de una grasa o aceite indica un elevado peso molecular (Linstromberg, 1979). Del mismo modo, cuanto menor sea el Índice de saponificación, tanto más larga será la longitud promedio de la cadena

de los ácidos grasos (Nielsen, 2009). Para el caso de las mayonesas, este parámetro informa sobre la naturaleza del aceite empleado en su elaboración.

El objetivo planteado en esta investigación fue analizar nueve mayonesas que tienen mayor demanda entre los consumidores del área metropolitana de Monterrey, con la finalidad de determinar su Índice de saponificación mediante la aplicación de dos procedimientos analíticos, uno conforme a los lineamientos establecidos en la norma mexicana NMX-F-1734-S-1981, al que denominamos *macrométodo* y otro que consiste en una técnica a microescala adaptada en nuestro laboratorio a partir de la misma norma (Saucedo Jasso, 2012) y la cual designamos como *micrométodo*.

METODOLOGÍA

Muestra de trabajo

Las nueve muestras de trabajo se consiguieron mediante un muestreo aleatorio en tiendas de autoservicio ubicadas en las ciudades de Monterrey y San Nicolás de los Garza, N. L. Se consiguió mayonesa Heinz, con jugo de limón en presentación de 190 gramos; mayonesa McCormick, con omega 3, vitamina E y jugo de limones, en presentación de 190 gramos; mayonesa Hellmann's con jugo de limón, frasco de 228 gramos; mayonesa Aurrera, con omega 3 y jugo de limón, en presentación de 190 gramos; mayonesa Kraft, con jugo de limones, en presentación de 195 gramos; mayonesa Great Value, con omega 3 y jugo de limón en presentación de 190 gramos; mayonesa Tuny, con jugo de limón, presentación 190 gramos; mayonesa La Costeña con jugo de limones, en presentación de 385 gramos y mayonesa Always save, presentación de 887 mL.

Las muestras se mantuvieron bajo refrigeración a 4°C.

Macrométodo para la Determinación del Índice de Saponificación.

El procedimiento al que se sometieron las mayonesas se ajustó a las indicaciones señaladas en la Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981, para ello, se prepararon 7 equipos de reflujo integrados cada uno por un matraz de destilación de 250 mL Pyrex 24/40 y un condensador de reflujo Pyrex 24/40, que fueron acoplados en serie mediante mangueras de látex y el sistema completo se conectó a una bomba de reciclaje de agua sumergida en un baño de agua con hielo, para mantener fríos los condensadores de reflujo durante el proceso de saponificación. La aplicación de calor a los matraces, durante una hora, se hizo utilizando parrillas eléctricas Taurus modelo Ares. Al término de ese tiempo se permitió el enfriamiento del sistema y la titulación del KOH residual en los matraces, se realizó disponiendo el agente titulante en una bureta Kimax, con llave de teflón y capacidad de 25 mL. Se corrieron dos ensayos como blanco, sometiendo 50 mL de la solución etanólica de Hidróxido de potasio 0.71 N al procedimiento señalado, realizando cuatro repeticiones. Con los datos de ambas titulaciones se calculó el Índice de saponificación, aplicando la ecuación que se describe más adelante.

Micrométodo para la Determinación del Índice de Saponificación

En un matraz redondo de fondo plano de 10 mL marca Provitec PVT-MEC-0001 se pesaron 0.5 gramos de la muestra, con precisión de 0.0001 g usando una balanza analítica Velab VE-204. Con una pipeta digital marca Trasferpette® S, se adicionaron 5 mL de la solución alcohólica de Hidróxido de potasio 0.71N, depositando además 3 perlas de vidrio de 5 mm de diámetro. El matraz se acopló a un condensador para reflujo marca Provitec PVT-MEC-0015 y se construyó un sistema múltiple ensamblando 8 unidades para reflujo a microescala conectados en serie y dispuestas en forma circular. Se montaron dos de estas unidades y se conectaron apropiadamente con mangueras de látex. El sistema completo se conectó con mangueras a una bomba de reciclaje de agua dispuesta en el interior de un recipiente metálico galvanizado conteniendo agua y hielo. La bomba fue encendida para administrar agua fría a los refrigerantes. Enseguida, los dos conjuntos de sistemas se colocaron sobre

un par de parrillas eléctricas Taurus modelo Ares y se aplicó calor, manteniendo el reflujo durante 60 minutos. Al término de ese lapso, se apagaron las parrillas eléctricas y fueron retiradas. Los sistemas de reflujo múltiple se colocaron sobre la mesa de trabajo y se permitió fluir el agua fría durante 5 minutos adicionales para el enfriamiento total de los sistemas. Una vez transcurrido el tiempo estipulado, los matraces fueron retirados y en su interior se colocó una barra magnética de 10 mm x 3 mm marca Spinbar y se añadió 1 gota de fenolftaleína al 0.1% p/v en etanol. El KOH residual se tituló contra una solución estandarizada de HCl 0.5 N dispuesta en una microbureta para titulometría (Baeza, 2003). El punto final de la titulación se detectó cuando el color de la solución viró del rosa al incoloro. Se realizaron doce ensayos para cada muestra.

Se corrió un ensayo como blanco sometiendo 5 mL de la solución etanólica de Hidróxido de potasio 0.71 N al procedimiento descrito, realizando cuatro repeticiones. Con los datos de ambas titulaciones se calculó el Índice de saponificación, aplicando la siguiente ecuación:

$$Indice\ de\ Saponificación = \frac{(A - B)(N)(56.11)}{(m)}$$

Donde:

A: Volumen en mililitros de solución de HCl gastados en la titulación del blanco

B: Volumen en mililitros de solución de HCl gastados en la titulación de la muestra

N: Normalidad de la solución del HCl estandarizado

56.11 : equivalentes de KOH

m: masa de la muestra en gramos

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las mayonesas, al igual que las mantecas o grasas alimentarias forman parte de la dieta cotidiana y su envejecimiento natural en el anaquel se presenta por el continuo abrir y cerrar de los recipientes que pone en contacto al producto con el oxígeno del aire y el cual es acelerado por la exposición a la luz solar. Este deterioro del alimento puede ser monitoreado mediante la determinación del Índice de saponificación.

Los análisis químicos aplicados a nueve mayonesas comerciales diferentes revelaron que la determinación de dicho parámetro analítico se puede conseguir con la aplicación del procedimiento marcado por la Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981 o con la utilización del Micrométodo diseñado en nuestro laboratorio.

Todos los registros obtenidos fueron sometidos a un análisis estadístico aplicando el paquete computacional SPSS (Statistical Package Social Science) versión 19.0 y los resultados de la estadística descriptiva se presentan en la Tabla 1; en ella se observa que de acuerdo al método a macroescala, los IS para las distintas mayonesas fluctuaron entre 83.25 ± 0.88 mg KOH/g para la mayonesa Kraft y 200.2 ± 0.30 mg KOH/g para la mayonesa Always save; las desviaciones estándar y los coeficiente de variación para los datos recuperados con este procedimiento, mostraron valores máximos de 2.06% y 2.37 respectivamente. Con la aplicación del procedimiento a microescala, las mayonesas revelaron valores de IS desde 80.84 ± 0.69 mg KOH/g para la mayonesa Kraft y 198.2 ± 1.67 mg KOH/g para la mayonesa Always save; las desviaciones estándar fueron inferiores a 5.79 y los coeficientes de variación respectivos se ubicaron por debajo de 2.96%. Esta información indica que los datos generados por ambos métodos analíticos poseen una aceptable reproducibilidad. En la mayoría de los casos, los IS

obtenidos con el método a microescala fueron ligeramente menores a los generados por el procedimiento oficial, esta ligera discrepancia es debido a que el tamaño de la gota suministrada por la microbureta es mucho más pequeña que la gota proporcionada por la bureta Kimax de 25 mL, por lo que la gota contiene menor cantidad de equivalentes del agente titulante, como hemos podido observar al medir sus masas en una balanza analítica.

Tabla 1. *Estadística descriptiva para los Índices de saponificación de nueve mayonesas.*

Mayonesa	IS (mg KOH/g) Macroescala			IS (mg KOH/g) Microescala		
	Promedio*	Desviación estándar	Coeficiente de variación	Promedio*	Desviación estándar	Coeficiente de variación
Aurrera	146.2	2.06	1.41	144.6	3.10	2.14
Always save	200.2	0.67	0.33	198.2	5.79	2.92
Great Value	160.2	0.70	0.31	158.9	2.44	1.53
Heinz	153.0	0.29	0.19	151.7	3.20	2.11
Hellmann´s	92.01	1.80	1.96	90.12	2.66	2.96
Kraft	83.25	1.98	2.37	80.84	2.30	2.84
La Costeña	184.7	1.19	0.53	167.6	4.88	2.91
McCormick	168.4	0.40	0.24	165.4	3.12	1.89
Tuny	120.0	0.43	0.19	124.5	2.64	2.11

*, n= 5 repeticiones para el procedimiento a macroescala, n= 12 repeticiones para la técnica a microescala

Se realizó un estudio estadístico para averiguar el tipo de distribución que describen los datos recabados por ambos métodos, la prueba de Kolmogorov Smirnov reveló que para las nueve muestras de mayonesa analizadas, sus valores correspondientes al Índice de saponificación se distribuyeron normalmente en los dos casos. El análisis estadístico realizado mediante el test “t” de Student reveló que los IS determinados para las nueve mayonesas muestran diferencias altamente significativas ($p<0.01$).

También se efectuó un análisis estadístico para comparar los Índices de saponificación obtenidos por ambos métodos para cada una de las mayonesas estudiadas, realizando una comparación de medias con la prueba de “t” de Student. El estudio no encontró diferencia significativa entre los IS promedio determinados por los dos métodos para la mayonesa Heinz ($t=0.904$, $p=0.380$), McCormick ($t=2.099$, $p=0.054$), Hellmann’s ($t=1.430$, $p=0.175$), Aurrera ($t=0.993$, $p=0.338$), Kraft ($t=2.016$, $p=0.063$), Great Value ($t=1.119$, $p=0.281$) y Always save ($t=0.742$, $p=0.469$). Sin embargo, el análisis estadístico encontró una diferencia altamente significativa entre los IS promedio detectados por los dos procedimientos analíticos aplicados a las mayonesas La Costeña ($t=7.598$, $p<0.01$) y Tuny ($t= -3.764$, $p<0.01$).

Tomando en consideración que los Índices de saponificación determinados por ambos métodos son estadísticamente iguales para siete de los 9 productos analizados, se calculó el peso molecular promedio de los triglicéridos presentes en las mayonesas, usando los IS revelados por el microensayo, encontrándose que las masas molares se ubican entre 847 g/mol y 2,078 g/mol; a partir de estos datos se calculó también el peso molecular promedio de los ácidos grasos presentes en los aceites de cada mayonesa, encontrándose que los valores fluctuaron en un intervalo desde 283 g/mol hasta 693 g/mol.

La información generada por esta investigación señala que la técnica a microescala utilizada para la determinación del IS en mayonesas, constituye una herramienta alternativa para el establecimiento de dicho parámetro químico.

CONCLUSIONES

Con la aplicación del par de técnicas analíticas descritas fue posible determinar el Índice de Saponificación de las nueve mayonesas comerciales. Además, ambas METODOLOGÍAs demostraron que las nueve mayonesas estudiadas poseen Índices de Saponificación (IS) que son estadísticamente diferentes, lo que revela que fueron preparadas con aceites de distinta naturaleza.

La información recabada durante la investigación señala que la determinación del Índice de Saponificación para mayonesas usando métodos a macro y microescala genera valores que son estadísticamente iguales y exhiben una reproducibilidad aceptable. Estas cualidades apoyan la utilización de microensayos para la determinación de este parámetro de calidad en aderezos como la mayonesa. Además, la microtécnica analítica evaluada se constituye en una herramienta alternativa que es rápida, ofrece menor riesgo, es de bajo costo, maneja mayor número de muestras en menor tiempo, genera escasos desechos, presenta un requerimiento mínimo de infraestructura y es amigable con el medio ambiente.

REFERENCIAS

Abu-Salem F. M., Abou-Arab A. A. (2008). Chemical, microbiological and sensory evaluation of mayonnaise prepared from ostrich eggs. *Grasas y Aceites*, 59: 352-360.

Baeza A. (2003). Microbureta a microescala total para titulometría. *Revista Chilena de Educación Científica*, 1: 4-7.

Bailey A. E. (1984). Aceites y grasas industriales. Editorial Reverté, S. A., p. 161-163.

Boatella-Riera J., Codony-Salcedo R., López-Alegret P. (2004). Química y Bioquímica de los Alimentos II. Publicacions i Edicions de la Universitat de Barcelona., p. 141-161.

Campos Lucas M. I. (2010). Un huevo en mi laboratorio. Editorial Bubok, p. 98-102.

Grüner H., Metz R., Gil-Martínez A. (2008). Procesos de Cocina. Ediciones Akal, S. A., p. 256-264.

Kirk R. S., Sawyer R., Egan H. 2011. Composición y Análisis de los Alimentos de Pearson. 2ª Ed. Grupo Editorial Patria S.A. De C.V, p.385,-389, 688-725.

Knothe G. (2002). Structure Indices in FA Chemistry. How relevant is the Iodine Value? *Journal of the AmericanOil Chemists´Society,* 79: 847-854.

Linstromberg W. W. (1979). Curso Breve de Química Orgánica. Editorial Reverté, S. A., p. 291-310.

Marinescu G., Stoicescu A., Patrascu L. (2011). The preparation of mayonnaise spent brewer´s yeast β-glucan as a fat replacer. *RomanianBiotechnological Letters*, 16: 6017-6025.

NielsenS. S. 2009. Análisis de los Alimentos. 3ª Ed. Editorial Acribia, S.A, p.267-289.

Ott D. B. (1992). Manual de laboratorio de ciencia de los alimentos. Editorial Acribia, S.A., p 105-106.

Saucedo Jasso L. E. 2012. Adaptación a nivel microescala del método para la Determinación del Índice de saponificación de aceites y grasas comestibles. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias Biológicas, Universidad Autónoma de Nuevo León, Méxic

Análisis de la deslignificación de bagazo de agave por organosol

López Bonilla Argelia, Quintana Vega Miriam Angelina, Campos Mendiola Roberto, Arenas Ocampo Martha Lucía, Jiménez Aparicio Antonio Ruperto, Camacho Díaz Brenda Hildeliza

Instituto Politécnico Nacional. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos, Departamento de Biotecnología. Carretera Yautepec-Jojutla, Km. 6, calle Ceprobi No. 8, Col. San Isidro, Yautepec, Morelos, México, CP 62731.

alpezb@ipn.mx

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En la industria de producción de tequila, se generan anualmente miles de toneladas anuales de bagazo de agave, en su mayoría de la especie *Agave tequilana* Weber, el cual es rico en moléculas lignocelulósicas. El presente trabajo describe los resultados obtenidos a partir de la extracción de las fracciones lignocelulósicas utilizando dos disolventes: etanol y ácido acético, al 40% (v/v), durante un tiempo de reacción de 5 h, empleando HCl al 0.1 % como catalizador a una temperatura de ebullición. Después de la cocción se separaron tres fracciones lignocelulósicas (fibra, pulpa y licor), con rendimientos de extracción del 60.77%, celulosa del 29.37% y lignina total en la pulpa del 60.02%, del proceso etanosolv, los grupos funcionales fueron determinados espectroscopía de infrarojo por transformada de Fourier. Por lo que a partir de los desechos de la industria tequilera se puede obtener productos de valor agregado, con posibles aplicaciones en la industria farmacéutica y de alimentos, entre otras.

Palabras clave: deslignificación, bagazo, organosolv.

ABSTRACT

In tequila production industry, are generated annually thousands of tons of agave bagasse, most of the species tequilana Weber Agave, which is rich in lignocellulosic molecules. This work describes the results obtained from the extraction of lignocellulosic fractions using two solvents: ethanol and acetic acid 40% (v:v), for a reaction time of 5 h, using HCl as a catalyst 0.1% to a boiling temperature. After this stage were obtained three lignocellulosic fractions (fiber, pulp and liquor), with extraction yields of 60.77%, 29.37% cellulose and lignin total 60.02% pulp by the process etanosolv, functional groups were determined spectroscopy separated Fourier transform infrared. As far as waste from the tequila industry can obtain value-added products, with potential applications in the pharmaceutical and food industries, among others.

Key words: deslignification, bagasse, organosolv.

INTRODUCCIÓN

El bagazo de agave es rico en moléculas lignocelulósicas, está conformado por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina. Estos constituyentes por si solos o sus derivados permiten obtener productos de mayor valor añadido y con una amplia variedad de aplicaciones tecnológicas dado que son susceptibles a separarse bajo esquemas de fraccionamiento integral empleando procesos de extracción sólido–líquido, por ejemplo los métodos "Kraft", "del sulfito" y "organosolv", de los cuales, el último es el más amigable con el ambiente (López *et al*., 2010). Los procesos conocidos como "organosolv" usan disolventes orgánicos como medio de cocción, mezclados con agua y catalizadores ácidos o básicos. El proceso organosolv puede fraccionar al material lignocelulósico en celulosa, monosacáridos (fructanos y glucosa) y lignina.

La lignina es un polímero generado por la condensación al azar de los radicales de alcoholes aromáticos. Su estructura es difícil de definir, sin embargo, se sabe que contiene fundamentalmente tres alcoholes; coniferol, sinapilico y p-cumarílico. Además puede contener ácidos fenólicos, tales como cumárico y ferúlico, que están esterificados por los grupos alcohol. Ya que su degradación es difícil, esta particularidad hace que proteja a la celulosa y hemicelulosa de la hidrólisis enzimática por lo que se considera un compuesto recalcitrante (González *et al*., 2005).

La síntesis de la lignina es un proceso de polimerización cuyos precursores son los alcoholes p-hidroxicinamilicos. Los enlaces presentes tanto en los anillos aromáticos como en las cadenas propílicas son: a) Enlace tipo éter: Forman grupos de tipo no condensado. Son los más frecuentes, el 40-60% de las unidades de lignina están formadas por enlaces β-o-4, menos frecuentes son las uniones α-o-4 y muy raras las uniones γ-o-4. b) Enlace carbono-carbono: Van a conducir a una alta condensación de la lignina, que no pueden producirse en el anillo aromático de las unidades tipo Siringil (por los grupos metoxilos). Los más frecuentes (5-20%) son las uniones de los carbonos de la posición 5 del anillo aromático. c) Enlace tipo éster: Se producen en la cadena propílica y son menos frecuentes. Las fracciones pueden ser utilizadas en diversas industrias de acuerdo a sus propiedades funcionales. En el presente estudio se realizó la extracción de material lignocelulosico a partir de bagazo de *Agave tequilana* Weber a través de un proceso organosolv.

METODOLOGÍA

Materia Prima

El bagazo de *Agave tequilana* Weber fue adquirido de la destiladora Yautli S.A. De C.V., ubicada en Yautepec, Morelos. El bagazo se secó a la intemperie (luz solar) durante un período de 3 a 4 días hasta obtener una humedad residual (b.s.) del 5%. Posteriormente se disminuyó el tamaño de partícula del bagazo de manera manual, hasta un tamaño de partícula aproximado de 0.8 cm de largo.

Extracción por medio del proceso organosolv

El proceso organosolv consiste en la cocción de la materia prima en disolventes orgánicos con el fin de que parte de la lignina se solubilice y las fibras se disgreguen, formando una suspensión. Se planteó establecer un proceso organosolv, con disolventes orgánicos (etanol y ácido acético) a una concentración de 40 % (v/v), durante 5 h. En cada experimento se utilizaron 10 g de bagazo de agave, empleando un volumen de 200mL de la disolución, utilizando como catalizador HCl al 0.1%; la reacción se llevó a cabo en un sistema de reflujo utilizando temperatura de ebullición. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, la suspensión se filtró empleando una malla plástica con un tamaño de poro de aproximadamente 1.5 mm; la torta resultante fue la parte fibrosa (celulosa) del proceso, y en la pulpa se encuentra parte de lignina obtenida.

Rendimiento del proceso

El filtrado se centrifugó durante 45 minutos a 12,096 x *g* obteniendo una pulpa (lignina y hemicelulosa) y el licor, el cual se empleó para la recuperación del disolvente. Con ello se determinó el rendimiento del proceso utilizando la Ecuación 1.

$$\% \text{ del rendimiento del proceso} = ((1-Pf)/Pi) \ldots\ldots \textbf{(Ec. 1)}.$$

Donde:

Pf = peso final de la fracción fibrosa.

Pi = peso inicial del bagazo.

Determinación de Número Kappa (K)

Este método se aplicó para la determinación del grado de deslignificación de la pulpa etanosolv y de la pulpa acetosolv ("blanqueamiento"). El Número Kappa se define como el volumen (mL) de permanganato de potasio 0.1N consumidos por 1g de pulpa seca (Tasman y Berzins, 1957). En un matraz Erlenmeyer de 250 mL se pesaron 0.05 g de la fracción de pulpa (b.s.), se adicionaron 45 mL de agua destilada, y empleando agitación magnética, se obtuvo una suspensión homogénea; posteriormente se inició la reacción adicionando 0.5 mL ácido sulfúrico 4N y 10 mL de permanganato de potasio 0.1 N dejando reaccionar la suspensión por un tiempo de 10 min manteniendo la temperatura constante a 25 °C. La reacción se detuvo adicionando 1 mL de una solución saturada de yoduro de potasio e inmediatamente el iodo liberado se tituló con tiosulfato de sodio al 0.02 N, usando una solución de almidón al 0.2%, como indicador cerca del "punto final" de la titulación, cada experimento se realizó por duplicado. Para el testigo de la reacción se empleó exactamente el mismo procedimiento anterior, pero sin la fracción de la pulpa. El Número Kappa se calculó de acuerdo a las Ecuaciones (2) y (3).

$$P = (((b-a)*N) / 0.1) \ldots\ldots \textbf{(Ec. 2)}$$

$$K = ((p*f)/ w) \ldots\ldots \textbf{(Ec. 3)}$$

Donde:

K = Número Kappa.
f = factor para corregir a 50% al consumo de permanganato de potasio, obtenido de la norma: T 236-cm-85.
w = peso de muestra de pulpa seca (g).
p = cantidad de permanganato de potasio 0.1N consumida por la muestra (mL).
b = cantidad de tiosulfato consumido en la determinación del blanco (mL).
a = cantidad de tiosulfato consumido por la muestra ensayada (mL).
N = normalidad del tiosulfato de sodio.

Espectroscopia por infrarrojo mediante transformada de Fourier

Se analizaron las muestras por espectroscopia en infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR). Se utilizó un Espectrofotómetro Shimadzu, modelo IRAffinity-1, el cual dispone de un accesorio ATR

(Attenuated Total Reflection) con cristal de selenuro de zinc. Con los siguientes parámetros: Modo de medida: Transmitancia, No de Scans: 20, Resolución 4 cm^{-1}, en un intervalo de 600-4000 cm^{-1}.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Proceso organosolv

Los resultados del proceso de extracción con los diferentes disolventes, se presentan en la Tabla 1, siendo las variables de respuesta evaluadas: *rendimiento del proceso, porcentaje de celulosa y porcentaje de lignina total.* Se encontró que la cantidad de lignina y rendimiento de extracción entre los disolventes estudiados presentaron diferencia estadísticamente significativa.

Tabla 1. *Variables de respuesta del proceso organosolv para cada disolvente evaluado.*

Disolvente	Rendimiento del proceso (%)	Celulosa (%)	Lignina Total (%)
Etanol	60.77	29.37	60.02
Ácido acético	67.07	47.16	46.19

De acuerdo al estudio el tratamiento con etanol al 40% durante 5 h, presentó las mejores condiciones de extracción, debido a que se obtuvo el mayor porcentaje de lignina total presente en la pulpa, lo que implicó que se está generando un mayor fraccionamiento del material lignocelulósico. Sin embargo el rendimiento del proceso y el porcentaje de celulosa fueron menores. Esto se debe posiblemente a que el bagazo presentó una mayor liberación de lignina y hemicelulosa debido al proceso utilizado. Por lo tanto, las moléculas de celulosa presentes en la parte fibrosa quedaron más expuestas al tratamiento generándose así moléculas más pequeñas que pudieran estar presentes en la pulpa y licor (Saad *et al*., 2008).

De acuerdo a Bonn *et al*., (1988), el proceso de extracción organosolv habitualmente genera un mayor fraccionamiento del material lignocelulósico, dando como resultado moléculas más pequeñas de azúcares y de fenilpropano. Estos autores realizaron un análisis de las fracciones obtenidas durante un tratamiento hidrotérmico, seguido de un proceso organosolv de paja de trigo reportando la presencia de moléculas de ácidos orgánicos como: ácido fórmico, ácido glicérico, ácido láctico, ácido acético.

Como se comentó líneas arriba, el etanol en comparación con el ácido acético es un disolvente apropiado para el proceso organosolv, ya que las moléculas constituyentes del material lignocelulósico probablemente sólo presentaron una hidrólisis intermolecular (Ingram *et al*., 2011), lo que involucró una despolimerización parcial del material lignocelulósico menos “agresiva”, generando así moléculas de celulosa, lignina y hemicelulosa con mayor integridad estructural y con posibles distintas aplicaciones industriales.

Por otra parte el material lignocelulósico tratado con ácido acético presentó una hidrólisis que se infiere pudiese ser tanto intramolecular como intermolecularmente por lo cual las moléculas del material lignocelulósico presentaron un mayor grado de fraccionamiento y por lo tanto moléculas de menor tamaño. En este sentido, el análisis FTIR podrá corroborar esta característica.

Análisis espectroscopia infrarroja

Los resultados obtenidos a través del espectro FT-IR, se observa en la Figura 1 (A), para la pulpa Acetosolv como Etanosolv y bagazo de agave, muestran una banda localizada a 3330 cm^{-1} causada por el estiramiento de los grupos hidroxilo, característica de estructura poliméricas (Silverstein *et al*., 2005). En los tres casos analizados se presentaron bandas 2929 cm^{-1} que corresponden a la vibración del enlace C-H en metil y metileno (CH_3 y -CH_2-) (Toledano, 2012; Iñiguez *et al*., 2011), la banda a 1726 cm^{-1} representa la vibración del grupo C=O característica de aldehídos, cetonas, esteres y ácidos carboxílicos, índica la presencia de p-coumarico y ferulato (Iñiguez *et al*., 2011; Silverstein *et al*., 2005). Las bandas características de la lignina aparecen en la región de 1608, 1512 y 1423 cm^{-1} que corresponde a la vibración de los anillos aromáticos de C=O, C-H. (Toledano, 2012; Iñiguez *et al*., 2011; Stuart, 2004; Xiao *et al*., 2001; Goncalves *et al*., 1998), por lo que la banda 1367 cm^{-1} se da por el estiramiento C-H alifático en CH_3 (Zhao *et al*., 2010).

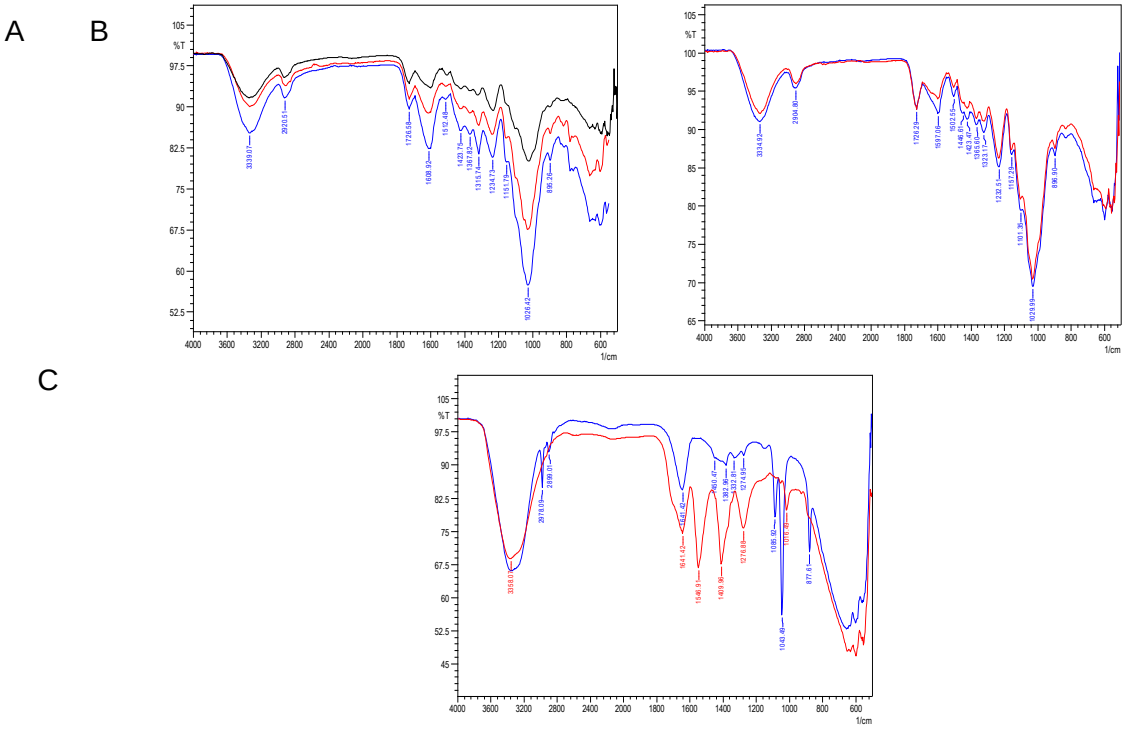


Figura 1. *Espectro FT-IR A) bagazo de agave , pulpa acetosolv , etanosolv ; B) bagazo acetosolv , etanosolv ; C) licor acetosolv , etanosolv .*

La banda a 1315 cm^{-1} es originado por la flexión O-H y flexión C-H, (Lan *et al*., 2011). La banda localizada 1234 cm^{-1} propia del estiramiento C-O aromático. (Hage *et al*., 2009; Xu *et al*., 2006). La banda correspondiente a 1151 cm^{-1} denota el grupo C-H aromático en Guayacil (Seca *et al*., 2000). Alrededor de 1000 y 1100 cm^{-1} comprende la absorción de los enlaces C-O los cuales son distinguibles para la lignina o celulosa (Goncalves *et al*., 1998). La deformación de los enlaces aromáticos C-H en las subestructuras del guayacil, vibraciones complejas asociadas con C-O, estiramiento C-C y flexión C-OH en los polisacáridos se presenta alrededor de 1026 cm-^{1}, Finalmente la banda a 894 cm^{-1} corresponde a la deformación del enlace glucosídico β (1-4) de los enlaces entre glucosa y celulosa, (Sakdaronnarong y Jonglertjunya, 2012; Wu *et al*., 2011).

En la figura 1 (B), se observan aún las bandas características de la lignina aparecen en la región de 1597, 1502 y 1426 cm^{-1} que corresponden a la vibración de los anillos aromáticos de C=O, C-H. También se presenta la banda a 1726 cm^{-1} representativa de la vibración del grupo C=O característica de aldehídos, cetonas, esteres y ácidos carboxílicos, como indicativo de que en el proceso de extracción no se extrajo completamente la lignina, corroborando así el rendimiento antes mencionado. Por su parte en la figura 1 (C) se presenta una banda alrededor de 3358 cm^{-1} se observa una banda causada por el estiramiento de los grupos hidroxilo, característica del agua y alcoholes además de las estructuras poliméricas, (Silverstein *et al*., 2005). Las bandas a 2978 y 2899 cm^{-1} corresponden a la vibración del enlace C-H en metil y metileno (CH3 y -CH2-) (Toledano 2012; Iñiguez *et al*., 2011), la banda observada a 1641 cm^{-1} muestra la flexión de OH, característica de la vibración de las moléculas del agua (Lan *et al*., 2011; Lojewska *et al*., 2005). Las banda 1276 cm^{-1} es originada por la flexión de -C-H, OH, o -CH2 en el anillo guayacil y en el anillo siringil en 1332 cm^{-1}, (Buranov *et al*., 2010). Bandas que se encuentran en el espectro del licor etanosolv, esto indica que hay aún presencia de ligninas solubilizadas en este medio.

CONCLUSIONES

El estudio realizado del proceso organosolv, con respecto al rendimiento del proceso, cuantificación de la lignina total, presente en la pulpa etanosolv / acetosolv, demostró que la mejor condición del proceso fue el uso del disolvente etanol al 40%, sin embargo de acuerdo al análisis FT-IR se observó que el proceso organosolv no fraccionó por completo el material lignocelulósico, ya que hay presencia de bandas características de la lignina en bagazo tratado con etanosolv.

REFERENCIAS

Bonn G., Oefner, P., Bobleter O. (1988). Analytical determination of organic acids formed during hydrothermal and organosolv degradation of lignocellulosic biomass. *FreseniusZeitschriftforAnalystischeChemie,* 331: 46–50.

Buranov A., Ross K., Mazza G. (2010). Isolation and characterization of lignins extracted from flax shives using pressurized aqueous ethanol. *Bioresource Technology,* 101: 7446–7455

Goncalves A., Esposito E., Benar P. (1998). Evaluation of *Panus tigrinus* in the delignification of sugarcane bagasse by FTIR-PCA and pulp properties. *Journal of Biotechnology*, 66: 177–185.

González G. Y., González R. O., Nungaray A. J. (2005). Potencial del bagazo de agave tequilero para la producción de biopolimeros y carbohidrasas por bacterias celulolíticas y para la obtención de compuestos fenólicos. *e-Gnosis*, 3: 1–18.

Hage R., Brosse N., Chrusciel L., Sanchez C., Sannigrahi P., Ragauskas A. (2009). Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polymer degradation and Stability,* 94: 1632–1638

Ingram T., Wormeyer K., Ixcaraguá L. C., Blokemuhl V., Antranikian G., Brunner G., Smirnova I. (2011). Comparison of different pretreatment methods. Parte 1: Conversion of rye straw to valuable productos. *Bioresource Technology,* 102: 5521–5228.

Íñiguez G., Valadez A., Manríquez R., Moreno M. (2011). Utilization of by-products from the tequila industry. Part 10: characterization of different decomposition stages of *agave tequilana* webber bagasse using FTIR. Spectroscopy, Thermogravimetric analysis and scanning electron microscopy**.** *Rev. Int. Contam. Ambie.,* 27: 61–74.

Lan X., Liu C. F., Sun R. C. (2011). Fractionation of Bagasse into Cellulose, Hemicelluloses, and Lignin with Ionic Liquid Treatment Followed by Alkaline Extraction. *J. Agric. Food Chem.,* 59: 8691–8701.

López F., García,J. C., Feria M. J., Zamundio M. A., Pérez A. (2010). Biorrefinería de materiales lignocelulósicos. *Eucalyptusglobulus*. *Boletín del CIDEU*, 8: 75–82.

Sakdaronnarong C., Jonglertjunya W. (2012). Rice straw and sugarcane bagasse degradation mimicking lignocellulose decay in nature: An alternative approach tobiorefinery.*ScienceAsia,* 38: 364-372.

Saad M. B., Oliveira L. R., Candido R. G., Quintana G., Rocha G. J., Goncalves A.R. (2008). Preliminary studies on fungal treatment of sugarcane Straw for organosolv pulping. Enzyme and *Microbial Tecnology,* 43: 220–225.

Seca M. L. A., Cavaleiro A. S. J., Domingues M. J. F., Silvestre J. D. A., Dmitry E., Neto C. P. (2000). Structural Characterization of the Lignin from the Nodes and Internodes of *Arundo donax* Reed. *J. Agric. Food Chem.,* 48: 817–824

Silverstein R., Webster F., Kiemle. (2005). Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley & Sons Inc. p. 502.

Stuart B. (2004). Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Ltd. p. 203.

Tasman, J. E., Berzins, V. (1957). The permanganate consumption of pulp materials. *Pulp paper Mag. Canada* 58: 145.

Toledano A. (2012). Lignin extraction, purification and depolymerization study. Memoria. Escuela Politécnica de San Sebastián.

Xiao B., Sun X., Sun R. (2001). Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems, rye straw, and rice straw. *Polymer Degradation and Stability,* 74: 307–319.

Xu F., Sun J. X., Sun R., Fowler P., Baird M. (2006). Comparative study of organosolv lignins from wheat Straw. *Industrial Crops and Products*, 23: 180–193.

Zhao X., Heide E., Zhang T., Liu D. (2010). Delignification of sugarcane bagasse with alkali and peracetic acid and characterization of the pulp. *BioResources*, 5: 1565–1580.

Determinación de condiciones ácido-térmicas para la eliminación de oxalato de calcio en fibras de bagazo de agave con destino a la industria alimentaria

Rosas Hernández Yuliana, López Bonilla Argelia, Rodríguez González Francisco, Jiménez Aparicio Antonio Ruperto, Arenas Ocampo Martha Lucía, Camacho Díaz Brenda Hildeliza

Centro de Desarrollo de Productos Bióticos-IPN, Carretera Yautepec-Jojutla Km. 6, Calle CEPROBI No. 8, Col. San Isidro Yautepec, Morelos, México, CP 62731.

yrosash1400@alumno.ipn.mx

Fecha de aceptación: 12 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En la actualidad la fibra de bagazo de Agave tiene escasas aplicaciones, sin embargo debido a su composición química puede ser utilizado para la elaboración de nuevos productos con valor agregado; previo a ello la fibra debe pasar por un proceso para reducir la concentración de oxalato de calcio. En el presente trabajo el bagazo de agave Tequila Weber se sometió a un proceso ácido-térmico usando distintas concentraciones (V/V) 0%, 0.0125%, 0.025%, 0.0375%, 0.05%, 0.0625%, 0.075%, 0.0875% y 0.1% de H_2SO_4 a temperaturas de 24 ºC y 60 ºC. La materia prima fue sometida a este proceso durante un tiempo de contacto de 2 h y 1 h más cuando se agregaba el quelante a diferentes condiciones iniciales: fibra sin procesar, fibra en presencia de $FeSO_4$ como quelante, fibra después de Organosolv y fibra después de organosolv en presencia de $FeSO_4$. Se cuantificó el porcentaje de oxalato de calcio extraído de la fibra a través del método permanganométrico y se realizó caracterización microestructural.

Palabras clave: oxalatos de calcio, bagazo de agave, proceso ácido-térmico.

ABSTRACT

Today bagasse fiber Agave has few applications, however due to its chemical composition can be used for developing new value-added products; prior to that the fiber must go through a process to reduce the concentration of calcium oxalate. In this paper the Tequila Weber agave bagasse subjected to an acid-thermal process using different concentrations (V / V) 0% 0.0125%, 0.025%, 0.0375%, 0.05%, 0.0625%, 0.075% and 0.0875% 0.1% H_2SO_4 at temperatures of 24 ºC and 60 ºC. The raw material was subjected to this process for a contact time of 2 hours and one more h when chelating is added to different initial conditions: fiber unprocessed fiber in presence of $FeSO_4$ chelating after Organosolv fiber and fiber after organosolv in presence of $FeSO_4$. The calcium oxalate percentage extracted from the fiber through the permanganometric method and quantified microstructural characterization was performed.

Key words: calcium oxalate, agave bagasse, acid-thermal process.

INTRODUCCIÓN

Además de los polisacáridos de la pared celular de las plantas, que son los principales componentes de la fibra de bagazo de agave, algunos autores han reportado la presencia de cristales de oxalato de calcio los cuales se producen en las hojas y tejidos de las plantas para protección del protoplasma de la acción toxica de ácido oxálico producido por el metabolismo (Franceschi V R y Horner H T, 1980).

Los oxalatos son sales o ésteres del ácido oxálico. Las sales tienen en común el anión O_2CCO_2. Se trata de sustancias habitualmente incoloras, reductoras y tóxicas; debido a que en presencia de iones de calcio forman el oxalato de calcio, CaC_2O_4, una sal muy poco soluble. Existen distintos tipos de oxalatos de calcio de acuerdo a su forma (Figura 1).

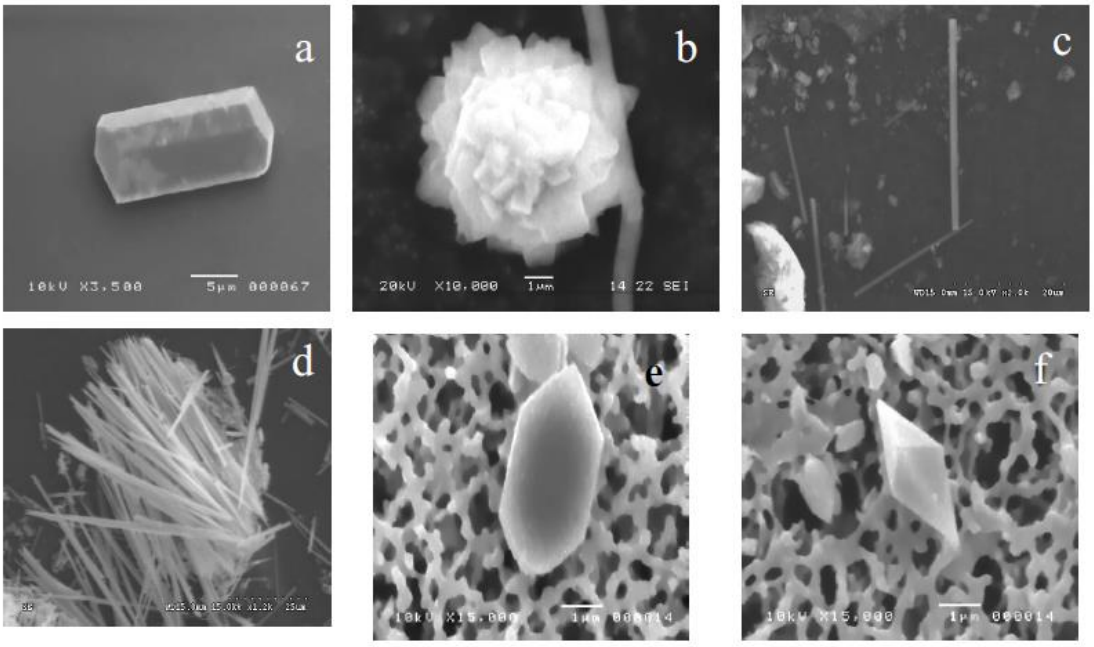


Figura 1. *Diferentes morfologías de cristales de oxalato de calcio a) Prisma formado en la testa del frijol común (Phaseolusvulgaris), b) Drusa formada en la semilla del fruto de la uva, c) Estiloide formado en las hojas de Ditrichia viscosa, d) Rafidios formados en las hojas de Vitisvinifera, e) Cristal de oxalato de calcio monohidratado sintético, f) Cristal de oxalato de calcio dihidratado sintético.(**REB** 23 (1): 18-23, 2004 La biomineralización en plantas).*

Cristales de este mineral han sido observados virtualmente en todos los tipos de tejidos vegetales e igualmente en algunas bacterias, hongos y animales (Horner y Wagner, 1995). Sin embargo la presencia de estos compuestos en la fibra de bagazo de agave con destino a la industria alimentaría resulta ser perjudicial, ya que su ingesta genera enfermedades tales como la nefrolitiasis que es la formación de cálculos renales (Goldfarb S, 1994), es por ello que en el presente trabajo se buscó las mejores condiciones de extracción de oxalatos de calcio, para el aprovechamiento integral del bagazo de agave.

Determinación de calcio (Método AOAC 944.03)

El oxalato se disuelve en ácido sulfúrico liberando ácido oxálico el cual se titula con una solución valorada de permanganato de potasio. (James, 1999). Las reacciones involucradas son:

1. Liberación del ácido oxálico por la acción del ácido sulfúrico sobre el oxalato de calcio.

$$CaC_2O_4 + H_2SO_4 \xleftrightarrow{H_2O} CaSO_4 + H_2C_2O_4$$

2. Titulación del ácido oxálico con permanganato de potasio.



METODOLOGÍA

Proceso de Organosolv

Consistió en someter la fibra a un proceso de hidrolisis térmica a través de solventes orgánicos (Quintana, 2011).

Para obtener la fibra después de organosolv se colocó 10g de bagazo de Agave con 200 mL de una solución de etanol al 40% y 1 mL de ácido clorhídrico al 0.01% como catalizador, se llevó a ebullición durante 5 horas con reflujo de agua fría para evitar la volatización del solvente. Después del tiempo de contacto mencionado se filtró y se secó, para finalmente obtener fibra ya fraccionada.

Extracción de oxalatos de calcio a través de un método ácido-térmico

Para la extracción de oxalatos de calcio se utilizó fibra de bagazo de *Agave Tequilana* Weber: a) fibra fina, b) fibra fina después del proceso organosolv , c) fibra fina más $FeSO_4$, d) fibra fina después del proceso organosolv más $FeSO_4$, se realizó a diferentes concentraciones de H_2SO_4 en solución acuosa, 0.0125, 0.025, 0.0375, 0.05, 0.0625, 0.075, 0.875 y 0.1% (v/v); con un pH aproximado de 2, a temperatura de 24 y 60°C, durante 2 horas.

Se pesó 1g de fibra de bagazo de *Agave Tequilana* Weber, se agregó 100mL de solución de ácido sulfúrico se dejó disolver durante 2 horas con agitación constante a la temperatura indicada. Se filtró a través de un papel filtro y se recibió el filtrado en un matraz Erlenmeyer, en donde la solución filtrada contiene disueltos los oxalatos de calcio (el ácido oxálico libre de calcio). El papel filtro con la torta de filtrado se secó en un horno a 60˚C. En el caso de cuando se utilizó el quelante ($FeSO_4$) después de las 2 horas se agregó este compuesto a la solución dejando un tiempo de contacto de 1 hora, pasando el tiempo se continuó con la filtración.

Cuantificación de oxalatos de calcio por método permanganométrico.

Se tomaron 20 mL de la solución filtrada en un matraz Erlenmeyer y se tituló con una solución de Permanganato de Potasio al 0.1 N hasta que viró a una coloración rosa y se mantuvo por un minuto. Se calculó el porcentaje de oxalatos de calcio presentes en cada solución con la siguiente fórmula dela figura 2:

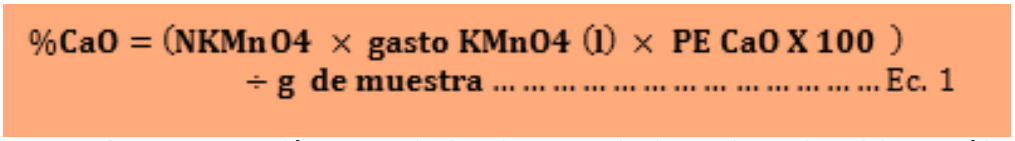


***Figura 2**. Ecuación para calcular el porcentaje de Oxalatos de calcio extraídos*

Las primeras gotas de solución de permanganato añadidas no se decoloraron rápidamente, y no se agregó más hasta que se observó la decoloración. Esto indico que la reacción es lenta al principio, pero cuando apareció la primera traza de Mn (II) catalizo la reacción. Una vez formada la primera traza, la decoloración de permanganato fue más rápida (Voguel Arthur 1957)

Análisis morfométrico de los cristales de oxalato de calcio

Se tomó una alícuota de la solución filtrada y se puso en un portaobjetos, se dejó secar y se capturaron fotografías en un microscopio óptico (Nikon Eclipse 80i, Japan) y una Cámara digital Coolpix-900 (Nikon). Esto es para poder apreciar físicamente la concentración de oxalatos de calcio en las diferentes

soluciones. Se capturaron tres tomas de cada experimento. A cada toma se le realizó un análisis morfométrico con el software *ImageJ* 1.45p.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

El porcentaje de oxalato de calcio que contiene un agave es muy difícil de saber, ya que este parámetro depende de las condiciones ambientales en las que se encuentre esta cactácea como: tipo de suelo, clima, etc. En este caso se realizó cuantificación de la concentración de oxalato de calcio total contenido en el *Agave Tequilana* Weber utilizando el método permanganométrico teniendo 18.022% de esta sal insoluble.

La cuantificación del Oxalato de Calcio extraído al someter las muestras en un proceso ácido-térmico muestra que la fibra después de organosolv tratándola a 60 ºC permite que exista mayor extracción (9.73%), esto es debido de que al momento de que la fibra de bagazo de agave es fraccionada con el organosolv los cristales de oxalato de calcio quedan libres de la matriz lignocelulosica y disponibles para el tratamiento ácido térmico. En cuanto a la Fibra usando el quelante no hubo resultados favorables de acuerdo a la figura 3, esto es porque existe una competencia de quelantes, de antemano cuando la fibra es sometida al proceso acido-térmico el oxalato de calcio entra en contacto con el H_2SO_4 produciendo ácido oxálico y sulfato de calcio; por lo tanto hay una competencia entre el sulfato de calcio y el sulfato ferroso Se puede comprobar por el rendimiento del proceso (Tabla 1), en donde se puede apreciar que a la mayor concentración de H_2SO_4 de 0.1% a 60° C después de Organosolv se obtuvo mayor rendimiento con respecto a las concentraciones menores.

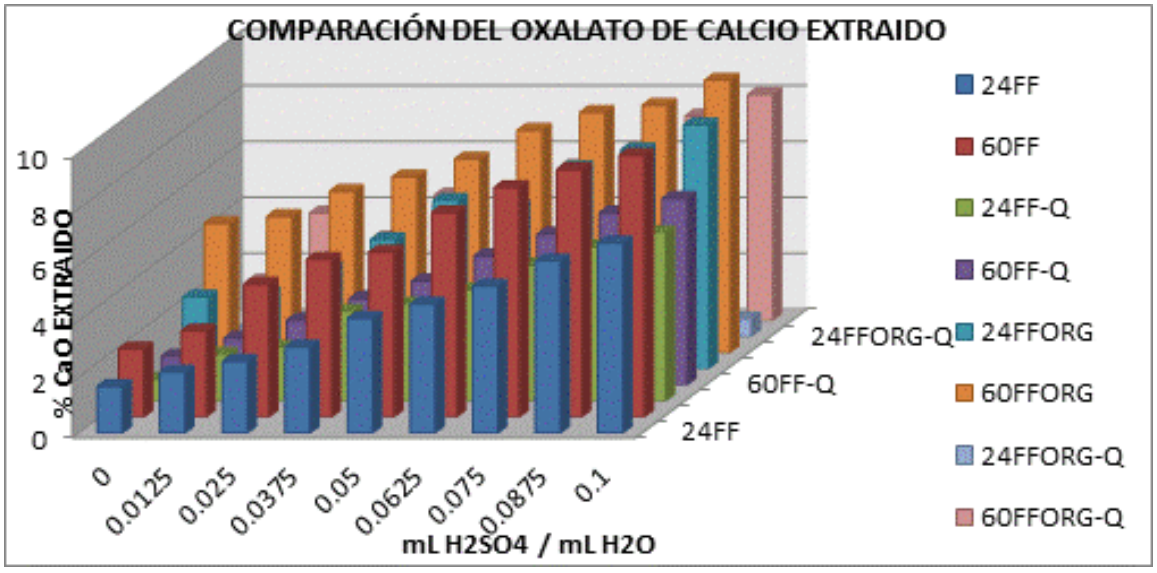


***Figura 3**- Comparación de la cuantificación del Oxalato de calcio extraído de la fibra de bagazo de agave. Fibra fina (FF) 24 Y 60ºC, Fibra fina con quelante $FeSO_4$ (FF-Q) 24 y 60ºC, Fibra después de organosolv (FORG) 24 Y 60ºC y Fibra después de organosolv con quelante $FeSO_4$ (FORG-Q) 24 y 60ºC.*

***Tabla 1**.-Rendimiento del proceso de eliminación de oxalato de calcio de fibras de bagazo de Agave Tequilana Weber.*

				RENDIMIENTO DEL PROCESO (%)				
		ANTES DE ORGANOSOLV				DESPUES DE ORGANOSOLV		
%H_2SO_4	24ºC	60ºC	24ºC($FeSO_4$)	60ºC($FeSO_4$)	24ºC	60ºC	24ºC($FeSO_4$)	60ºC($FeSO_4$)
0	9.2389	13.5030	4.2641	5.6854	14.2137	25.5847	1.0660	5.6854
0.0125	12.0816	17.0564	9.2389	9.2389	14.9244	27.0061	3.5534	9.2389
0.025	14.2137	26.2954	10.6603	12.7923	19.8992	31.9809	7.8175	12.7923
0.0375	17.0564	31.2702	17.7671	17.0564	25.5847	34.8236	9.9496	17.0564
0.05	22.7419	32.6915	19.1885	20.6099	33.4022	38.3770	12.7923	20.6099
0.0625	25.5847	40.5091	22.0312	25.5847	31.9809	44.0625	2.8427	25.5847
0.075	29.1381	45.4839	27.0061	29.8488	39.7984	47.6160	4.2641	29.8488
0.0875	34.1129	49.0373	30.5595	34.1129	43.3519	49.0373	3.5534	34.1129
0.1	37.6664	51.8801	33.4022	36.9557	48.3267	54.0122	3.5534	36.9557

En las micrografías de la figura 4 se pueden corroborar lo mencionado en líneas anteriores, en la figura a) existen cristales formados en forma de rafidios formando conjuntos, la figura b) y d) presentan diversidad de cristales los de mayor tamaño y blanquecinos son rafidios de oxalato de calcio mientras que los cristales más pequeños y amarillentos son los cristales del quelante $FeSO_4$. La figura c) presenta los cristales de mayor tamaño obteniendo una estructura homogénea y definida.

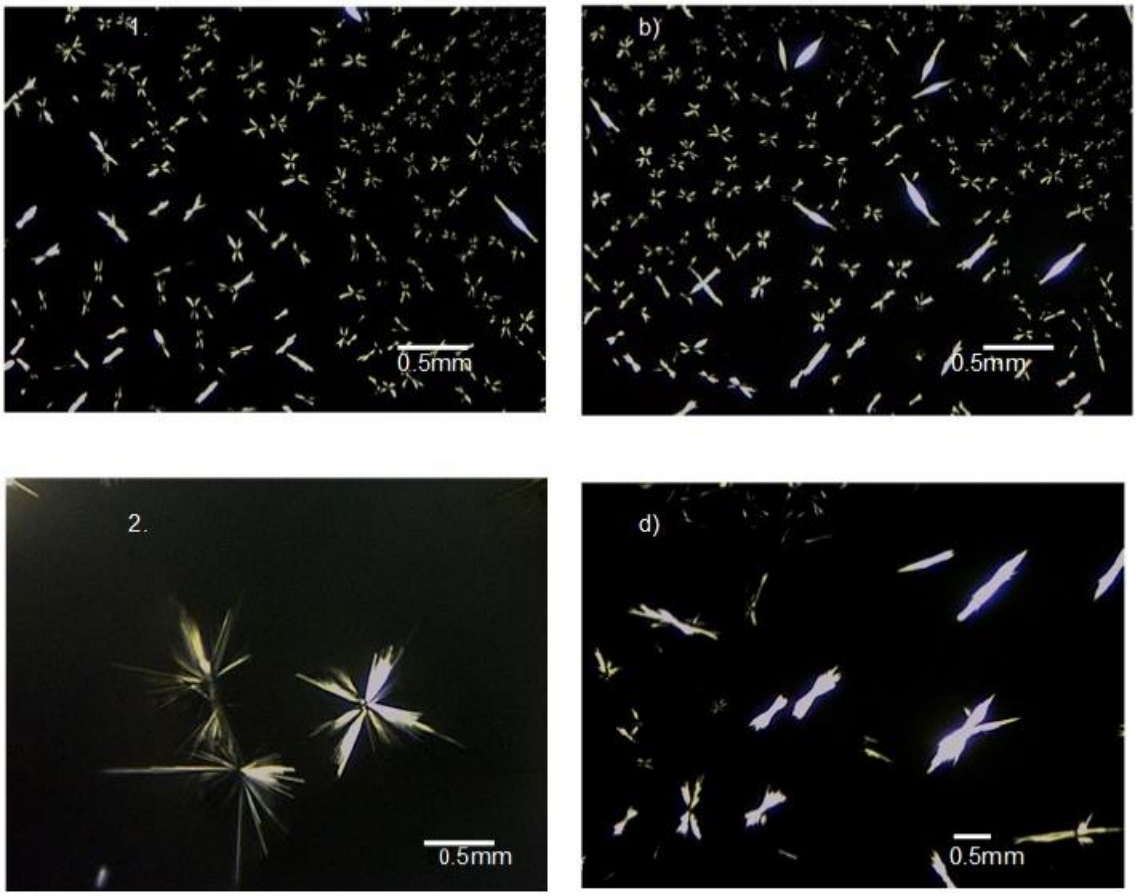


***Figura 4**. Microfotografías de cristales de oxalato de calcio capturadas con un microscopio óptico NIKON 80i y una cámara digital Coolpix-900 (Nikon), utilizando el programa MetaMorph versión 6.1r, con luz polarizada utilizando un zoom de 10X. a) Fibra fina, b) Fibra fina con $FeSO_4$, c) fibra fina después del proceso de organosolv y d) Fibra fina después del proceso de organosolv con $FeSO_4$. Todas son muestras de concentración de H_2SO_4 de 0.1% (V/V).*

De acuerdo a la Figura 3, los cristales de oxalato de calcio formados de la extracción de fibras de bagazo de agave, después del proceso de organosolv tienden a tener mayor área, perímetro y diámetro de Feret hasta llegar la concentración de 0.1 % (V/V) a esta concentración la fibra tratada después de organosolv presenta mayor tamaño promedio a tratamiento de 24 °C. En el tratamiento a 60 ºC al igual que con el tratamiento a 24°C con respecto a la cinética de formación de los cristales de oxalato de calcio, se visualizaron cristales de mayor área, perímetro y diámetro de Feret en la solución de fibra después del tratamiento con organosolv en todas las concentraciones de H_2SO_4. Existe un mejor comportamiento en la formación de los cuerpos cristalinos, obteniendo así cristales desde 0.02 mm^2 hasta 0.93 mm^2 en promedio, siendo los cristales de mayor área obtenidos de acuerdo al análisis morfométrico.

CONCLUSIÓN

El proceso de organosolv favoreció a la eliminación del oxalato de calcio en la fibra, por el fraccionamiento de la matriz lignocelulosica, debido a que los cristales de oxalato de calcio quedaron expuestos al tratamiento ácido-térmico teniendo como resultado un mejor rendimiento 54.01%.

Las condiciones óptimas para la eliminación de los cristales de oxalato de calcio fueron someter la fibra a un proceso de organosolv y después a un tratamiento ácido-térmico bajo las siguientes condiciones: 1gr de fibra de bagazo de Agave por 100mL de la solución de H_2SO_4 a 0.1% (V/V) durante 2 horas a 60ºC, ya que bajo estos parámetros se obtuvo el mayor rendimiento de eliminación (54.01%) de oxalato de calcio que contiene el bagazo de *AgaveTequila* Weber.

De acuerdo al análisis morfométrico las propiedades de área, perímetro y diámetro de Feret confirmaron la conclusión anterior, ya que al momento de recristalizar el oxalato de calcio a temperatura ambiente se obtuvieron cristales de mayor tamaño con un área de 0.93 mm^2, perímetro de 9.87 mm y diámetro de Feret de 2.20 mm.

La presencia del quelante $FeSO_4$ en el proceso ácido-térmico no contribuyó en la eliminación del oxalato de calcio, dado que el sulfato de fierro compite estequiometricamente con el sulfato de calcio para el atrapamiento de los iones libres de calcio, por lo tanto se obtuvieron menor eficiencias de extracción con el uso del agente quelante en comparación con los demás tratamientos.

REFERENCIAS

Arthur I. Vogel. 1960. Química analítica cuantitativa Volumen I. Volumetría y Gravimetría. Editorial Kapelusz. pp 198-205.

Chum, H., Johnson, D., Black, S. (1990). Organosolv Pretratment for enzymatic hydrolysis of poplars. 2. Catalyst effects and the combined severity parameter. *Industrial Engineering of Chemical Research*., 29: 156-162.

Franceschi V R y Horner H T (1980) Calcium oxalate crystals in plants. BotRev46: 361-427.
Gallaher R N (1975). The occurrence of calcium in plant tissue as crystals of calcium oxalate. *Coom Soil Sci Plant Anal*, 6: 315-321.

Goldfarb S (1994). Diet and Nephrolithiasis. *Annu. Rev. Med.,* 45: 235-243.

Horner H T y Wagner B L (1995). Calcium oxalate formation in higher plants. En: Calcium oxalate in biological systems. Editor: Khan S R CRC Press Boca Raton Fl. pp 53-72.

James, C.S. (1999). Analytical Chemistry of Foods: An Aspen Publication, Gaithersburg, Maryland. pp 233-237.

Stewart C S, Duncan S H y Cave D R (2004). Oxalobacterformigenesand its role in oxalate metabolism in the human gut. FEMS Microbiol. Lett 230: 1-7.

Quintana, V.. M., 2011. Aprovechamiento integral del bagazo de la piña de Agave tequilana Weber: Caracterización de fracciones lignocelulósicas obtenidas por un proceso organosolv. Tesis de maestría. Centro de Desarrollo de Productos Bióticos-IPN. México.

Desarrollo de un electrodo selectivo basado en polipirrol para la determinación de iones citratos en bebidas no alcohólicas

Martin Maye Geovanni, Álvarez Romero Giaan Arturo

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área académica de Química.
Carretera Pachuca-Tulancingo, Km 4.5, Mineral de la Reforma, Estado de Hidalgo, México, CP 42076.

giaan.uaeh@gmail.com

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En la industria alimentaria, uno de los aditivos más empleado es el ácido cítrico, el cual se añade principalmente a las bebidas en forma de sales de citrato, debido a su poder acidulante y conservador. A pesar de considerarse un aditivo de uso seguro, es necesario contar con métodos que permitan su cuantificación para cumplir la dosis máxima señalada en las normas, generalmente se emplea HPLC; sin embargo, presenta ciertas desventajas como el pretratamiento de la muestra. Por ello, una alternativa viable para la cuantificación de citratos es el uso de la potenciometría a través de emplear electrodos selectivos a iones, ya que son sensibles, selectivos y presentan límites de detección y cuantificación bajos. Aprovechando las ventajas de estos sensores, se presenta en este trabajo el desarrollo de un electrodo selectivo a iones, el cual se modificó empleando polipirrol dopado con iones citrato (Ppy-Citrato), el electrodo presentó los siguientes parámetros analíticos: límite de detección $1.17x10^{-5}$ M y una sensibilidad de -45.08 mV/ década [citrato].

Palabras clave: citrato, electrodo selectivo a iones, potenciometría, polipirrol.

ABSTRACT

In food industry, citric acid is used as additive due to its properties as acidulant and its conservative power. It is mainly added to beverages in the form of citrate salts. Despite it is considered a safe additive, it becomes necessary to develop methods that allow its quantification in order to accomplish the reported standards in food, generally HPLC is used as official quantification method; however, this technique presents certain disadvantages as the pre-treatment of the sample. Therefore, a viable alternative for the quantification of citrates is potentiometry with the use of ion-selective electrodes, because they are sensitive, selective and present low detection and quantification limits. Taking advantage of these sensors, in this paper we present the development of a selective electrode to citrates, which is based in the modificated electrode using doped polypyrrol with citrate ions, (Ppy-citrate). The so developed electrode presents the following analytical parameters: detection limit 1.17×10^{-5} M and a sensitivity of -45.08 mV / decade [citrate]

Key words: citrate, ion selective electrode, potentiometry, polypyrrole.

INTRODUCCIÓN

El ácido cítrico y sus sales (citratos) se encuentran presentes de forma natural en las frutas cítricas, además debido a su poder acidulante, saborizante y conservador es frecuentemente añadido a alimentos procesados y bebidas como jugos, refrescos, cerveza, leche, pan, dulces, productos lácteos y cárnicos (Assay Procedure, 2012).

En la industria alimentaria se utilizan diversas sales de citrato en función de la aplicación tecnológica deseada. Puesto que los citratos son utilizados frecuentemente en la industria alimentaria, se necesitan de métodos sencillos y baratos que permitan la cuantificación de este aditivo. Los métodos que se han utilizado para la determinación del citrato son: cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), cromatografía de gases, cromatografía iónica y la cromatografía micelar (Jastrzebska *et al.* 2012). Sin embargo, al ser métodos instrumentales presentan diversas desventajas como lo es el coste inicial del equipo, la preparación de las muestras (la desgasificación de las bebidas, etc.), el entrenamiento constante del personal y el coste de los reactivos. Por ello una alternativa viable para la cuantificación del ion citrato es el uso de las técnicas electroquímicas como la potenciometría. La potenciometría es una técnica rápida, sencilla en su uso, los electrodos de trabajo se pueden miniaturizar, no son destructivos, además en comparación con otros métodos es de menor costo.

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución a través del potencial que aparece entre dos electrodos. La medición del potencial de la celda se determina bajo condiciones reversibles en forma termodinámica, lo que implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para que la celda se encuentre en equilibrio (potenciometría, 2015).

Dentro de la potenciometría destaca el uso de los electrodos selectivos a iones los cuales son sensores electroquímicos que permiten la determinación de la actividad de los iones de interés en presencia de otros iones, normalmente son utilizados en medio acuoso (Morf, 1981). Estos dispositivos constan de una membrana selectiva las cuales contienen un electrolito soporte el cual puede estar en estado líquido, sólido o gaseoso.

Estos electrodos poseen diversas ventajas: a) no afectan la solución en la que se realiza la medición, b) son portables, c) son adecuados para realizar determinaciones directas (Koryta, 1986). Estos electrodos de trabajo miden actividades iónicas, por este motivo se utilizan sales para llevar las muestras a una fuerza iónica alta y constante para lograr que el potencial esté relacionado de forma directa con la concentración (Constants and symbols, 2015). A pesar de las ventajas que poseen estos sensores, en ocasiones presentan problemas de selectividad. 0

Para atacar el problema de la selectividad se han ideado diversas estrategias como la modificación de los electrodos selectivos a iones con polímeros, en donde los más empleados son la polianilina, el politofeno y el polipirrol (Ppy), siendo este último de los más utilizados, ya que puede emplearse en medio acuoso a diferencia de los demás (Virkutyte *et al,* 2010Las películas elaboradas con Ppy han demostrado ser membranas selectivas con alta eficiencia y selectividad, debido al efecto de reconocimiento molecular que se da entre el analito y la matriz de Ppy. (Martínez *et al,* 2011).

En la literatura no se ha reportado el uso de un sensor potenciométrico selectivo a iones basado en Ppy para la determinación de iones citrato, es por ello que este trabajo resulta una alternativa viable, sencilla y de bajo costo para la determinación de los iones citratos en bebidas.

METODOLOGÍA

Para la construcción del electrodo de trabajo se tomó una barra de grafito de alta pureza de 6 mm y se colocó en una tubo de Teflón, rellenando el soporte con una mezcla de resina epóxica Araldit y endurecedor HY en una proporción 1:0.4, el electrodo se secó a 70°C por 24 horas. Una vez curado el

electrodo, se lijó para dejar expuesta la superficie de trabajo y poder realizar la electrosíntesis de la película de Ppy-Citrato.

Antes de iniciar con la parte experimental, se realizó un diagrama de distribución de especies para conocer el valor de pH de trabajo más adecuado para la electrosíntesis, esto es, donde tengamos una especie de citratos con carga -1 que es la que presentará la mayor sensibilidad en el análisis potenciométrico.

Para crecer las películas de Ppy-Citrato, fue necesario destilar el Py, esto se realizó en un equipo de microdestilación conectado a un sistema de reflujo; empleando una temperatura de destilación entre 65-70 °C. El pirrol destilado se almacenó a 4 °C. La solución de citrato de sodio fue preparada con agua desionizada 18.2 MΩ, ajustando el valor de pH con hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl).

Se probaron tres diferentes técnicas electroquímicas para la electrosíntesis de la película, Voltamperometría Cíclica, Cronopotenciometría y Cronamperometría, siendo estas dos últimas las que mostraron mejores resultados, ya que la superficie del electrodo de grafito se cubre totalmente con la película Ppy-Citrato. Los experimentos electroquímicos se realizaron en un equipo EPSILON BASi conectado a una computadora y una celda Stand BASi C, la celda consta del electrodo de trabajo, el electrodo de referencia Ag/AgCl y como contraelectrodo una barra de grafito de 6mm.

Una vez obtenida la película Ppy-Citrato se realizaron las curvas de calibrado empleando soluciones estándares de citrato a diferentes concentraciones. Con las curvas de calibrado es posible obtener parámetros analíticos como límite de detección, límite de cuantificación y sensibilidad. Los experimentos potenciométricos se realizaron empleando un potenciómetro HI 4211, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y el electrodo de grafito modificado con la película de Ppy-Citrato.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Determinación de pH para obtener la mayor concentración de H_2Cit^-

Para determinar el pH al cual se tiene la mayor concentración del analito con carga -1, que es la especie H_2Cit^-, se realizó un diagrama de distribución de especies (figura 1), para ello se utilizaron los diferentes valores de pKa del ácido cítrico los cuales se muestran en tabla 1 (Harris, 1992). El valor de pH donde se encontró el mayor predominio de H_2Cit^- es en 3.9, por lo que se escoge como pH para la electrosíntesis de la película de Ppy.

Determinación del potencial de oxidación del sistema Ppy-Citrato

Se realizó voltamperometría cíclica para conocer el proceso redox del sistema citrato, se empleó una solución de citrato de sodio 0.1 M. La voltamperometría cíclica se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: se empleó una ventana de potencial de -1500 a 1500 mV y el barrido se realizó sentido anódico a una velocidad de barrido de 100mV/s partiendo del potencial de corriente nula. En la figura 2 se muestra el voltamperograma obtenido, en donde se observa que el citrato no presenta procesos redox.

Tabla 1. *Valores de pKa para el ácido cítrico*

pKa	
1	3.128
2	4.761
3	6.396

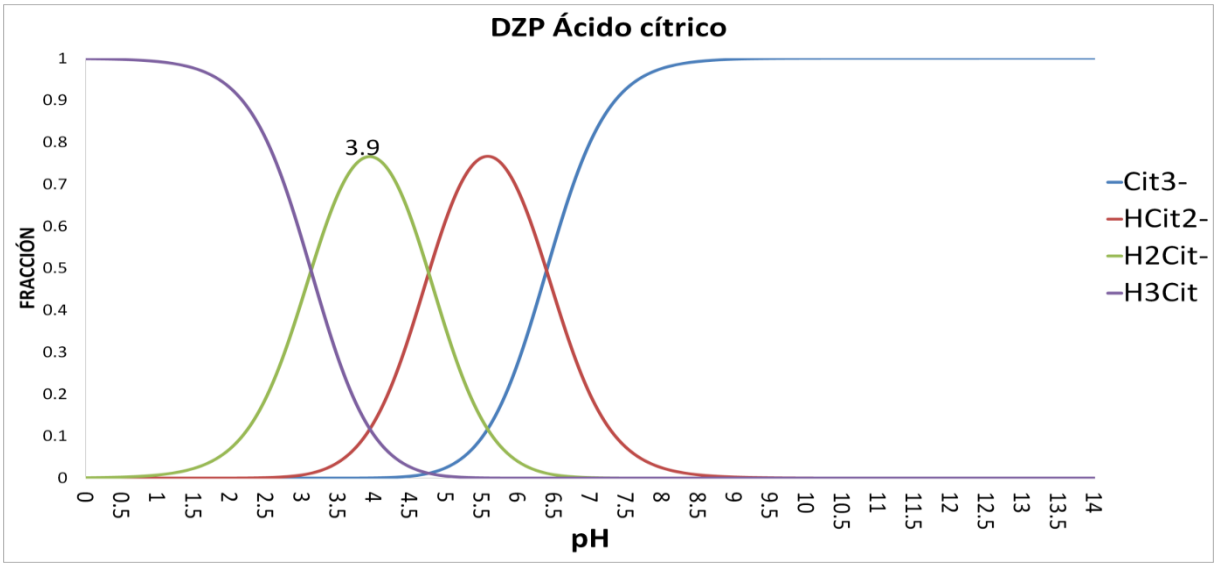


Figura 1. *Diagrama de distribución de especies del ácido cítrico*

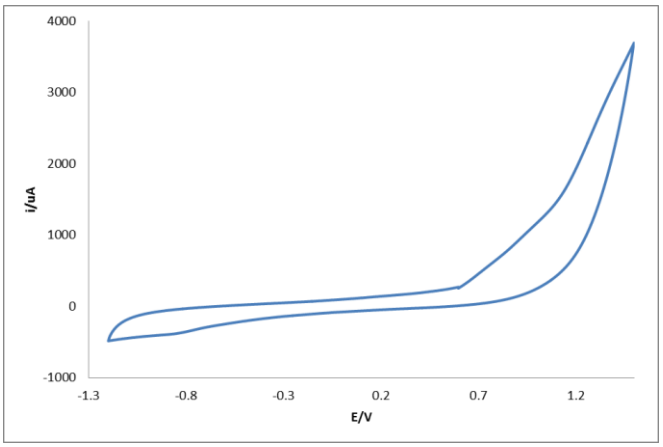


Figura 2. *Voltamperometría cíclica para la solución de citrato de sodio a pH =4*

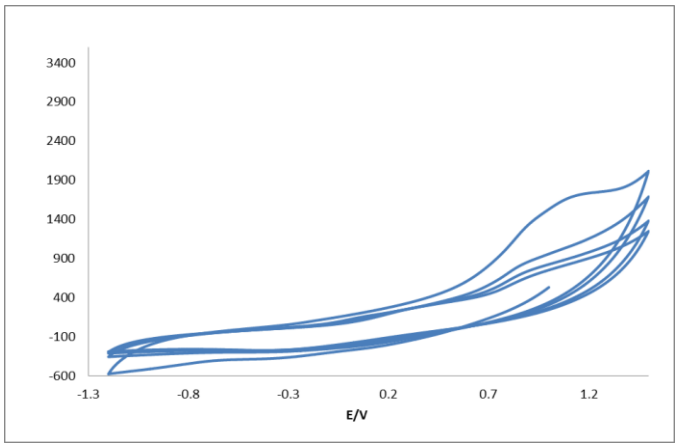


Figura 3. *Voltamperometría cíclica para el sistema PPy-citrato ajustado el pH=4*

Para conocer el proceso de redox del sistema Ppy-Citrato se realizó una voltamperometría cíclica con una ventana de potencial de -1500 a 1500 µV a una velocidad de barrido de 100 mV/s en sentido anódico, iniciando en el potencial de corriente nula. En la figura 3 se muestra el voltamperograma obtenido en donde se observa que el pirrol presenta un proceso de oxidación a potenciales mayores de 600 mV, además de que se observa que la onda anódica aumenta conforme aumentan los barridos de potencial, lo que indica que la superficie del electrodo está siendo modificada.

Selección de la técnica para electrosíntesis de la película Ppy-citrato

Se probaron las tres diferentes técnicas para crecer la película de Ppy-Citrato: Voltamperometria cíclica, Cronopotenciometria y Cronamperometria. Empleando Cronopotenciometria y Cronoamperometría, se observó el recubrimiento total de la superficie del electrodo de grafito con dicha película. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos empleando la cronopotenciometría.

Optimización de la película de Ppy-Citrato

Se realizó la optimización buscando una pendiente cercana al valor Nernstiano. La optimización se realizó por el método simplex modificado utilizando el software MultiSimplex. Se optimizaron las siguientes variables: concentración de citratos, concentración de pirrol, tiempo de deposición y corriente aplicada. Las condiciones óptimas para crecer la película se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. *Condiciones óptimas para crecer la película en el electrodo de grafito*

[Citrato] ($molL^{-1}$)	[Pirrol] ($molL^{-1}$)	Corriente (mA)	Tiempo (s)
0.05	0.075	4	160

Caracterización analítica: límite de detección y sensibilidad

Para la determinación de los parámetros analíticos se realizó una curva de calibrado, la cual se observa en la figura 4, el límite de detección se calculó empleando un método gráfico, el cual consiste en identificar la intersección entre la mejor recta encontrada por mínimos cuadrados en la calibración del sistema y una tangente a la parte lineal de la curva superior y una tangente a la parte lineal inferior, de forma paralela al eje (Bier, A W), como se muestra en la figura 6. El límite de detección encontrado para

nuestro electrodo de Ppy-Citrato fue de $1.17x10^{-5}$ M mientras que la sensibilidad más alta es de -45.08 mV/década [citratos] se puede observar en la figura 5.

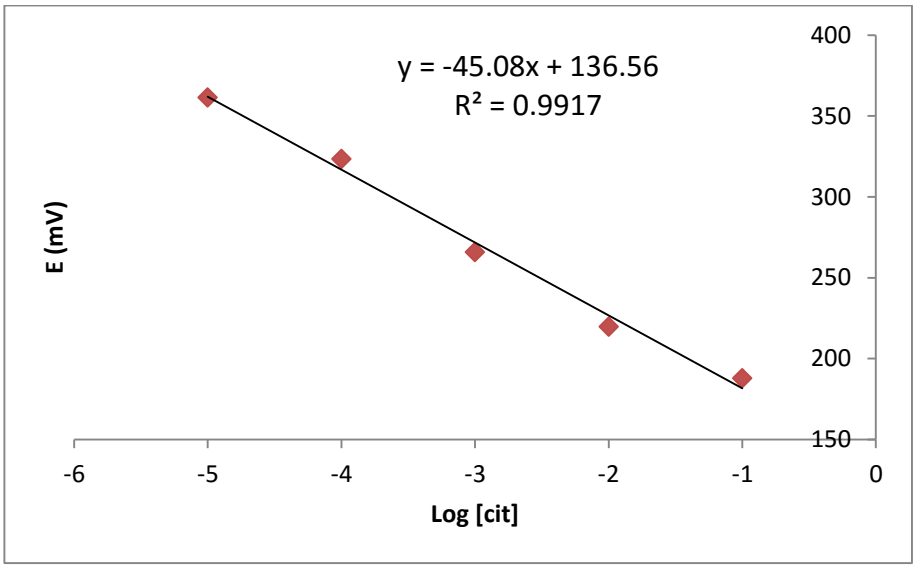


Figura 5. *Uso del método de mínimos cuadrados para la obtención de la sensibilidad*

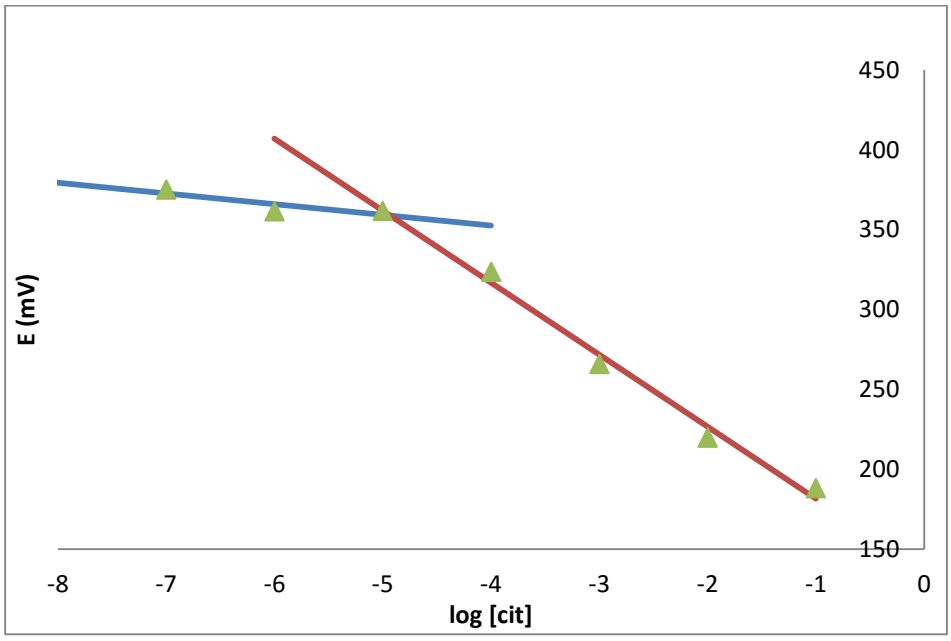


Figura 6. *Uso del método grafico para calcular el límite de detección*

CONCLUSIONES

Con el uso de la cronopotenciometría se logró electrosintetizar la película de Ppy-Citrato sobre un electrodo de grafito, al realizar el ajuste lineal a la curva de calibrado se encontró que la película presenta una pendiente con un valor de -45.08 mV/década [citrato], lo cual indica que es sensible a los iones citrato. Por otra parte el límite de detección encontrado a través del método grafico es de $1.17x10^{-5}$ M, por lo que el electrodo resulta prometedor para llevar a cabo la cuantificación en muestras reales.

RECOMENDACIONES

Se propone realizar un análisis de reproducibilidad, repetibilidad, tiempo de análisis, tiempo de vida útil, el análisis de iones interferentes para llegar finalmente a la cuantificación en muestras reales. Posteriormente se pretende validar el método comparando los resultados obtenidos con el método oficial establecido (HPLC).

REFERENCIAS

Bier, A. W. Introduction to Ion-selective Measurement. Hache-Lange. Application Specialist.
Citric Acid (Citrate)/Extended Stability). Megazyme. Assay Procedure K-CITR 12/12. Irlanda, 2012.
Constants and symbols. Equation for emf. Response of Ion-selective Electrode Cells and Definitions of $K_{A,\ B}^{pot..}$ Recuperado el 17 de abril del 2015, de http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha08sec323.pdf
Haris D. (1992) Análisis químico cuantitativo 3ª Ed. Iberoamericana, p, 807

Jastrzebska, A., Kurzawa, M., Hrynczyszyn, P., & Szlyk. . (2012). Determination of Benozate, Sorbate, Citrate and Orthophosphate Ions in Beverage Samples using Two-Dimensional Isatachophoretic Method. *Journal of Analytical Chemistry,* 6: 172-178.

Koryta, J. (1986). Ion Selective Electrodes. Annual Review of Materials Science. 16: 13-27

Martínez, Y., J. Carago, A., J. Vargas, A., R. (2011). Síntesis electroquímica y caracterización térmica de polipirrol-SRB bajo atmósfera inerte (nitrógeno). *Revista Colombiana de Física.* 43: 127-133

Morf, W. E. (1981). The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport. 1ª Ed. Elsevier. Hungría. p. 2

Potenciometría. Recuperado el 17 de abril del 2015, de http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ApuntesB_18602.pdf

Virkutyte, J., Varma, R. S., Jegatheesan, V. (2010). Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. 1ª Edición. IWA Publishing. Londrés. p. 212

QUÍMICA DE MEDICAMENTOS Y SALUD

Cuantificación y caracterización electroquímica de diclofenaco en electrodo de grafito

Zamora Suárez Andrés[1], Aguilar Lira Guadalupe Yoselin[1], Rojas Hernández Alberto[2], Rodríguez Ávila José Antonio[1], Páez Hernández María Elena[1], Álvarez Romero Giaan Arturo[1]

[1]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, CP 42076.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, Área de Química Analítica. Av. Michoacán y Purísima s/n Col. Vicentina, México D.F., CP 09340.

giaan@uaeh.edu.mx

Fecha de aceptación: 26 de junio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se propone una METODOLOGÍA nueva para detectar y cuantificar diclofenaco. La cuantificación se hace de manera indirecta se realiza en medio acuoso con una barra de grafito como electrodo de trabajo. Se analiza el proceso electroquímico del diclofenaco a través de una voltamperometría cíclica encontrando dos picos anódicas a un potencial de 0.60 V y 0.92 V; en sentido catódico dos pico a 0.057 V y 0.343 V. Para generar la señal analítica se usan dos tratamientos diferentes: un tratamiento potenciométrico y otro potenciostático. La METODOLOGÍA propuesta se usa para la cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas comerciales, resultando un método correlativo.

Palabras Clave: diclofenaco, voltamperometría, muestras farmacéuticas.

ABSTRACT

In this work, a new method is proposed for sensing diclofenac. Indirect quantification is performed in aqueous media with a graphite bar as working electrode. The electrochemical process is analyzed using cyclic voltammetry and two anodic peaks are found at 0.60 V and 0.92 V, also two cathodic peaks at 057 V and 0.343 V. To generate the analytic signal, two different treatments are studied: potentiodynamic and potentiostatic to the working electrode. The proposed methodology is used for diclofenac quantification in commercial pharmaceutical samples, resulting a competitive method.

Key words: diclofenac, voltammetry, pharmaceutical simple.

INTRODUCCIÓN

El diclofenaco (DFC) es un derivado fenilacético cuyo nombre químico es ácido 2-{2-[(2,6-diclorofenil) amino] fenil} acético y cuya fórmula molecular es $C_{14}H_{11}C_{l2}NO_2$ (Figura 1), pertenece al grupo de NSAIDs con propiedades antipiréticas, analgésicas y antiinflamatorias (Kormosh *et al.,* 2009)

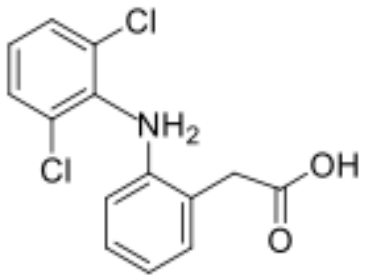


Figura 1*. Estructura química del diclofenaco*

El diclofenaco se utiliza generalmente para el tratamiento de enfermedades agudas o crónicas en las que están presentes el dolor y la inflamación, como es la artritis reumatoide, espondilitis anquilosante, osteoartritis, lesiones deportivas, espondilitis anquilosante (Yang *et al.,* 2008).

Las técnicas para cuantificar el diclofenaco se basan en los métodos tradicionales como: HPLC pero existen otras técnicas que son para la cuantificación de este fármaco por ejemplo: cromatografía de gases (Degen PH. 1988), espectrofotometría, cromatografía en capa delgada (Bhushan *et al.,* 2007), cromatografía líquida (Roskar, 2003), fluorometría (Daminai, 1999), espectrofotometría de inyección de flujo (García *et al.,* 1998) y la electroforesis capilar de zona (Jin *et al.,* 200).

Para cuantificar el diclofenaco electroquímicamente destacan los métodos voltamperométricos donde se utilizan diferentes tipos de electrodos de trabajo para seguir la oxidación del diclofenaco como señal analítica: electrodos de carbono modificados con impresión molecular (López *et al.,* 2003), electrodo de grafito pirolítico con nanotubos de carbono de pared simple (Yang *et al.*, 2008), electrodo de grafito pirolitico (Goyal *et al.,* 2010), dopado con Cu-dopado zeolita-expandida grafito –epoxi (Manea *et al.,* 2010).

Se propone una METODOLOGÍA electroquímica optimizada para la cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas mediante el uso de voltamperometría diferencial de pulsos. El electrodo de trabajo es de grafito el cual es de bajo costo y no se encontraron diferencias significativas con la eficacia a comparacion otros metodos ya reportados o los oficiales.

METODOLOGÍA

Construcción del electrodo de trabajo

Para la construcción del electrodo de trabajo se usan barras de grafito ultrapuro. Ya que se necesita tener una superficie constante en los experimentos con el electrodo, se usa una barra de teflón perforandola lo necesario para sostener dentro de ella un trozo de la mencionada barra de grafito (Figura 2). Posteriormente se rellena con resina epóxica Araldit-HY y se deja curar por 12 h. Ya solidificada la resina, se lija de forma que se expone la base de la barra de grafito. Todos los potenciales estan referidos al electrodo de referencia plata-cloruro de plata y usando como electrodo auxiliar una barra de grafito ultrapuro.



***Figura 2**. Construcción del electrodo de trabajo*

Análisis electroquímico de diclofenaco en el electrodo de trabajo propuesto

Se realiza una voltamperometría cíclica (CV), utilizando un potenciostato metrohm AUTOLAB PGSTAT302n, iniciando en el potencial de corriente nula, en sentido anódico, ciclando en una ventana de potencial de -1300 a 1300 mV y con una velocidad de barrido de 50 mV/s primero para el blanco que consiste en un buffer de fosfatos 0.1 M a pH 7 sin diclofenaco. Despues se realizan otras CV's para el sistema diclofenaco-fosfatos ($1x10^{-3}$ $molL^{-1}$), se analizan las ondas anódicas y catódicas encontradas a diferentes ventanas de potencial. Se realiza también el análisis de los cambios en la intensidad de la máxima corriente anódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ya que esto dará luz sobre el mecanismo que controla el proceso oxidativo.

Optimización de la voltamperometría de pulso diferencial (DPV) para la cuantificación de diclofenaco

Se realiza la optimización de los parámetros de análisis propios de la voltamperometría diferencial de pulsos de forma consecutiva en una ventana de potencial de 0.15 V a 0.7 V tomando en cuenta como señal analítica la máxima intensidad de corriente anódica, a una concentración de diclofenaco de $1x10^{-3}$ $molL^{-1}$, y a 25 °C. La optimización de la DPV se lleva a cabo mediante el método Simplex modificado con la ayuda del software MultiSimplex ® versión 2.1.

Caracterización analítica

Mediante el análisis de las curvas de calibración obtenidas con el sistema optimizado, se establecen los límites de detección, cuantificación y la sensibilidad del método propuesto. Utilizando una ventana de potencial de 0.15 V a 0.7 V tomando en cuenta como señal analítica la máxima intensidad de corriente anódica a un potencial de 0.060 V.

El efecto de interferentes en la respuesta se evalúa teniendo en cuenta algunas especies químicas importantes que normalmente se encuentran como excipientes en las muestras. La interferencia se representa como el porcentaje de error de la máxima intensidad de corriente del diclofenaco respecto a la máxima intensidad de corriente del naproxeno con el interferente. El estudio se realiza a diferentes concentraciones de los interferentes mayores a la concentración usada de diclofenaco.

La reproducibilidad del método propuesto se determina construyendo cinco electrodos de barra de grafito y se evalúa la desviación estándar relativa de las respuestas obtenidas al medir varias veces y consecutivamente la corriente anódica máxima en una misma concentración de diclofenaco con los diferentes electrodos. Para el caso de la repetibilidad se mide cinco veces con un mismo electrodo la

corriente anódica máxima en una solución de diclofenaco y se obtienen también las desviaciones estándar relativas.

Cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas

La muestra farmaceutica se trata como lo menciona la farmacopea mexicana 2011. Mediante adición patrón y los cálculos correspondientes se realiza la cuantificación del fármaco en la muestra, el porcentaje de recuperación se evalúa calculando la concentración del fármaco encontrada entre la concentración del fármaco esperada.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió del comportamiento electroquímico del diclofenaco sobre el electrodo de trabajo propuesto. En la Figura 3 se muestran las voltamperometria ciclicas del sistema buffer-fosfatos y el sistema diclofenaco-fosfatos. En el voltamperograma del sistema diclofenaco-fosfatos se observan tres ondas anódicas, la primer onda se asocia a un proceso diferente a la oxidación del diclofenaco, la segunda onda corresponde a la oxidación del diclofenaco a un potencial de 0.60 V, y la tercer onda anódica a un potencial de 0.92 V puede corresponder al 2,6-diclorobencenoamina que es un subproducto de la oxidación del diclofenaco (Goyal *et al.,* 2010). En sentido catódico se observan tres picos de reducción a los potenciales -0.05 V, 0.28V y 0.57V; el primer pico catódico se asocia a un proceso diferente a la oxidación del diclofenaco los dos restantes se atribuyen a procesos relacionados al diclofenaco y los productos obtenidos en la oxidación del mismo. En el recuadro muestra la máxima intensidad de corriente anódica asociada a la oxidación del diclofenaco contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido a una concentración $1x10^{-3}$ $molL^{-1}$, tomando el pico de oxidacion de mayor intencidad al potencial de 0.060 V. Se puede observar que el proceso de oxidación está controlado por la difusión

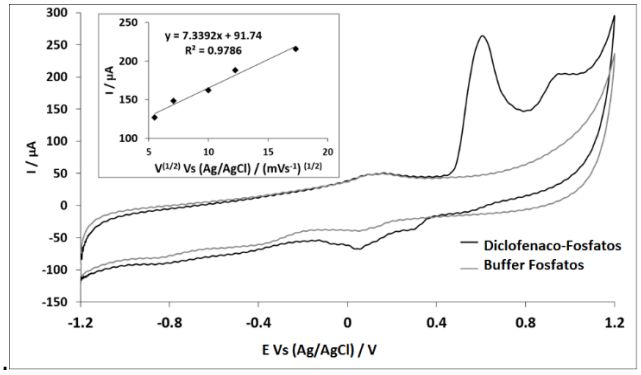


***Figura 3**. CV´s resultado del sistema diclofenaco-fosfatos a una concentración de $1x10^{-3}$ $molL^{-1}$ y el buffer de fosfatos a pH= 7, velocidad de barrido de 50 mVs^{-1}.*

Para evaluar el comportamiento electroquímico del diclofenaco en el electrodo de grafito, se realizan cuatro ciclos de la CV´s de manera consecutiva a diferentes ventanas de potencial, empezando los barridos en el potencial de corriente nula (Figuras 4a y 4b) y también empezando desde el potencial más catódico de la ventana utilizada para las dos últimas (Figuras 4c).

En la CV de la Figura 4a se utiliza una ventana de potencial mas amplia donde aparecen dos picos anódicos. Los picos de oxidación que aparecen a partir del segundo barrido a potenciales cercanos a cero podrían ser útiles para fines cuantitativos y poder así determinar de forma indirecta al diclofenaco.

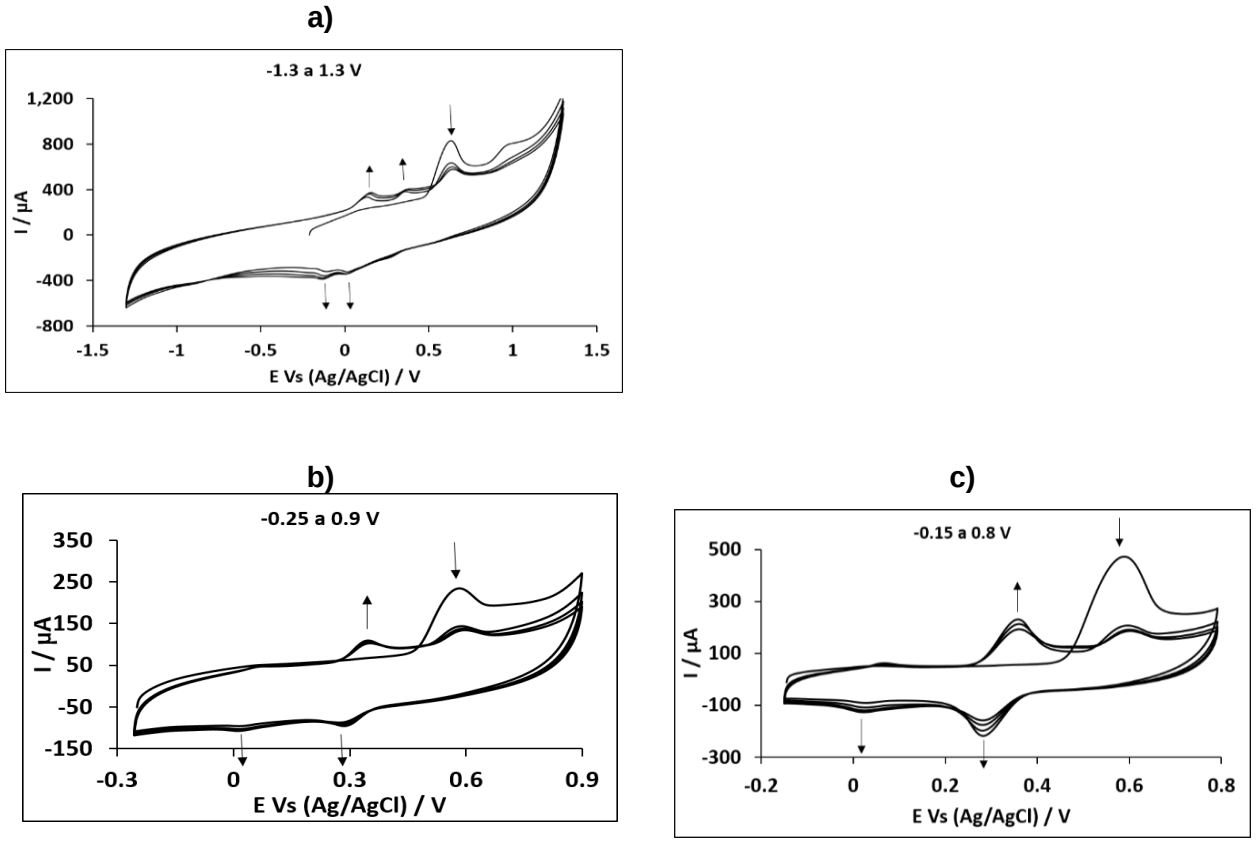


***Figura 4**. CV´s del diclofenaco = [1x10-3molL^{-1}] a diferentes ventanas de potencial; a)-1.3 a 1.3 V b)-0.25 a 0.9V, c) -0.15 a 0.8 V.*

Al recortar ambas ventanas, tanto catódica como anódica (Figura 4b) se observa que el pico en 0.06 V está relacionado directamente a la formación del producto de oxidación del diclofenaco. Para el caso de los picos catódicos, aparecen sólo dos picos a 0.05 V y 0.32 V. En la Figura 3c, al recortar más la ventana de barrido, los picos catódicos y anódicos observados tienen mayor intensidad de corriente, esto apunta al perfil de un proceso de adsorción.La diferente intencidad en los picos anodicos y catodicos se debe a que es un proceso de oxidacion del diclofenaco es irreversible.

Optimización de la voltamperometría de pulso diferencial (DPV) para la cuantificación de diclofenaco

Se realiza la optimización de los parámetros de la DPV hacia obtener la máxima corriente anódica con el método Simplex-modificado. Después de 20 experimentos, se lograron encontrar los parámetros óptimos reportados en la Tabla 1.

***Tabla 1.** Parámetros óptimos de la DPV encontrados con el Método Simplex Modificado.*

Paso E (mV)	Ancho pulso (ms)	Periodo pulso (ms)	Amplitud pulso (mV)	Altura pico (µA)
13	73	178	123	753

Caracterización analítica

Límite de detección y de cuantificación

Se usan dos pretratamientos para aumentar la señal analítica. Primer tratamiento: es potenciodinámico, se efectúan dos DPV de manera consecutiva en una ventana de potencial de 0.15 V a 0.7 V, la primera para oxidar al diclofenaco y la segunda para obtener la señal analítica que sirve para la cuantificación indirecta (Figura 4).

Segundo tratamiento: es potenciostático, se impone un potencial de 0.610 V durante 50s, seguido de una DPV con los parámetros óptimos mostrados en la Tabla 1 (Figura 3b).

Mediante ajuste por mínimos cuadrados se obtienen los parámetros analíticos correspondientes al método propuesto (Tabla 2).

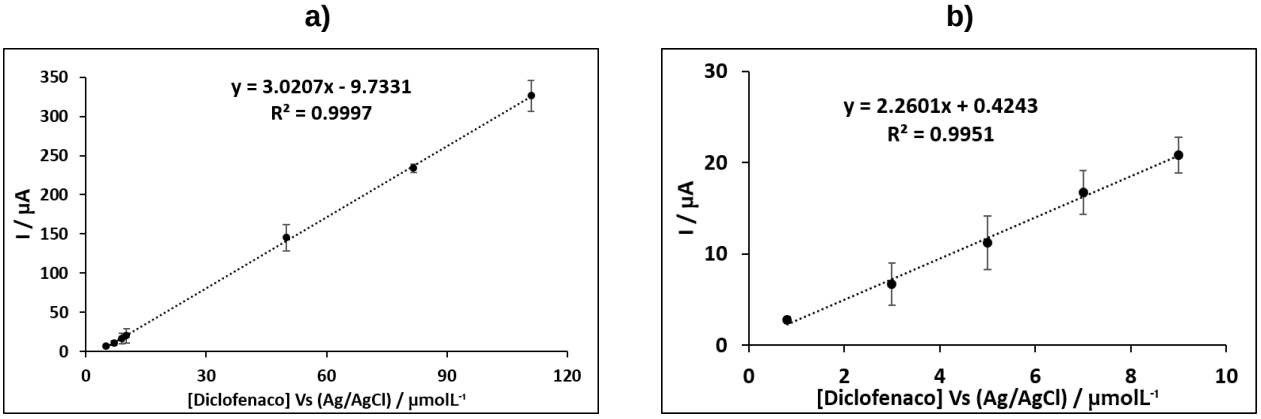


Figura 4. *Curva de calibración para el diclofenaco a diferentes concentraciones en un buffer de fosfatos 0.1 molL^{-1} a pH 7.*

Tabla 2*. Parámetros analíticos para el diclofenaco.*

Parámetros analíticos	Tratamiento potenciodinámico	Tratamiento potenciostático
Sensibilidad (µA/µmolL^{-1})	3.02 ± 2.47	2.26 ± 0.53
R^2	0.999	0.995
[LOD] (µmol L^{-1})	2.45	0.76
[LOQ] (µmol L^{-1})	8.19	2.56

En la Tabla 3 se comparan los parámetros analíticos para la cuantificación del diclofenaco con los reportados con otras METODOLOGÍAs electroquímicas reportadas en la literatura.

***Tabla 3**. Parámetros analíticos del diclofenaco con el electrodo de grafito comparados con los electrodos reportados en la literatura.*

Electrodo	pH	Epa(V)	Intervalo lineal (mol L^{-1})	Límite detección (mol L^{-1})	Referencia
***Grafito**	**7**	**0.295**	**2.56×10^{-6} - 9×10^{-6}**	**0.76×10^{-6}**	**Este trabajo**
****Grafito**	**7**	**0.295**	**8.19×10^{-6} - 115×10^{-6}**	**2.45×10^{-6}**	**Este trabajo**
$Ni(OH)_2$ –Níquel modificado	100mM NaOH	0.490	196×10^{-6} - 2650×10^{-6}	3.17×10^{-6}	[11]
EPPGE	7.2	0.66	10×10^{-9} - 1000×10^{-9}	6.2×10^{-9}	[12]
SWCNTs-EPPGE	7.2	0.439 y 0.854	1.0×10^{-9} - 500×10^{-9} 2.5×10^{-9} - 1500×10^{-9}	0.82×10^{-9} y 22.5×10^{-9}	[13]
ISE	6.0–9.0	----	10×10^{-6} - 1000×10^{-6}	4×10^{-6}	[14]
Película de Bismuto	-----	-----	6×10^{-6} - 50×10^{-6}	4.3×10^{-6}	[15]
Electrodo de pasta de carbono/ CNT´s	-----	-----	2×10^{-6} - 100×10^{-6}	0.8×10^{-6}	[16]
Electrodo de boro dopado con diamante	1.0 ($HClO_4$)	-----	5×10^{-6} - 50×10^{-6}	0.14×10^{-6}	[20]

***Grafito: tratamiento potenciostático; **Grafito: tratamiento potenciodinámico**

Reproducibilidad y repetibilidad del electrodo de barra de grafito

Los resultados señalan que la respuesta del electrodo de barra de grafito es reproducible, ya que presenta un porcentaje de desviación estándar menor al 10% (9.6 %) y con el estudio de repetitividad del electrodo se obtiene una desviación estándar relativa de 6.9 %, por lo que se puede decir que la respuesta obtenida es aceptable.

Estudio de interferentes con el electrodo de barra de grafito

En la Tabla 4 se muestra el porcentaje de error relativo para cada interferente analizado, los principales interferentes son: naproxeno, paracetamol y ácido ascórbico. Estos alteran la respuesta analítica incluso a una concentración igual a la del diclofenaco, se debe a que presentan actividad redox a un potencial cercano a 0.3 V.

***Tabla 4**. Estudio de interferentes a una concentración de diclofenaco 3x10^{-5} mol L^{-1}.*

Interferente	% error [Inter]=3x10^{-5} mol L^{-1}	% error [Inter]=1x10^{-4} mol L^{-1}	% error [Inter]=1x10^{-3} mol L^{-1}	% error [Inter]=1x10^{-2} mol L^{-1}
Acetato	-	-	-	1.53
Nitrato	-	-	2.81	23.13
Cloruro	-	-	3.58	7.17
Benzoato	-	-	-	2.71
Paracetamol	+	+	+	+
Naproxeno	33.3	28.45	31.26	+
Ácido Ascórbico	+	+	+	+
Yoduro	-	0.47	+	+

- **[-] El % de error es prácticamente cero.**
- **[+] El % de error es mayor al 100%**

Cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas

Se comparan la METODOLOGÍA propuesta con la METODOLOGÍA aceptada en normas, a un nivel de confianza del 95% (Tabla 5). Se observa que las varianzas son iguales como lo indica el estadístico F_{exp} . Al realizar el análisis *t* se puede concluir que no existe diferencia significativa entre los valores encontrados con la METODOLOGÍA propuesta y el método espectrofotométrico.

***Tabla 5**. Concentración de diclofenaco en muestras farmacéuticas.*

[a] n= 3; $_{gl}$=4.30, de nivel

Fármaco	A	B
Cantidad en el marbete (mg)	100	100
Cantidad encontrada con la METODOLOGÍA propuesta (mg)	98.68±5.39	91.81±1.74
Estadístico t_{exp} [a]	0.42	8.1
Cantidad encontrada con el método espectrofotométrico (mg)	102.65±3.07	92.83±1.23
Porcentaje de recuperación (Fármaco)	102.6%	92.8%
Estadístico t_{exp} [b]	1.10	0.82
Estadístico F_{exp} [c]	1.75	1.42

$t_{crítico, 2}$ 95 % de confianza

[b] n_1= 3, n_2=3; $t_{crítico, 4\ gl}$=2.78, 95 % de nivel de confianza

[c] $F_{2, 2}$=39, 95 % de nivel de confianza

CONCLUSIONES

El metodo que se propone es una alternativa para cuantificar diclofenaco en muestras farmaceuticas comerciales en solucion acuosa, en donde se cuantifica el analito de forma indirecta siguiendo una onda anodica a un potencial de 0.298 V usando dos pretratamientos para aumentar la señal analítica: un

tratamiento potenciometrico y otro potenciostático. El eletrodo de trabajo es de grafito el cual es de bajo costo, al comparar con otros electrodos no se encontraron diferencias significativas con la eficacia con los reportados con otras METODOLOGÍAs electroquímicas reportadas en la literatura. Al realizar la cuantificación de diclofenaco en muestras farmacéuticas se comprovo que el metodo propuesto es muy competitivo con otros metodos reportados o con los metodos oficiales.

REFERENCIAS

Bhushan R., D. Gupta, A. Mukherjee (2007). Liquid chromatographic analysis of certain commercial formulations for non-opioid analgesics. *Biomed. Chromatogr*. 21: 1284.

Daminai PC, Bearzotti M, Cabezón MA, Olivieri C (1999). *J. Pharm. Biomed. Anal.* 20: 587–590.

Degen PH (1988). Methodol. Surv. Biochem. Anal.*Bioanal. Drugs Metab.* 18: 107–114.

F. Manea, M. Ihos, A. Remes, G. Burtic, J. Schoonmanc, (2010). *Electroanal*., 22: 2058–2063.

Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 10a edición, 1 (2011).

García M.S., M.I. Albero, C. Sánchez Pedreño, J. Molina, J. Pharm (1998). Flow-injection spectrophotometric determination of diclofenac sodium in pharmaceuticals and urine samples. *Biomed. Anal.* 17. 267.

Jin W., J. Zhang, J. Chromatogr (2000). Determination of diclofenac sodium by capillary zone electrophoresis with electrochemical detection. 868: 101–107.

López M.C.B., M.-J.L. Castañón, A.J.M. Ordieres, P.T. Blanco (2003). Voltammetric determination of mefenamic acid at lanthanum hydroxide nanowires modified carbon paste electrodes. *Anal Bioanal Chem* 377 257–261.

Rajendra N. Goyal, Sanghamitra Chatterjee, Bharati Agrawal (2010). Electrochemical investigations of diclofenac at edge plane pyrolytic graphite electrode and its determination in human urine. *Sensors and Actuators* B 145, 743–748.

Roskar R, Kmetec V. (2003) Liquid chromatographic determination of diclofenac in human synovial fluid. *Chromatogr* B. 788: 57– 64.

Roskar R, Kmetec V. Liquid chromatographic determination of diclofenac in human synovial fluid. *Chromatogr* B 2003; 788: 57–64.

X. Yang, F. Wang, S. Hu, Mater Sci. (2012) Nano TiO_2 -PEDOT Film for the Simultaneous Detection of Ascorbic Acid and Diclofenac. Int. J. *Electrochem*. Sci., 7: 2109–2122.

X. Yang, F. Wang, S. Hu, Mater Sci. (2012) Nano TiO_2 -PEDOT Film for the Simultaneous Detection of Ascorbic Acid and Diclofenac. *J. Electrochem. Sci.*, 7: 2109-2122

Zh. A. Kormosh, I. P. Hunka, and Y. R. Bazel (2009). An ion-selective sensors for assay of diclofenac in medicines. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, 43: 428-430.

Optimización del método de cuantificación voltamperométrico de naproxeno usando un electrodo de pasta de carbono

Aguilar Lira Guadalupe Yoselin[1], Álvarez Romero Giaan Arturo[1], Rojas Hernández Alberto[2], Páez Hernández María Elena[1], Rodríguez Ávila José Antonio[1]

[1]Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química.
Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo. México, CP 42184.

[2]Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa, Área de Química Analítica.
Av. Michoacán y Purísima s/n Col. Vicentina, México, D.F. CP 09340.

giaan@uaeh.edu.mx

Fecha de aceptación: 17 de junio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

En el presente trabajo se describe un método sencillo para la cuantificación voltamperométrica de naproxeno. La oxidación del naproxeno se llevó a cabo en dos diferentes electrodos de pasta de carbono con y sin nanotubos de carbono (NTC), utilizando voltamperometría diferencial de pulsos para su cuantificación. Se observa un pico de oxidación a un potencial de 0.916 V y 0.940 V respectivamente contra un electrodo de referencia Ag/AgCl saturado, en un buffer de fosfatos 0.1 $molL^{-1}$ a pH 7. El proceso de oxidación del naproxeno está regido por la difusión en los dos diferentes electrodos de trabajo y es un proceso irreversible. Se realiza una curva de calibración para cada electrodo de trabajo donde se obtienen los parámetros analíticos donde los mejores resultan para el electrodo grafito-NTC con un coeficiente de correlación de 0.993, una sensibilidad 2.2±0.1 $\mu A/\mu molL^{-1}$, un LD y LC de 0.1 y 0.33 $\mu molL^{-1}$ respectivamente. El método propuesto es una alternativa para la cuantificación de naproxeno en muestras farmacéuticas.

Palabras clave: voltamperometría, naproxeno, difusión, pasta de carbono.

ABSTRACT

The present work describes a simple method for the voltammetric quantification of naproxen. Oxidation of naproxen was performed using two different carbon paste electrodes, with and without carbon nanotubes (CNT) using differential pulse voltammetry for quantification. A maximum anodic current was recorded at a 0.916 V and 0.940 V, referred to a saturated Ag/AgCl reference electrode, in the presence of 0.1 $molL^{-1}$ phosphates buffer at pH 7. Naproxen's oxidation is an irreversible diffusion-controlled process for the two different working electrodes. Calibration curves were obtained for each working electrode where the best analytical parameters are obtained using the graphite-CNT electrode with a correlation coefficient of 0.993, sensitivity of 2.2 ± 0.1 $\mu A/\mu molL^{1}$, detection and quantification limits of 0.1 and 0.33 $\mu molL^{-1}$ respectively. The method proposed was adequate for naproxen quantification in pharmaceutical samples.

Key words: voltammetry, naproxen, diffusion, carbon paste.

INTRODUCCIÓN

Los analgésicos antinflamatorios no esteroides (NSAID's) son un grupo de medicamentos de estructura química diferente que tienen como efecto primario inhibir la síntesis de prostaglandinas, a través de la inhibición de la enzima ciclooxigenasa (Todd y Clissold, 1990). Estos medicamentos comparten acciones farmacológicas y efectos indeseables semejantes. Dentro de los fármacos ampliamente prescritos y reconocidos se encuentra el naproxeno (Figura 1), exhibiendo propiedades antiinflamatorias, analgésicas y antipiréticas (Raskin, 1999). El uso cada vez más común del naproxeno con y sin receta médica ha hecho necesario un control de calidad estricto para este fármaco, aunque en los últimos años también se le ha considerado contaminante emergente en sistemas como aguas residuales.

El naproxeno, Ácido (S)-2-(6-metoxi-2-naftil) propanoico), es un analgésico antiinflamatorio no esteroideo ampliamente utilizado para el alivio del dolor, fiebre, inflamación y la rigidez provocados por afecciones como osteoartritis, artritis reumatoide y diversas lesiones (Boynton *et al.,* 1998). El naproxeno es un NSAID del grupo del ácido propiónico, con un valor de pKa de 4.2, es liposoluble, prácticamente insoluble en agua con un pH inferior a 4 y totalmente soluble en agua con un pH superior a 6 (Todd y Clissold, 1990).

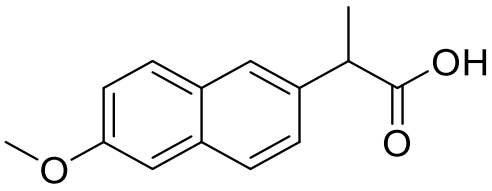


Figura 1*. Estructura de naproxeno*

La determinación del naproxeno se lleva a cabo normalmente en HPLC con detector UV (Wianer y Doyle, 1984; Periz *et al.,* 1998; Sadecka *et al.,* 2001) así como también lo reporta la Farmacopea Mexicana 2011 y la Farmacopea Estadounidense 2003. Se reportan otras técnicas como electroforesis capilar (Fillet *et al.,* 1998), espectrofotometría (Holzbeacher *et al.,* 1979; Kanoute *et al.,* 1984), espectrofluorimetría (Damiani *et al.,* 2002; Konstanitianos y Loannou, 1996) y quimioluminiscencia (Li y Lu, 2006; Campiglio, 1998). La mayoría de las técnicas mencionadas tienen varias desventajas como ser laboriosas, presentan largos tiempo de respuesta, requieren instrumentos de alto costo, la muestra requiere previa derivatización y el uso de disolventes orgánicos que no son adecuados para los análisis de rutina.

Por otra parte se encuentran las técnicas electroquímicas que han tenido mucho auge en los últimos años pues han demostrado ser eficaces para la determinación de varios compuestos en productos farmacéuticos. Muchas veces estas técnicas no implican pretratamiento de la muestra y/o no son destructivas, además de un corto tiempo de análisis comparado con las técnicas oficiales, el diseño de los electrodos de trabajo es simple, de fácil construcción y manipulación, se pueden aplicar a nuestras coloreadas o turbias que podrían causar interferencia en las determinaciones con las técnicas oficiales.

Para la cuantificación del naproxeno se han encontrado pocos reportes en la literatura mediante voltamperometría diferencial de pulsos, los electrodos de trabajo que se han utilizado con esta técnica son: alambre de platino (Adhoum *et al.,* 2003), el electrodo de diamante dopado con boro (BDD) (Suryanarayanan *et al.,* 2005), carbón vítreo (Stefano *et al.,* 2012), ZnO nanopartículas /NTC (Tashkhourian y *et al.,* 2014), esto aumenta el costo del análisis además de que utilizan medios no acuosos y además se sigue el pico de oxidación del naproxeno (potenciales mayores a 1.0 V) lo podría presentar muchas interferencias por ejemplo con el muro del solvente, recientemente Aguilar y colaboradores (2014) reportan la cuantificación indirecta de naproxeno en muestras farmaceuticas utilizando como electrodo de trabajo la barra de grafito obteniendo parámetros analíticos muy competitivos con los ya reportados.

Dado lo anterior, las técnicas electroanalíticas representan una potencial alternativa para determinar al naproxeno, por lo que en este trabajo se pretende mejorar la METODOLOGÍA electroquímica del naproxeno ya reportada en la literatura. Se contempla como electrodo de trabajo al de pasta de carbono con y sin nanotubos de carbono, debido a que los NTC presentan las siguientes ventajas como mayor intensidad de pico, mayor cantidad de centros activos y amplia ventana de potencial.

Se analizará el comportamiento electroquímico del naproxeno mediante voltamperometría cíclica en los electrodos de trabajo propuestos, las mejores condiciones para la cuantificación del fármaco se obtendrán por optimización de los parámetros de la técnica a usar que es voltamperometría diferencial de pulsos. La optimización de los parámetros de la técnica se llevará a cabo mediante el método Simplex de forma que se obtenga la mayor corriente anódica y se obtengan así los mejores parámetros analíticos.

METODOLOGÍA

Construcción del electrodo de pasta de carbono

Se construyen dos diferentes pastas para el electrodo de pasta de carbono: en la primera se mezcla 1 g de polvo de grafito y 0.6 g de aceite mineral, en la segunda se mezcla 1 g de polvo de grafito con 5% de nanotubos de carbono (grafito-NTC) y 1.1 g de aceite mineral.

La pasta obtenida se coloca con una microespátula en un tubo de jeringa de 1 mL (30 mm de largo por 5mm de ancho) que contiene un émbolo que permite la compactación de la misma. La compactación se realiza colocando la jeringa sobre una superficie plana e imponiendo una presión manual sobre el émbolo hasta la eliminación total del aire. Al final, en un extremo se coloca el contacto eléctrico como se muestra en la figura 2.



Figura 2. *Construcción del electrodo de pasta de carbono.*

Análisis electroquímico de naproxeno con los electrodos de trabajo propuestos

Se realiza una voltamperometría cíclica (CV) para el blanco (buffer de fosfatos 0.1 molL-1 a pH 7) y para el sistema naproxeno-fosfatos (1X10-3 molL-1), iniciando en el potencial de corriente nula, en sentido anódico y ciclando en una ventana de potencial de -1300 a 1300 mV con una velocidad de barrido de 50 mV/s. Se analizan las ondas anódicas y catódicas obtenidas, también el análisis de los cambios en la intensidad de onda anódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ya que esto dará luz sobre el mecanismo que controla el proceso oxidativo, y ayudará a elegir el potencial de oxidación para la cuantificación analítica.

Optimización de la voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) para la cuantificación de naproxeno en el electrodo de trabajo propuesto

La cuantificación de naproxeno se lleva a cabo mediante voltamperometría diferencial de pulsos. Se realiza la optimización de los parámetros de análisis DPV: el ancho del pulso (ms), la amplitud del pulso (mV), el paso del potencial (mV) y el periodo del pulso (ms), de forma que se obtenga la mayor corriente anódica. La optimización de la DPV se realiza con ayuda del método Simplex-modificado con la ayuda del software MultiSimplex ® versión 2.1.

Caracterización analítica

Mediante el análisis de las curvas de calibración obtenidas con el sistema optimizado, se establecen los límites de detección, cuantificación y sensibilidad del método propuesto.

El efecto de interferentes en la respuesta se evalúa teniendo en cuenta algunas especies químicas importantes que normalmente se encuentran como excipientes en las muestras farmacéuticas de los NSAID´s que pueden interferir en la respuesta del electrodo, como nitratos, acetatos, cloruros, benzoatos, glicina, ácido ascórbico, lactosa, glucosa, manitol y otros fármacos (NSAID´s). La interferencia se representa como el porcentaje de error de la máxima intensidad de corriente del interferente respecto a la máxima intensidad de corriente del naproxeno-interferente, el estudio se realiza a diferentes concentraciones de los interferentes que van desde una concentración igual, 10, 100 y 1000 veces la concentración de naproxeno.

Se evalúa la reproducibilidad y repetibilidad del método propuesto, para la reproducibilidad se construyeron: 5 electrodos de trabajo y se evalúa la desviación estándar relativa al medir consecutivamente una misma concentración de disolución del fármaco con los diferentes electrodos. Para el caso de la repetibilidad, se realizaron 5 mediciones de una disolución del fármaco con un mismo electrodo y se obtienen las desviaciones estándar relativas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la cinética electroquímica de naproxeno en el electrodo de Pasta de carbono

Considerando los electrodos de pasta construidos con solo grafito y la mezcla grafito-NTC, se realizan tres CV´s con ocho ciclos a diferentes ventanas de potencial a una disolución de naproxeno en buffer de fosfatos pH 7, en la figura 3 se muestran los voltamperogramas a diferentes ventanas de potencial de trabajo. Se puede observar que en el blanco aparece un pico de reducción a un potencial cercano a -1.0 V. En la ventana de -1.3 V a 1.3 V en el primer barrido se observa el pico de oxidación correspondiente al naproxeno, y conforme se va acortando la ventana catódica no se observar ningún cambio en el perfil electroquímico, por lo cual se escoge la ventana de trabajo de -0.4 a 1.3 V para los dos diferentes electrodos de trabajo.

En la figura 3 también se puede observar una mayor intensidad de corriente (casi el doble) al usar el electrodo pasta de carbono que con el electrodo grafito-NTC.

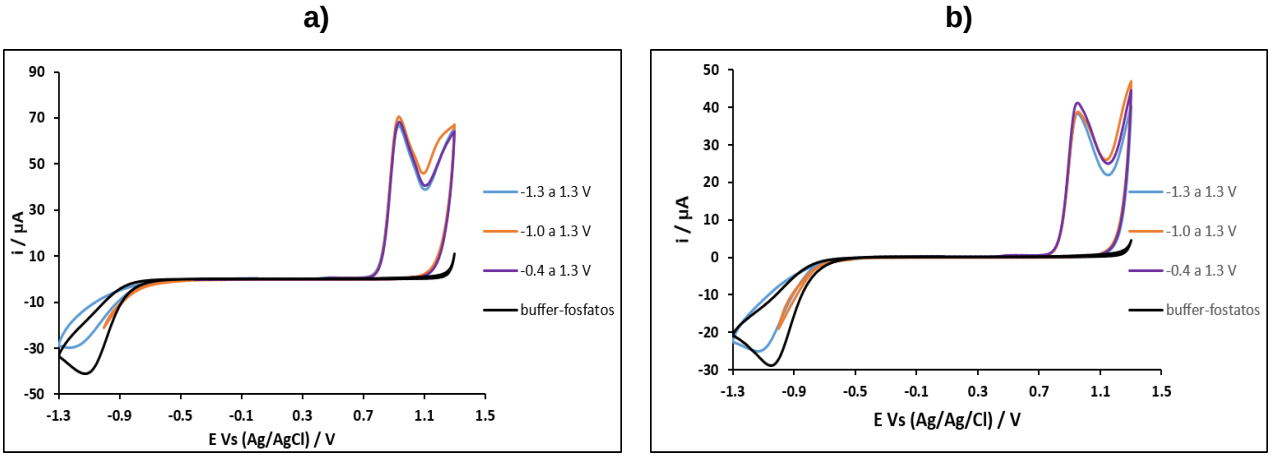


Figura 3. *CV´s para el naproxeno con dos diferentes mezclas de pasta de carbono como electrodo de trabajo, a) mezcla 1: polvo de grafito y aceite mineral, b) mezcla 2: polvo de grafito, NTC y aceite mineral.*

Los siguientes estudios electroquímicos se realizan a la par para los dos diferentes electrodos de trabajo, tomando el pico de oxidación del naproxeno que se presenta a un potencial 0.916 V y 0.940 V para el electrodo de polvo de grafito y el de grafito-NTC respectivamente. Considerando la onda anódica correspondiente a la oxidación del naproxeno, se realiza un estudio a diferentes velocidades de barrido para los dos electrodos de trabajo propuestos. En la Figura 4 se muestra que la relación de la máxima intensidad de corriente del pico anódico con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del naproxeno presenta una tendencia lineal para los dos electrodos de trabajo, lo que sugiere que el proceso de oxidación está controlado por la difusión de la especie electroactiva a la superficie del electrodo.

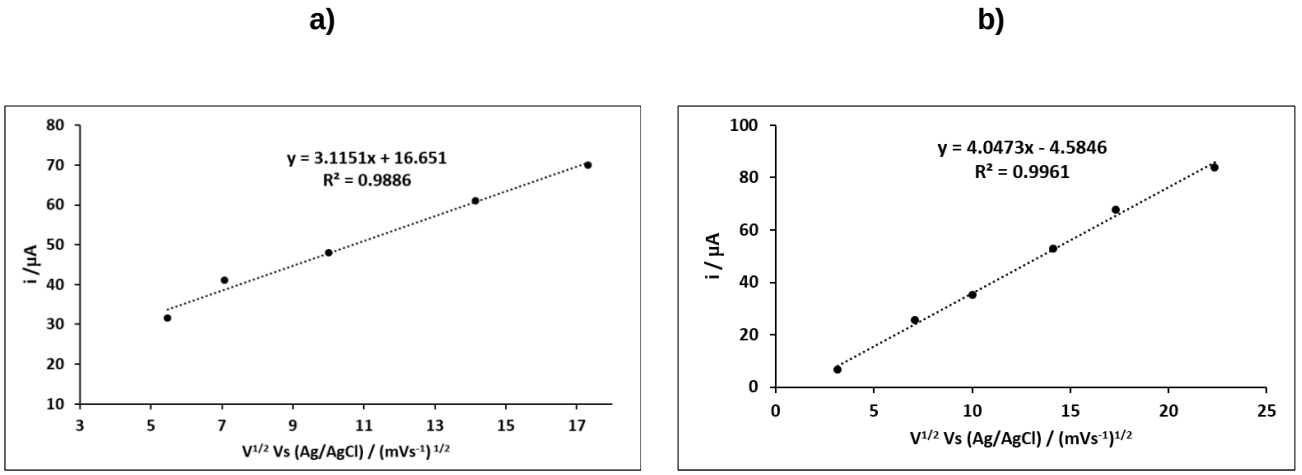


Figura 4*. Ajuste lineal entre la intensidad de corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, a) electrodo de pasta de carbono, b) electrodo de pasta de carbono con nanotubos de carbono (grafito-NTC).*

Optimización de la voltamperometría de la diferencial de pulsos (DPV) para la cuantificación de naproxeno.

Se realiza la optimización de la corriente anódica máxima con el método simplex modificado, se realizaron 23 y 30 experimentos para el electrodo de polvo de grafito y grafito-NTC respectivamente, donde se encontraron los parámetros óptimos de la DPV que se muestran en la tabla 1, en una ventana de potencial de -0.4 a 1.3 V, a una concentración de paracetamol de $1x10^{-3}$ $molL^{-1}$, y a 25 ^0C.

Tabla 1. *Parámetros óptimos de la PDV encontrados con el software Multi-Simplex.*

Paso E (mV)	Ancho pulso (ms)	Periodo pulso (ms)	Amplitud pulso (mV)	Respuesta (µA)
20	114	11	217	217
14	83	5.4	84	162

Caracterización analítica

Límite de detección y de cuantificación

Se realizaron una serie de tres curvas de calibración (Figura 5) con los parámetros óptimos de la DPV de la tabla 1 tomando en cuenta las máximas corrientes de los picos de oxidación para el naproxeno, obteniendo los parámetros que se reportan en la tabla 2. Es interesante notar que para el electrodo grafito-NTC se obtienen dos intervalos lineales uno a concentraciones bajas y otro a concentraciones medias comparado con el electrodo de polvo de grafito que sólo contiene un intervalo lineal mayor.

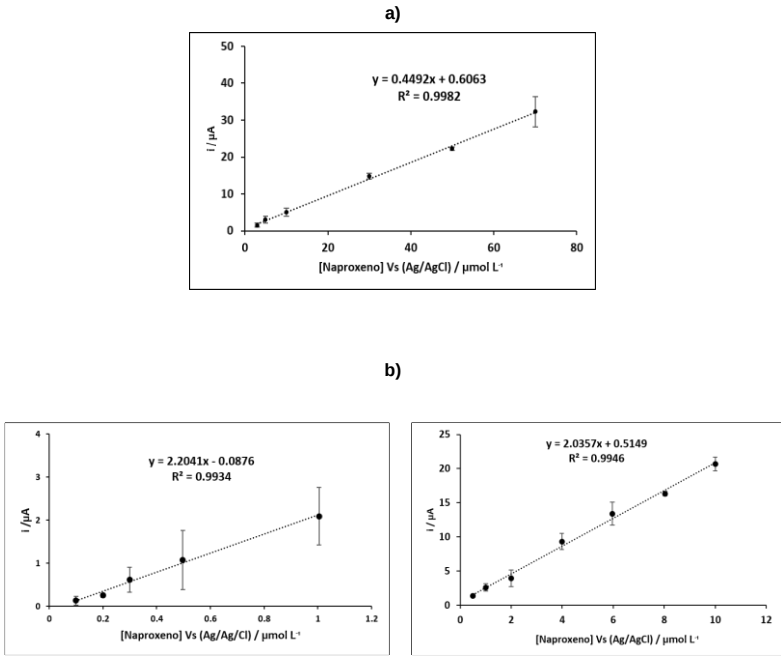


Figura 5. *Curva de calibración para el naproxeno en un buffer de fosfatos 0.1 $molL^{-1}$ a pH 7. a) Usando el electrodo de grafito, b) Usando NTC sin activar a concentraciones bajas y altas.*

Tabla 2. *Parámetros analíticos para los dos electrodos propuestos.*

Parámetros analíticos	**Electrodo**		
	Polvo de grafito	**Grafito-NTC**	
Sensibilidad(μA/μmolL^{-1})	0.45±0.01	2.2±0.1	2.03±0.07
R^2	0.998	0.993	0.994
[LOD] (μmol L^{-1})	3.86	0.10	0.88
[LOQ] (μmol L^{-1})	12.87	0.33	2.94
IC (μmol L^{-1})	12.87-70	0.33-1	2.94-10

Estudio de interferentes con el electrodo propuesto

Se analiza la influencia en la respuesta del método de algunas especies químicas que podrían adsorberse en el electrodo así como otras que pueden contener los excipientes de fármacos y que podrían causar interferencia en la cuantificación del fármaco. En la tabla 3 se muestra el porcentaje de error relativo para cada interferente para los dos electrodos propuestos, de acuerdo a estos resultados, ninguna de las especies analizadas para los dos diferentes electrodos causan interferencia.

Tabla 3. *Estudio de interferentes a una concentración de naproxeno de 7x10^{-6} molL^{-1}.*

Interferente	% error [Inter]=7x10^{-6} mol L^{-1}		% error [Inter]=7x10^{-5} mol L^{-1}		% error [Inter]=7x10^{-4} mol L^{-1}		% error [Inter]=7x10^{-3} mol L^{-1}	
	Polvo de grafito	**Grafito – NTC**	**Polvo de grafito**	**Grafito – NTC**	**Polvo de grafito**	**Grafito - NTC**	**Polvo de grafito**	**Grafito - NTC**
Cloruro	-	-	6.40	1.09	-	-	+	+
Benzoato	-		-		-		7.81	1.42
Paracetamol	-	-	-	-	-	-	7.30	2.20
Diclofenaco	3.04	7.22	+	+	+	+	+	+
Ácido Ascórbico	-	-	-	-	4.30	4.54	+	+
Glucosa	-	-	-	-	4.05	-	44.82	0.95
Sorbitol	-	-	-	-	6.37	-	88.84	4.76
Lactosa	-	-	-	-	5.58	-	19.73	4.70
Manitol	-	-	-	-	-	-	4.55	8.70
Sucralosa	-	-	-	-	-	-	2.06	4.55

- [-] El % de error es prácticamente cero.
- [+] El % de error es mayor al 100%.

Repetibilidad del electrodo propuesto

La repetibilidad del electrodo de pasta de carbono se evalúa como se describe en la parte experimental. Los resultados demuestran que la respuesta del electrodo de pasta de carbono que contiene polvo de grafito es repetible, se probaron dos concentraciones que se encuentran dentro del intervalo lineal: 10x10^{-6} y 35x10^{-6} molL^{-1} obteniendo un porcentaje de desviación estándar relativa de 4.26 % y 4.43 % respectivamente.

Para el electrodo de pasta de carbono que contiene grafito-NTC se probaron dos concentraciones a 6x10^{-6} molL^{-1}y 10x10^{-6} molL^{-1} obteniendo un porcentaje de desviación estándar relativa de 5.19 % y 3.26 % respectivamente.

Los resultados para el naproxeno sugieren muchas ventajas para la METODOLOGÍA propuesta ya que considerando costos resultaría más económico utilizar un electrodo de pasta de carbono que otro tipo de electrodos de trabajo más elaborados y costosos como se muestra en la Tabla 4 y se obtienen parámetros analíticos muy competitivos al utilizar el electrodo de pasta de carbono (NTC) con los reportados en la literatura.

Tabla 4. *Parámetros analíticos de las dos propuestas del electrodo de pasta de carbono comparados con los electrodos reportados en la literatura.*

Parámetros analíticos	**Electrodo de trabajo**						
	Pasta de carbono (grafito-NTC)	**Pasta de carbono (Polvo de grafito)**	**Barra de grafito (Aguilar y *et al*., 2014)**	**Pt (Adhoum y *et al*., 2003)**	**BDD (Suryanarayanan y *et al*., 2005)**	**Carbón vítreo (Stefano y *et al*., 2012)**	**ZnO nanopartículas /NTC (Tashkhourian y *et al*., 2014)**
Sensibilidad (µAL/µmol)	**2.2±0.05**	**0.45±0.35**	0.965	0.114	0.409	0.336	0.256
E(mV)	**883**	**885**	-300	1146	1410	950	900
[LOD] (µmol L^{-1})	**0.10**	**3.86**	2.95	1.04	0.03	0.3	0.23
[LOQ] (µmol L^{-1})	**0.33**	**12.87**	14.33	3.47	0.9	1.0	1.0

CONCLUSIONES

El perfil electroquímico del naproxeno es muy diferente entre la barra de grafito y electrodo de pasta de carbono debido a la incorporación del aglomerante en la pasta (aceite mineral). Al utilizar nanotubos de carbono en la preparación de la pasta del electrodo de trabajo se mejoran los parámetros analíticos comparando con un electrodo que sólo contiene polvo de grafito en la pasta, permitiendo tener límites de detección más bajos y obtener parámetros analíticos muy competitivos comparados con los reportados en la literatura. Esta METODOLOGÍA es aplicable a muestras farmaceuticas.

REFERENCIAS

Adhoum, N., Monser, L., Toumi, M., Boujlel, K. (2003). Determination of naproxen in pharmaceuticals by differential pulse voltammetry at a platinum electrode. *Anal. Chim. Acta,* 495: 69 – 75.

Aguilar, L., Álvarez, R., Rojas-Hernández, A., Páez-Hernández, E., Rodríguez-Ávila, J., Romero-Romo, M. (2014). Voltammetric analysis of naproxen in graphite electrodes and its determination in pharmaceutical samples. *Electroanalysis*, 26:1573 – 1581.

Arancibia, J., Boldrini, A., Escandar, G. (2000). Spectrofluorimetric determination of diclofenac in the presence of alfa-cyclodextrin. *Talanta,* 52: 261–268.

Arancibia, J., Escandar, G. (1999). Complexation study of diclofenac with beta-cyclodextrin and spectrofluorimetric determination. *Analyst.*124: 1833–1838.

Botello, J., Pérez, C. (1995). Spectrophotometric determination of diclofenac sodium with methylene blue. *Talanta,* 42: 105–108.

Boynton, C., Dick, C., Mayer, G. (1998) NSAIDs: An Overview, *J. Clin. Pharmacol.* 6: 512-517.

Campiglio, A. (1998). Determination of naproxen with chemiluminescence detection, *Analyst.*, 123: 1571–1574.

Damiani, C., Borraccetti, D., Olivier, C. (2002). Direct and simultaneous spectrofluorometric determination of naproxen and salicylate in human serum assisted by chemometric analysis, *Anal. Chim. Acta,* 471: 87–96.

Daminai, P., Bearzotti, M., Cabezón, M. (1999). Spectrofluorometric determination of diclofenac in tablets. *J. Pharm. Biomed. Anal.,* 20: 587–590.

Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos, 10a edición, 2011, 1-2.

Fillet, M. Fotsing, L. J. Bonnard, Crommen, J. (1998). Stereo selective determination of S-naproxen in tablets by capillary electrophoresis, *J. Pharm. and Biomed. Anal.,* 18: 799–805.

Kanoute, G., Nivaud, E., Paulet, B., Boucly, P. (1984). Dosage de derives de l'acide phenylpropionique: A activite pharmacologique par titrage coulometrique, *Talanta,* 2: 144-146.

Konstanitianos, G., Ioannou, C., (1996). Second-derivative synchronous fluorescence spectroscopy for the simultaneous determination of naproxen and salicylic acid in human serum, *Analyst.* 7: 909-912.

Li, Y., Lu, J. (2006). Flow injection chemiluminescence determination of naproxen based on KMnO4–Na2SO3 reaction in neutral aqueous medium, *Anal. Chim. Acta.,* 577: 107–110.

M. Holzbecher, M., Ellenberger, A., Marsh, M., Boudreau, S., (1979). An ultraviolet spectrophotometric procedure for the routine determination of naproxen, *Clinical Biochem*., (12) 2: 66-67.

Periz, R., Martinez, Thomas, V., Carpena, J. (1998). Selective determination of naproxen in the presence of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in serum and urine samples using room temperature liquid phosphorimetry, *J. Pharm. and Biomed. Anal*. 17: 719-724.

Raskin, B. (1999). Gastrointestinal effects of nonsteroidal anti-inflammatory therapy. *Americ. J. Medic.* 106: 3S–12S.

Stefano, J., De Lima, A., Montes, E., Richter, O., Muñoz, R. (2012). Fast determination of naproxen in pharmaceutical formulations by batch Injection Analysis with Pulsed Amperometric Detection *J. Braz. Chem. Soc.,* 23: 1834–1838.

Suryanarayanan, V., Zhang, Y., Yoshihara, S., Shirakashi, T. (2005). Voltammetric Assay of Naproxen in pharmaceutical formulations using boron-doped diamond electrode. *Electroanalysis,* 17: 925 – 932.

Szabó, K. Decomposition of some pharmaceuticals by Advanced Oxidation Processes. University of Szeged Doctoral School of Environmental Sciences, 2010.

Tashkhourian, J., Hemmateenejad, B., Beigizadeh, H., Hosseini-Sarvari, M., Razmi, Z. (2014). ZnO nanoparticles and multiwalled carbon nanotubes modified carbon paste electrode for determination of naproxen using electrochemical techniques *J. of Electroanalytical Chemistry.* 714-715: 103-108.

Todd, P., Clissold, S. (1990) Naproxen a reappraisal of its pharmacology, and therapeutic use in rheumatic diseases and pain states, *Drugs* 40: 91-137.

United States Pharmacopeia National Formulary, USP 26, NF 21 Rockville, (2003). 1273.

Wianer, W., Doyle, D. (1984). Application of high-performance liquid chromatographic chiral stationary phases to pharmaceutical analysis structural and conformational effects in the direct enantiomeric resolution of α-methylarylacetic acid antiinflammatory agents, *J. Chromatogr*., 284: 117-124.

Susceptibilidad de dos especies de protozoarios parásitos a compuestos derivados de tioureas

Cardiel Blanco María Helena[1], Ramírez-Moreno Ernesto[1], Trujillo-Chávez Gonzalo[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
Laboratorio de Protozoología-Departamento de Parasitología.

[2] Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
Laboratorio 8, Departamento de Química Orgánica.
Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n. México, D.F. CP 11340.

eramírez777@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

La escases y ausencia de tratamientos curativos para las enfermedades causadas por *Trypanosoma cruzi* y por *Leishmania mexicana* ha impulsado la búsqueda de fármacos y tratamientos alternativos. El objetivo de este estudio fue evaluar la actividad de seis compuestos derivados tioureas contra *Trypanosoma cruzi* y *Leishmania mexicana*. Se probó *in vitro* la actividad tripanocida y leishmanicida de seis derivados de tioureas a diferentes concentraciones. También se evaluó la actividad del compuesto que *in vitro* mostró mayor actividad parasiticida en modelo animal; ratones infectados con *T. cruzi* y en hamsters con *Leishmania mexicana,* para lo cual se les suministró tratamiento con él durante 20 días. Se determinó la parasitemia en ratones y el tamaño de las lesiones en hamsters.El ensayo *in vitro* mostró que los compuestos Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona y Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona presentaron una mayor actividad contra *T. cruzi* y *L. mexicana* respectivamente. *In vivo* el compuesto Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona no presentó el efecto esperado; el compuesto Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona mostró efectividad parcial.

Palabras clave: *Tioureas, Tiosemicarbazona, Leishmania mexicana, Trypanosoma cruzi.*

ABSTRACT

The scarcity or absence of curative treatments for diseases caused by *Trypanosoma cruzi* and *Leishmania mexicana* has prompted the search for drugs and alternative treatments. The aim of this study was to evaluate the activity of six compounds thioureas derivatives against *Trypanosoma cruzi* and *Leishmania mexicana*. It was tested in vitro leishmanicidal and trypanocidal activity of six thioureas derivatives at different concentrations. It was also evaluated the activity in animal model of the compound who showed the in vitro greatest parasiticidal activity; mice infected with *T. cruzi* and *Leishmania mexicana* in hamsters, for which treatment was supplied for 20 days.Parasitemia in mice and lesion size in hamsters was determined. The in vitro assay showed that Phenyl-2-chlorophenyl thiosemicarbazone and Thiophene-3-chlorophenyl thiosemicarbazone compounds showed a higher activity against *T. cruzi* and *L. Mexican* respectively. In vivo the compound Phenyl-2-chlorophenyl thiosemicarbazone did not show the desired effect; The Thiophene-3-chlorophenyl thiosemicarbazone compound showed partial effectiveness.

Key words: thioureas, *Thiosemicarbazone, Leishmania Mexicana, Trypanosoma cruzi.*

INTRODUCCIÓN

De los miles de protozoarios que existen, sólo unos 20 causan enfermedad en el hombre; sin embargo el impacto en salud pública a nivel mundial está fuera de toda proporción con su número. La familia *Trypanosomatidae* dentro de la cual se incluyen los géneros *Trypanosoma* y *Leishmania,* son causantes de enfermedades de gran incidencia, tanto social como económica (Gállego, 2007).

Se estima que en América la enfermedad de Chagas es responsable de 50,000 muertes anuales, presentándose el 7.7% de éstas en México (OMS, 2013).

Los protozoos del género *Leishmania* son causantes de una gama de enfermedades conocidas como leishmaniasis*,* la infección corresponde a una antropozoonosis transmitida al ser humano en América por hembras hematófagas de dípteros del género *Lutzomyia* o del género *Phlebotomus* en Europa, Asia y África (Botero, 2003; Salazar, Tejeda y López 2010). En la actualidad, la leishmaniasis está presente en cuatro continentes y se considera endémica en más de 90 países en zonas tropicales y subtropicales, de los cuales más de 70 son países en vías de desarrollo (OMS, 2013). A más de 100 años de haber sido descrita, la enfermedad de Chagas no posee un tratamiento totalmente eficaz para la etapa aguda ni para la crónica por lo tanto, la búsqueda de nuevos fármacos para hallar alternativas de cura de esta enfermedad es prioritaria (Cerecetto y González, 2012; Torres y Pérez, 2011). Por su parte, la quimioterapia actualmente empleada en el tratamiento de la leishmaniasis no ha mostrado progresos desde hace 50 años en que los antimoniales comenzaron a emplearse para el Kala-azar (leishmaniasis visceral), (Vásquez, 2009). Lo anterior ha abierto la búsqueda de un fármaco que pueda remplazarla. El objetivo del presente trabajo consiste en evaluar la actividad de una familia de tioureas sintetizadas de novo contra los *Trypanosoma cruzi* y *Leishmania mexicana* en modelos *in vitro* e *in vivo*.

METODOLOGÍA

Se emplearon cultivos de *Trypanosoma cruzi* cepa Ninoa y de *Leishmania mexicana* cepa P-1-2004 para las pruebas *in vitro* e *in vivo.*

Los compuestos tioureicos estudiados son los siguientes: **1.** Tiofeno-*m*-tolil tiosemicarbazona; **2.** Tiofeno-*p*-tolil-tiosemicarbazona; **3.** Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona; **4.** Tiofeno-4-clorofenil tiosemicarbazona; **5.** Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona; **6.** Fenil-3-clorofenil semicarbazona.

El mantenimiento de parásitos se realizó mediante pases en medio Infusión Cerebro Corazón (BHI), a partir de cultivos axénicos proporcionados en el laboratorio de Protozoología, el crecimiento de parásitos se siguió por revisión del cultivo cada tercer día. Para establecer la fase exponencial de crecimiento de los dos protozoarios, se construyó una curva de crecimiento en donde se valora la concentración de parásitos contra el número de días desde el tiempo cero y hasta el día 29 por medio de la cuenta con cámara de Neubauer.

Para las pruebas *in vitro*, se prepararon 10 concentraciones de cada derivado de tioureas en un intervalo de 100 a 0.097 µg/100 mL, se probó su efectividad a través de la determinación de viabilidad parasítica en fase logarítmica con el método de alamar (AA) , el cual pone de manifiesto el metabolismo de oxido-reducción de los parásitos con una reacción colorimétrica que consiste en el viraje del compuesto que cambia de azul a rosa. En una placa de 96 pozos se depositaron en el primer pozo de cada fila, 100 µl de cada compuesto disuelto en Dimetil Sulfóxido (DMSO) y se hicieron diluciones al doble con Solución Salina Isotónica (SSI), posteriormente se adicionaron 100 µl de cultivo con un $1X10^6$ parásitos (Figura 1) y se incubó durante 24 horas a 28 ºC. A continuación se adicionaron 30 µl de alamar azul a cada pozo, se incubó nuevamente 4 horas para *T. cruzi* y 24 horas para *L. mexicana.* Finalmente se realizaron las correspondientes lecturas al fluorómetro. Para cada parásito las pruebas se corrieron por sextuplicado. Las diferencias significativas fueron determinadas usando la prueba t de Student, se

consideró un valor de $p<0.05$ como estadísticamente significativo. Todos los datos fueron analizados utilizando el software GraphPad Prism 5.0. Para corroborar la ausencia de viraje inespecífico del alamar azul se corrieron controles negativos de compuestos derivados de tioureas (solos), de medio de cultivo y de soluciones (BHI, SSI y DMSO).

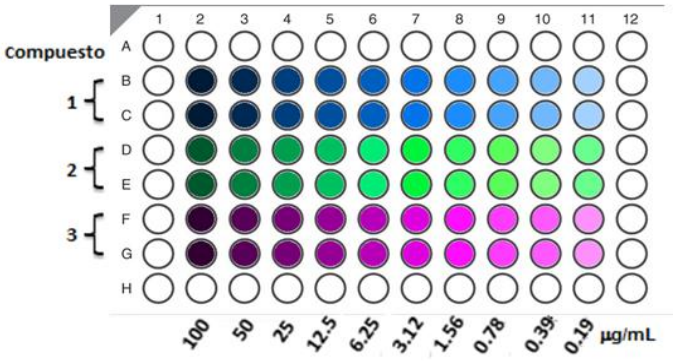


***Figura 1**. Montaje de microplaca para pruebas in vitro.* Esquematización de la distribución y concentraciones de cada compuesto empleadas para realizar las pruebas in vitro

Los ensayos *in vivo* para *T. cruzi* se realizaron con tres lotes de dos ratones (cepa NIH) cada uno, se utilizaron hembras de aproximadamente 20g de peso y se inocularon intraperitonealmente con una suspensión de $1.6x10^5$ Epimastigotes(Ep)/0.2mL de *Trypanosoma cruzi,* Se registró el efecto del compuesto sobre las evolución de la parasitemia. Los estudios in vivo correspondientes a leishmania, se realizaron en modelo de hámster dorado (*Mesocricetus auratus*), se utilizaron tres lotes de dos hembras de 190 g de peso cada uno. Todos los animales fueron suministrados por el bioterio de la ENCB del IPN y se conservaron en las condiciones estandar del mismo, se les proporcionó agua y alimento *ad libitum* . Los protocolos para su manejo estuvieron apegados a las normas de manejo bioético de animales de laboratorio. Los hamsters se inocularon con una suspensión de $5x10^3$Amastigotes (Am)/0.1mL de *Leishmania mexicana* vía cojinete plantar, a uno de los lotes se le permitió una evolución de infección de 90 días antes de iniciar el tratamiento con el compuesto seleccionado. A los dos lotes restantes se les permitió una evolución de 20 días. Pasado el tiempo establecido se administraron 580 µg/0.1mL del compuesto Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona por vía intramuscular durante veinte días durante los cuales se llevó el seguimiento del efecto del compuesto sobre la parasitosis registrando diariamente el tamaño de las lesiones, una vez terminado el tratamiento se continuó con el registro post inoculación durante 35 días más.

Se corrieron controles negativos de infección en hamster, en ratón, así como de animales infectados con los parásitos sin recibir tratamiento alguno. También se corrieron controles con fármacos de referencia, tanto en las pruebas *in vitro* como *in vivo*, el Benznidazol (Radanil®) se probó con un lote de 2 ratones infectados con *Trypanosoma cruzi* y la Anfotericina B (AmB) con un lote de 3 hámsters infectados con *Leishmania mexicana* con lesiones de un tiempo de evolución de 10 semanas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La curva de crecimiento arrojó una fase logarítmica que inició al día tres con un máximo al día seis para *T. cruzi* y al día ocho para *L. mexicana*, posteriormente la población comenzó a declinar de forma paulatina hasta el día 14 y 20.

Los resultados de las pruebas in vitro (figuras 2 y 3) revelaron que los seis compuestos probados presentaron actividad sobre la viabilidad de ambos tripanosomátidos, los compuesto F2 y T4 presentaron una mayor actividad tripanocida con una concentración mínima inhibitoria (CMI) de 25 µg/mL, se eligió el compuesto F2 por haber arrojado el menor valor de unidades fluorométricas.

El compuesto T3 arrojó la mayor actividad leishmanicida con una CMI de 50 µg/mL. En orden decreciente contra *T. cruzi* tenemos a T4 y TM (CMI de 50 µg/mL) y los menos activos el TP, F3 y T3 (CMI de 100 µg/mL) y contra *L. mexicana* los compuestos que siguen en actividad fueron TP, F2, F3 y TM (CMI de 100 µg/mL) y el menos activo fue el T4 (CMI >100 µg/mL).

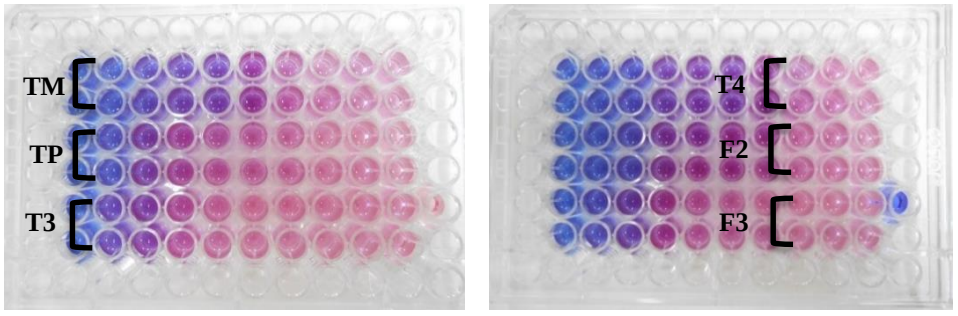


Figura 2. Actividad tripanocida de compuestos derivados de tioureas. Con base a la no reducción del Alamar Azul en las columnas 1 y 2 de ambas placas (color azul), los seis compuestos mostraron actividad tripanocida. Los valores de fluorometría revelaron que el F2 aún presenta actividad parasiticida a 25 µg/mL , la cual es la menor en relación al resto de los compuestos.**

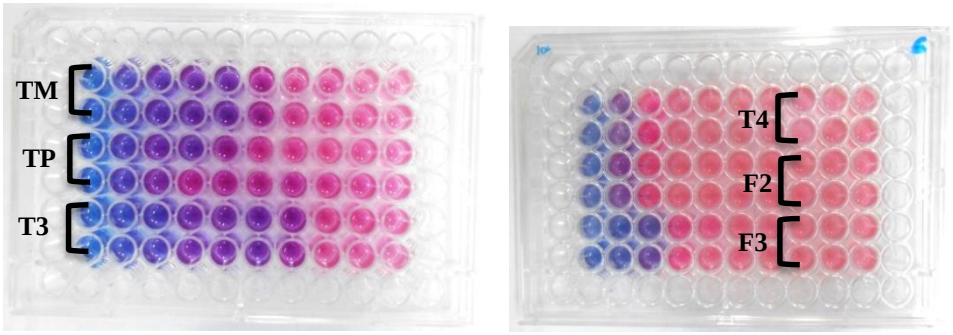
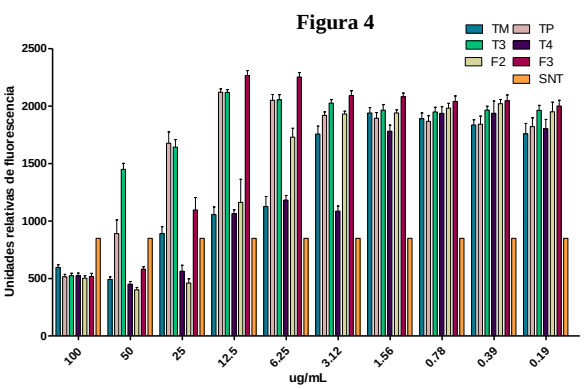
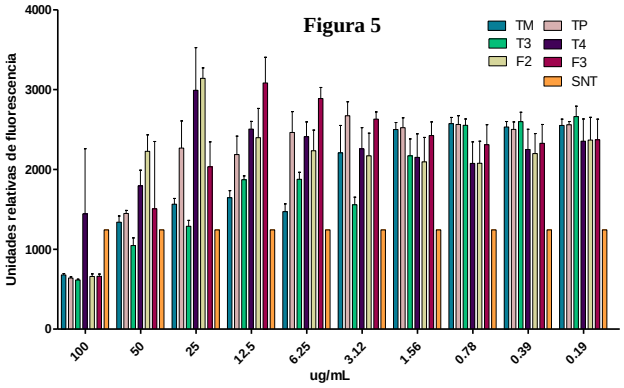


Figura 3. *Actividad leishmanicida de compuestos derivados de tioureas.* Con base en la no reducción del AA, los seis compuestos actividad leishmanicida, el compuesto T3 presenta una mayor actividad pues mostró actividad parasiticida a aún a 50 µg/mL.**

***Tiofeno-m-metil tiosemicarbazona (**TM**), Tiofeno-p-metil tiosemicarbazona (**TP**), Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona (**T3**), Tiofeno-4-clorofenil tiosemicarbazona (**T4**), Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona (**F2**) y Fenil-3-clorofenil semicarbazona (**F3**).*

Las figuras 4 y 5 muestran gráficamente las lecturas que arrojó el fluorómetro.





Figuras 4 y 5 . *Valores Fluorométricos de la Actividad tripanocida y leishmanicida de compuestos derivados de tioureas. Los valores bajos indican una actividad metabólica baja o nula de los parásitos. En la fig. 4, el compuesto Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona (F2) es el más efectivo de sobre T. cruzi con una CMI de 25 µg/mL.**. En la figura 5 El compuesto Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona (T3) fué el más efectivo con actividad leishmaniciida con una CMI de 50 µg/mL.***

***Tiofeno-m-metil tiosemicarbazona (**TM**), Tiofeno-p-metil tiosemicarbazona (**TP**), Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona (**T3**), Tiofeno-4-clorofenil tiosemicarbazona (**T4**), Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona (**F2**), Fenil-3-clorofenil semicarbazona (**F3**), (**SNT**) Sobrenadante.*

En la tabla 1 se presenta la concentración mínima inhibitoria de cada compuesto obtenidas de las pruebas *in vitro* para así continuar con las pruebas *in vivo.*

Tabla 1. *Concentración mínima inhibitoria de los 6 compuestos derivados de tioureas*.

Compuesto	CMI µg/mL	
	Trypanosoma cruzi	***Leishmania mexicana***
Tiofeno-*m*-metil tiosemicarbazona	50	100
Tiofeno-*p*-metil tiosemicarbazona	100	100
Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona	100	**50**
Tiofeno-4-clorofenil tiosemicarbazona	**25**	>100
Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona	**25**	100
Fenil-3-clorofenil semicarbazona	50	100

El compuesto con la menor CMI sobre *T. cruzi* fue el Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona, y el el compuesto Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona sobre *L. mexicana.*

Los resultados obtenidos con los fármacos de referencia indicaron que el Radanil® no fue activó a las concentraciones utilizadas (CMI>100 µg/mL), por otro lado la AmB presentó actividad sólo a la concentración más alta utilizada (CMI de 100 µg/mL).

Los resultados de los controles negativos utilizando BHI-SFB, SS, DMSO, sobrenadante y parásitos al 10% mostraron que no se produjo reducción del indicador bajo las condiciones de trabajo.

En los pozos correspondientes al control positivo (parásitos al 100%) se produjo la reducción de la resazurina a resorufina de color rosa. Relativo a los controles negativos, ningún compuesto o solución generaron cambio de color en la solución de alamar azul.

El compuesto Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona se seleccionó para los ensayos de efecto *in vivo* sobre la parasitemia causada por *Trypanosoma cruzi.* Con los resultados obtenidos se construyó la curva correspondiente (Figura 6). Al comparar los resultados del grupo tratado con el fármaco de referencia (Radanil®) con los resultados obtenidos con el compuesto evaluado hubo diferencia significativa indicando que el tratamiento no presentó el efecto esperado ya que se observa que la cantidad de parásitos fue aumentando conforme transcurrió el tiempo llegando hasta un máximo de $9.9x10^6$ a los 11 días (F2 comparado con Radanil® $p<0.05$). El ratón inoculado con epimastigotes de *T. cruzi* (control positivo de infección) mostró parasitemia patente entre los 2 y 15 días post inoculación, registrándose el valor más alto ($3.87x10^6$P/mL) a los 15 días (Figura 6). A partir de este momento, la parasitemia fue disminuyendo progresivamente hasta el día 20. Durante la fase experimental, el ratón infectado no murió.

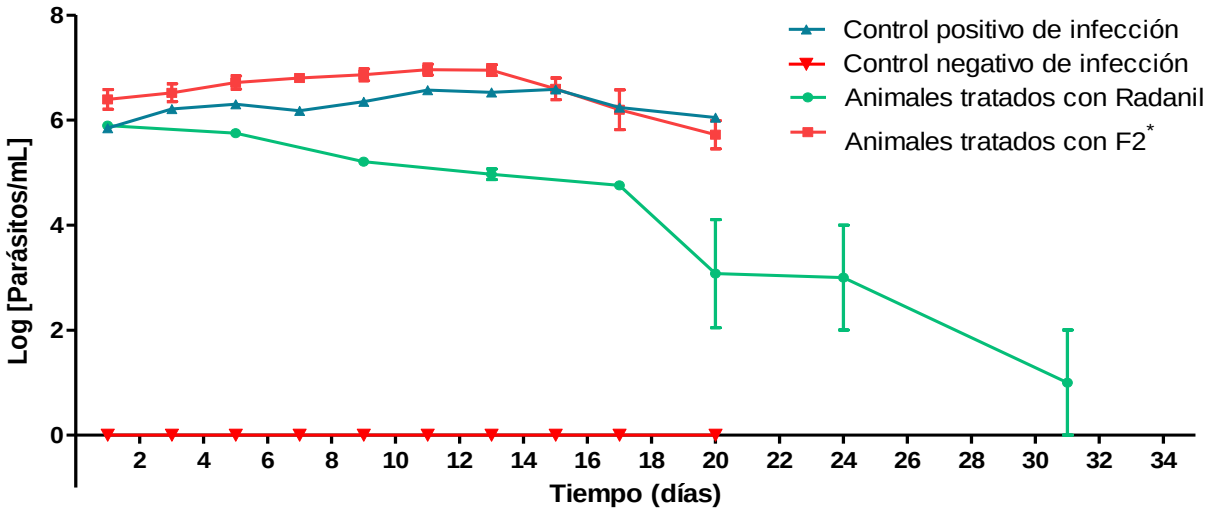


Figura 6. *Efecto in vivo del compuesto Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona en comparación con Radanil® sobre Trypanosoma cruzi. Durante el periodo de administración del tratamiento los ratones mostraron parasitemia patente por lo que el compuesto no presento efecto tripanocida in vivo ($p<0.05$).*

**Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona (F2).*

La infección con amastigotes de *L. mexicana* produjo lesiones características en los dos grupos empleados. El tamaño promedio de las lesiones a las 12 semanas en los el grupo 1 fue de 7.7mm mientras que en los hámsters del grupo 2 con 3 semanas post inoculación fue de 7.8mm. En el control positivo la lesión alcanzó 8.5mm a los 47 días post inoculación, el valor basal (control negativo de infección) para el cojinete plantar fue de 3.5mm.

El tratamiento con Anfotericina B durante 15 días detuvo la evolución de las lesiones sin revertirlas por completo, sin embargo el efecto solo se mantuvo durante su administración ya que al suspenderlo las lesiones continuaron evolucionando aumentando su tamaño hasta un 24% en relación al tamaño inicial. En el grupo 1 el tiempo de evolución de las lesiones fue de 12 semanas, en la figura 7 se observa que de forma similar al AmB el tratamiento con el compuesto T3 logró detener la evolución de las mismas hasta el día 13 y a partir de este se observó el efecto terapéutico esperado ya que hubo una disminución en el tamaño de las lesiones (T3 comparado con AmB $p>0.05$), pero no se logró la reversión total ya que

al suspender el tratamiento las lesiones volvieron a evolucionar incrementando su tamaño un 18% en comparación al inicio del tratamiento (X=9.1mm).

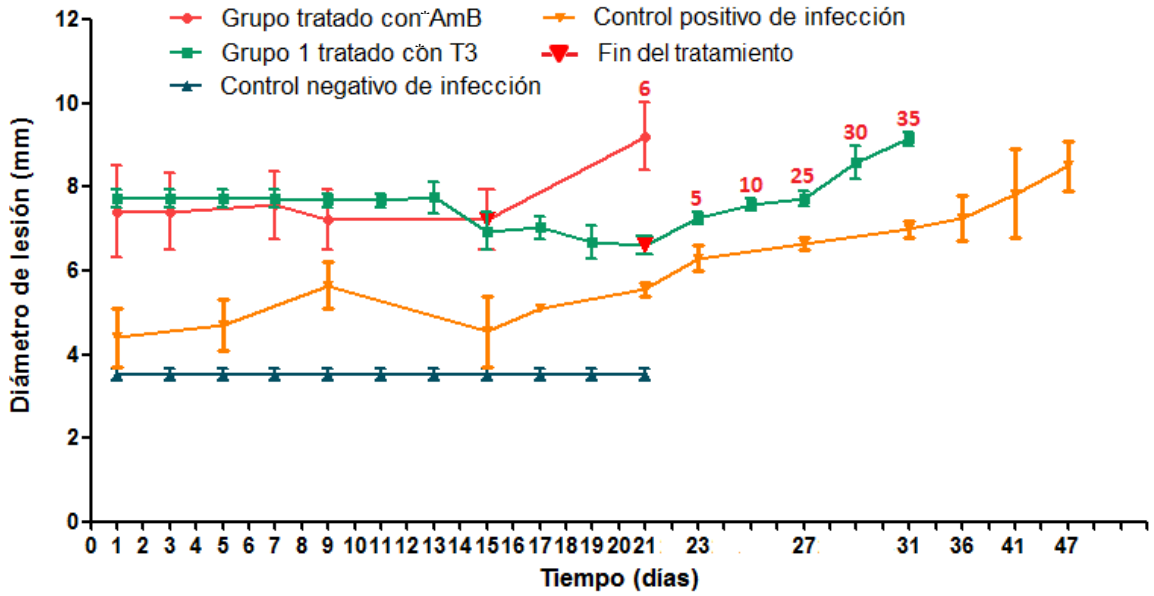


Figura 7. *Evolución de lesiones en hámsters con 12 semanas de infección. Seguimiento del diámetro de las lesiones en hámsters del grupo 1 (lote 1) durante el tratamiento y post tratamiento (en rojo los días después de finalizarlo). **Anfotericina B (AmB), Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona (T3).*

Para el grupo 2 de hamsters el tiempo de evolución de las lesiones fue de 3 semanas, durante el tiempo de administración del compuesto hubo disminución en el tamaño de las lesiones sin lograr la reversión total ya que de igual forma al suspenderse el tratamiento las lesiones vuelven a evolucionar alcanzando el tamaño inicial, al comparar estadísticamente la actividad del T3 con la AmB no existe diferencia significativa ($p>0.05$).

De acuerdo a los resultados obtenidos, de los 6 compuestos evaluados los más activos fueron Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona (F2) contra *T. cruzi* y Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona (T3) contra *L. mexicana* con una CMI de 25 y 50 µg/mL respectivamente, ambos compuestos tienen en común al cloro como sustituyente indicando que el sustituyente presente en el anillo aromático es importante para su actividad biológica pero también lo es su posición ya que compuestos con el mismo sustituyente pero diferente posición presentaron menor actividad contra los parásitos, resultados similares fueron reportados por Ambriz y col., 2007; quienes trabajaron con análogos de la nicardipina y nifedipina a los que les insertaron diferentes sustituyentes en posición meta (*m*-Cl, *m*-NO_2 ,*m*-F_2,F *m*-Br, *m*-F y *m*-OCH_3) determinando que esos compuestos tuvieron actividad sobre la cepa W. Brener de *T. cruzi* siendo el sustituyente *m*-Cl el mejor dentro de su serie para lograr una buena actividad tripanocida; se han sintetizado numerosos análogos del Nifurtimox en los cuales se reemplazó la tetrahidromorfolina por heterociclos aromáticos (pirrol, imidazol, triazol, indol) y también por grupos alifáticos. La mayoría de los nuevos derivados fueron más activos que el Nifurtimox como generadores de radicales libres pero también son más mutagénicos que el Nifurtimox, lo que desaconseja su uso terapéutico (Stoppani, 1999). Los resultados son alentadores pero se debe continuar buscando mejor evolución hacia la curación en el modelo animal.

CONCLUSIONES

1. El compuesto Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona presentó una mayor actividad *in vitro* contra *T. cruzi* a una concentración de 25 µg/mL.

2. El compuesto Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona presentó una mayor actividad *in vitro* contra *L. mexicana* a una concentración de 50 µg/mL.

3. El compuesto Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona no mostró actividad parasiticida *in vivo* contra *T. cruzi*

4. *El* compuesto Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona probado *In vivo* presentó un efecto parasitostático en hámsters infectados con *Leishmania mexicana*.

5. En comparación con el fármaco de referencia Anfotericina B, el compuesto Tiofeno-3-clorofenil tiosemicarbazona generó una disminución significativa en el diámetro de la lesiones causadas por *Leishmania mexicana* en cojinete plantar de hamster.

6. En comparación con el fármaco de referencia Radanil, el compuesto Fenil-2-clorofenil tiosemicarbazona no generó disminución de la parasitemia por *Trypanosoma cruzi* en ratón.

REFERENCIAS

Ambriz Peña, X., González Santoyo, I., Hernández Gallegos, Z., Noyola Díaz M. (2007). Determinación de la actividad *in vitro* de derivados de nicardipina y nifedipina sobre la cepa W. Brener de *Trypanosoma cruzi. Ciencia Nicolaita* (46), 69-78. Recuperado de http://www.cic.umich.mx/documento/ciencia_nicolaita/2007/46/CN46-069.pdf

Botero, D. (2003). *Parasitosis humanas.* (4ª ed.). Colombia: Corporación de Investigaciones biológicas.

Cerecetto Meyer, H., González, M. a. (2012). Enfermedad de Chagas: Estrategias en la búsqueda de nuevos medicamentos. Una visión Iberoamericana. Laboratorios Silanes, SA de C V. México. ISBN: 978-607-95813-0-5

Gállego Berenguer, J. (2007). *Manual de parasitología: Morfología y Biología de los parásitos de interés sanitario*. (Vol. 31. 2ª ed.). Barcelona: Ediciones Universitat.

Organización Mundial de la Salud. (2013). Leishmaniasis. Obtenido de http://www.who.int/leishmaniasis/en/

Stoppani, A. (1999). Quimioterapia de la enfermedad de Chagas. Medicina, 59(Supl.II), 147-165. Recuperado de http://www.medicinabuenosaires.com/revistas/vol59-99/supl2/v59_s2_147_165.pdf

Salazar Mejía, P. G., Tejeda Aguirre, C. R., López Moreno, H. S. (2010). Reacción de antígenos de Leishmania (Leishmania) mexicana con sueros de pacientes con leishmaniosis cutánea de Sinaloa, México. Salud pública Méx, 52(2), 165-169. Recuperado de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0036-36342010000200009

Torres García, I., Pérez Montfort, R. (2011). Avances en la identificación de blancos terapéuticos y el diseño racional de fármacos contra la enfermedad de Chagas. REB, 30(2), 68-81. Recuperado de http://www.facmed.unam.mx/publicaciones/ampb/numeros/2011/02/g_3erArticulo.

Vásquez de Ricciardi, L. (2009). Terapéutica antileishmania: revisando el pasado, el presente y el futuro. Gaceta Médica, 117(2), 93-111. Recuperado de http://www.scielo.org.ve/pdf/gmc/v117n2/art02.pdf

Derivados de isoniazida sintetizados en laboratorio: estudio de su efecto sobre dos protozoarios de importancia médica.

Munguia-Robledo Susana[1], Ramírez-Moreno Ernesto[1], Trujillo-Chávez Gonzalo[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
Laboratorio de Protozoología-Departamento de Parasitología.

[2] Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas.
Laboratorio 8, Departamento de Química Orgánica.
Prolongación de Carpio y Plan de Ayala s/n. México, D.F. CP 11340.

eramírez777@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Compuestos como la isoniazida se podrían usar para el tratamiento de la leishmaniasis cutánea y de la Enfermedad de Chagas. El objetivo del trabajo es estudiar la actividad *in vitro* de 6 compuestos sintéticos derivados de la isoniazida sobre la vitalidad de *Trypánosoma cruzi* y *Leishmania mexicana*. Se sometieron $1X10^6$ parásitos respectivamente al efecto de tres compuestos con un sustituyente –OH en el anillo trizólico (A, B y C) y tres compuestos con un sustituyente –SH en el anillo triazólico (D,E y F), a ocho concentraciones diferentes respectivamente. Después de incubarlos, la viabilidad se cuantificó por el método del Alamar Azul. Se corrieron pruebas con Anfotericina B y Radanil como fármacos de referencia. El compuesto F arrojó la mayor actividad parasiticida a una concentración de 150 µg/ mL. Concluimos que *in vitro* el compuesto F elimina a los parásitos bajo estudio a mayor concentración que los fármacos de referencia. Proponemos ampliar los estudios con otras variantes del compuesto F.

Palabras clave: isoniazida, *Leishmania mexicana, Trypanosoma cruzi*.

ABSTRACT

Compounds such as isoniazid could be used for the treatment of cutaneous leishmaniasis and Chagas disease. The aim of this work is to study the in vitro activity of six synthetic compounds derived from isoniazid on the vitality of *Trypanosoma cruzi* and *Leishmania mexicana*. $1X10^6$ parasites were respectively subjected to the effect of three compounds with an -OH substituent in the trizolic ring (A, B and C) and three compounds with a substituent -SH in the triazole ring (D, E and F), were respectively used eight different concentrations. After incubating, the viability was quantified by the method of Alamar Blue. Also were run assays with Amphotericin B and Radanil as reference drugs. The compound F showed the greatest pesticidal activity at a concentration of 150 mg / mL. We conclude that in vitro, F compound kills the parasites under study at higher concentration than the reference drugs. We propose use other variants of the F compound to extend the studies.

Key words: isoniazid, *Leishmania mexicana, Trypanosoma cruzi.*

INTRODUCCIÓN

La tripanosomiasis americana es la enfermedad tropical transmisible de mayor prevalencia en América Latina. Se calcula que alrededor de 100 millones de personas en América viven en áreas de exposición y están en riesgo de contraer esta enfermedad (OPS, 2013b).

Para el año 2000 se registraron en México 100 casos, 17 agudos y 83 crónicos y en el año 2005 se registraron 361 casos, 14 agudos y 347 crónicos (17 con cardiopatía, 1 con megacolon y 329 indeterminados). En el 2008 hubo un incremento reportándose 679 casos nuevos, con una incidencia de 0.64 por cada 100,000 habitantes (OPS, 2011). Los reportes más actuales de la Secretaría de Salud y del Sistema Nacional de Vigilancia Epidemiológica (SINAVE, 2011) indican que para el 2013 hubo una incidencia de 0.5 por cada 100,000 habitantes (Secretaría de Salud, 2013). Los estados con mayor prevalencia en la República Mexicana incluyen a Querétaro, Oaxaca, Chiapas, Nayarit, Jalisco, Morelos y Guerrero, debido a que las condiciones climatológicas permiten el desarrollo de los transmisores, y las condiciones de vida favorecen la transmisión de la enfermedad (Cruz-Reyes y Pickering-López, 2006).

La leishmaniasis es una enfermedad de alta prevalencia en muchas regiones tropicales y subtropicales, se estiman 12 millones de afectados a nivel mundial. Su incidencia ha aumentado en los últimos años, calculándose 2 millones de casos nuevos anuales. El 75 % de los casos corresponden a leishmaniasis cutánea que se caracteriza por úlceras que ocasionan invalidez y cicatrices desfigurantes, el 25 % corresponde a la forma visceral, que es la más severa y sin tratamiento es mortal.

En nuestro país se registraron 797 casos para el año 2000 y 868 casos nuevos para el año 2005, En 2008 se reportaron 710 casos nuevos, con una incidencia de 0.67 por cada 100,000 habitantes (OPS, 2011) y para el 2013 incrementó la incidencia, reportándose 0.71 casos por cada 100,000 habitantes (SINAVE, 2011, Secretaría de salud, 2013).

Actualmente existen sólo 2 fármacos de primera línea recomendados por la OMS para el tratamiento de la Tripanosomiasis Americana y la Leishmaniasis respectivamente. En el caso de la Tripanosomiasis Americana, el tratamiento son el Nifurtimox (NFX) (figura 1a) y el Benznidazol (BNZ) (figura 1b), que son derivados de nitrocompuestos (Cercetto, 2012).



a) Nifurtimox b) Benznidazol

Figura 1. *Estructura química de los fármacos de primera línea para el tratamiento de la tripanosomiasis americana. Obtenido de: Cercetto, 2012.*

El tratamiento con NFX recomendado por la OMS (1991) y por el CDC (2010), tiene una duración de 90 días, actúa sobre el parásito formando radicales libres que producen daño por reducción de proteínas y ácidos nucleicos (Rodrigues y De castro, 2002). Logra una cura parasitológica del 76 % de los casos en la fase aguda y un porcentaje mucho menor en la etapa crónica de la enfermedad. En al menos el 30 % de los casos genera efectos secundarios como anorexia, pérdida de peso, manifestaciones gastrointestinales como náuseas, vómito, dolor abdominal, diarrea, dermatitis y compromiso del SNC como insomnio, alucinaciones, psicosis y en algunos casos convulsiones (OMS, 1991).

El tratamiento con Benznidazol (BNZ) tiene una duración de 60 días. Este fármaco actúa por medio de la unión covalente de los intermediarios de la nitroreducción a los componentes del parásito como DNA,

lípidos y proteínas. Se ha reportado que es efectivo durante la fase aguda de la enfermedad y en menor proporción durante la fase crónica. Los efectos secundarios pueden ser dermatológicos, incluyendo erupción cutánea, edema generalizado, fiebres, adenopatías mialgia y artralgia; también puede haber daño a nivel de médula ósea, lo que causa trombocitopenia, púrpura y agranulocitosis; y compromiso neurológico con polineuropatía, parestesia y polineuritis periférica (Rodrigues y De Cstro, 2002; Ministerio de Salud de Chile, 2010).

En el caso de la leishmaniasis, los fármacos utilizados para el tratamiento son 2 antimoniales pentavalentes, el Estibogluconato sódico (o gluconato de antimonio sódico) y el Antimoniato de meglumina, que se administran por vía parenteral únicamente. Los antimoniales inhiben la glicólisis y la oxidación de los ácidos grasos, induciendo la disminución de la biosíntesis energética de los amastigotes (Ramos y Segovia,1998). Entre los efectos secundarios de los antimoniales se encuentran el dolor abdominal, náuseas, vómitos, malestar general, cefalea, debilidad, mialgias, artralgias, fiebre o exantema; alteraciones electrocardiográficas y alteraciones de enzimas hepatocelulares y pancreáticas (Ramos y Segovia, 1998).

Debido a lo anterior, consideramos relevante contribuir a la búsqueda de nuevos compuestos contra estas entidades clínicas y por ello, el objetivo de este trabajo consistió en el ensayo *in vitro* de seis nuevos compuestos derivados de isoniazida sobre la viabilidad de *Trypanosoma cruzi* y *Leishmania mexicana* en búsqueda de una mayor efectividad comparada al tratamiento de elección para la tripanosomiasis americana y la leishmaniasis cutánea.

METODOLOGÍA

Los 6 compuestos objeto del estudio son derivados de isoniazida (figura 2) los cuales fueron sintetizados en el Departamento de Química Orgánica de la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas y por el Dr. Gonzalo Trujillo Chávez.

Para fines prácticos y en lo sucesivo serán referidos bajo la siguiente nomenclatura:

- Compuesto A → 4-fenil-3-hidroxi-5-piridin-1,2,4-triazol
- Compuesto B → 4-(4-clorofenil)-3-hidroxi-5-piridin-1,2,4-triazol
- Compuesto C → 4-(3-clorofenil)-3-hidroxi-5-piridin-1,2,4-triazol
- Compuesto D → 4-(2-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,2,4-triazol
- Compuesto E → 4-(3-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,2,4-triazol
- Compuesto F → 4-(4-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,2,4-triazol

Para los ensayos *in vitro* se emplearon las cepas Ninoa de *T. cruzi* y la cepa Pro-1 de *L. mexicana mexicana* pertenecientes a la colección del Departamento de Parasitología de la ENCB. Ambas cepas se mantuvieron en medio bifásico de gelosa sangre a 28 °C (Cercetto, 2012). Previo a los ensayos in vitro, se estableció la fase log de crecimiento de ambos parásitos para lo que se obtuvo la curva de crecimiento en medio BHI-SFB (Infusión Cerebro Corazón-Suero Fetal Bovino) partiendo de una suspensión a una concentración final de $1x10^6$ parásitos/mL. Se incubaron a 28°C y cada 48 horas se tomó una alícuota y se realizaron conteo al microscopio. En el caso de *T. cruzi* se realizaron lecturas durante 10 días y durante 12 días para *L. mexicana*. El proceso se realizó por triplicado y se determinó la desviación estándar por medio del programa Graph Pad.

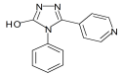
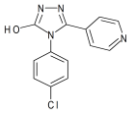
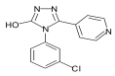
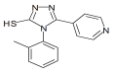
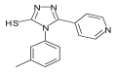
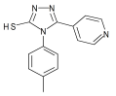
 4-fenil-3-hidroxi-5-piridin-1,2,4-triazol	 4-(4-clorofenil)-3hidroxi-5-piridin-1,2,4-triazol
 4-(3-clorofenil)-3-hidroxi-5-piridin-1,2,4-triazol	 4-(2-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,3,4-triazol
 4-(3-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,3,4-triazol	 4-(4-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,2,4-triazol

Figura 2. *Estructura química de los compuestos derivados de isoniazida bajo estudio. En la figura se muestra la estructura química de los compuestos sintetizados al someter a reacción a la de isoniazida con diferentes arilisocianatos.*

Para la cuantificación de la viabilidad de los parásitos, se desarrolló una Curva de reducción del alamar azul (AA) el cual es un indicador colorimétrico/fluorométrico debido a la actividad REDOX metabólica; con crecimiento celular, el medio y el indicador se reducen y vira de color azul (resazurina) a color rosa (resorufina), que es fluorescente y se puede cuantificar a 530-560 nm de excitación y 590 nm de emisión (Lancaster & Field, 1996). Este ensayo se realizó para determinar la concentración de parásitos y el tiempo de incubación requeridos para la reducción del alamar azul en condiciones normales (Escobar y Aristizábal, 2010). En placas de 96 pozos se colocaron por cuadruplicado suspensiones de ambos parásitos a 6 concentraciones diferentes ($1x10^6$, $8x10^5$, $6x10^5$, $4x10^5$, $2x10^5$ y $1x10^5$ parásitos) en un volumen final de 200 µL (figura 3). Posteriormente a cada pozo se le adicionaron 30 µL de AA, y se hicieron lecturas en el fluorómetro (FLUOROSKAN ASCENT FL®) a una longitud de onda de excitación de 544 nm y a una longitud de onda de emisión de 590 nm a las 0, 2, 4, 10 y 24 horas.

Las pruebas *in vitro* del efecto de los compuestos sobre la viabilidad de los parásitos, se llevaron a cabo en microplacas de 96 pozos, se realizaron diluciones seriadas 1:2 a partir de la solución de trabajo de los 6 compuestos a evaluar, se agregaron 100 µL de suspensión parasitaria ajustada para obtener una concentración final de $1x10^6$ promastigotes/pozo en el caso de *L. mexicana* y una concentración final de $8x10^5$ epimastigotes/pozo en el caso de *T. cruzi*. Las concentraciones finales de los compuestos fueron 300, 150, 75, 37.5, 18.75, 9.375 y 4.6875 µg/mL (figura 3). La prueba se realizó por triplicado para cada compuesto. Se corrieron testigos positivos de reducción de AA (parásitos al 100%), un testigo negativo (parásitos al 10%) , el cuál consistió de 100 µL de solución salina isotónica y 100 µL de una suspensión parasitaria ajustada para obtener una concentración final de $8x10^4$ parásitos/pozo en el caso de *T. cruzi* y $1x10^5$ parásitos/pozo en el caso de *L. mexicana*. Cada microplaca se incubó durante 24 horas a 28 °C en atmósfera húmeda; una vez pasado este tiempo, a cada pozo se le adicionaron 30 µL de AA y se volvieron a incubar durante 4 horas en el caso de *T. cruzi* y durante 24 horas en el caso de *L. mexicana*. Una vez transcurrido el tiempo de incubación, se hicieron las lecturas en el fluorómetro a una longitud de onda de excitación de 544 nm y a una longitud de onda de emisión de 590 nm. Por medio del programa Graph pad se obtuvo la desviación estándar de las lecturas. A los datos fluorométricos se les aplicó la prueba estadística ANOVA de dos variables por medio del programa Sigma stat.

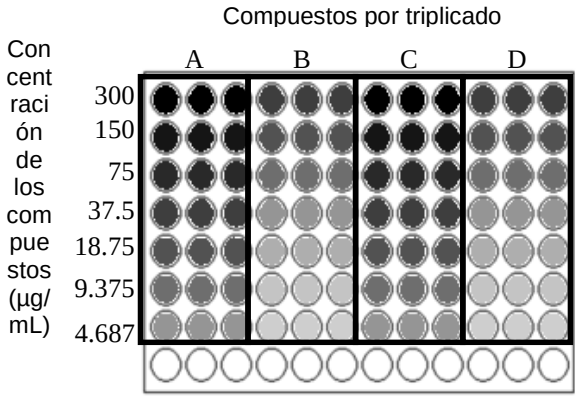


Figura 3. *Esquematización del montaje de las placas de evaluación del efecto de los compuestos derivados de isoniazida sobre la viabilidad de los parásitos. En la figura se presenta la esquematización de la placa para realizar el estudio del efecto de los compuestos en estudio sobre la viabilidad de ambos parásitos.*

Adicionalmente se corrieron testigos positivos de fármacos de referencia y testigos negativos de soluciones. De los testigos de fármacos para *T. cruzi,* se usó Radanil® (Benznidazol) y para *L. mexicana* Anfotericina B, una vez que se adicionaron los parásitos, se obtuvieron concentraciones finales de 100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.125, 1.5625, 0.7812, 0.3906 y 0.1953 µg/mL de ambos fármacos.

Se corrieron testigos negativos de compuestos sin parásitos y de soluciones, estos últimos incluyeron solución salina, Dimetil Sulfóxido (DMSO) y medio BHI-SFB. Todos los testigos se sometieron a la prueba de reducción del almar azul con un tiempo de incubación de 24 horas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 4 muestra la cinética de crecimiento obtenida para *T. cruzi* y para *L. mexicana* en el medio BHI-SFB. *T. cruzi* presentó desarrollo exponencial durante los primeros 6 días de incubación, después de los cuales comenzó a declinar. *L. mexicana* se desarrolló de manera exponencial durante los primeros 4 días de incubación, después se mantuvo durante 4 días en una fase estacionaria (hasta el día 8 de incubación) y finalmente comenzó a declinar.

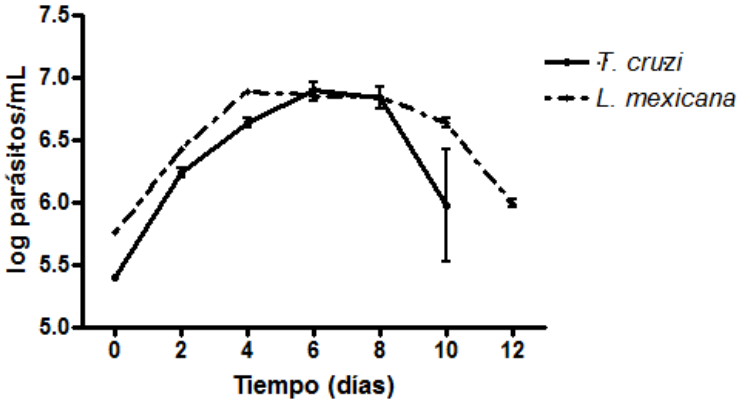


Figura 4. *Cinética de crecimiento de Trypanosoma cruzi y Leishmania mexicana en medio BHI-SFB. T. cruzi tiene una fase logarítmica de crecimiento durante los primeros 6 días de cultivo, mientras que L. mexicana se encuentra en fase logarítmica de crecimiento durante los primeros 4 días de cultivo en medio BHI-SFB.*

La curva de reducción del AA con *T. cruzi* mostró que tras 2 horas de incubación, el indicador comenzó a virar y por lo tanto aumentó su fluorescencia, la cual alcanzó su punto máximo a las 4 horas. De las diferentes concentraciones de parásitos probadas, la que generó la máxima fluorescencia (1300 Unidades Relativas de Fluorescencia (URF)) fue $8x10^5$ parásitos/pozo. Para *L. mexicana* la reducción del AA alcanzó su máximo a las 24 horas de incubación, y la concentración de $1x10^6$ parásitos/mL presentó el mayor nivel de fluorescencia (2000 URF).

Los testigos negativos de compuestos (sin parásitos), no redujeron el AA por si mismos (figura 5)

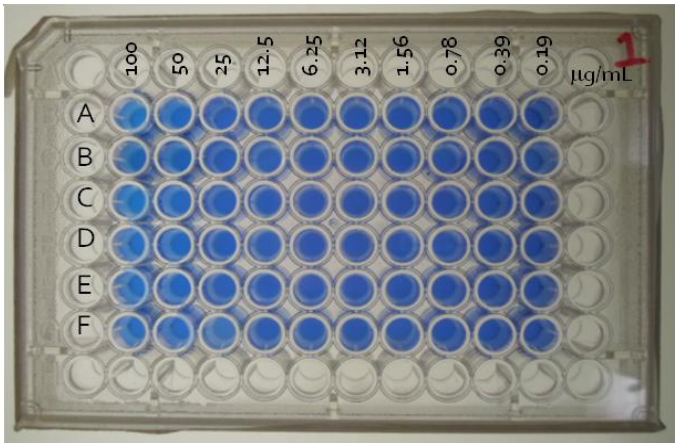


Figura 5. Testigo de compuestos. En *la imagen se muestra que los compuestos bajo estudio al aplicarse solos no reducen por sí mismos al alamar azul bajo las condiciones de incubación establecidas y por lo tanto no interfieren en la determinación.*

La solución salina, el DMSO y el medio BHI-SFB tampoco redujeron al AA bajo las condiciones establecidas en el protocolo de trabajo.

La tabla 1 muestra los datos obtenidos en el fluorómetro para los testigos negativos, los valores fueron menores a 250 Unidades Relativas de Fluorescencia (URF) tanto para los 6 compuestos derivados de isoniazida, así como para el DMSO y la SS. El BHI-SFB dio una lectura de más de 600 URF.

Tabla 1. *Valores de Fluorescencia de los testigos negativos empleadas en el estudio. Se presenta el promedio de 3 lecturas de URF de las soluciones y los compuestos testigo negativo.*

Solución	URF (promedio)	Compuesto	URF (promedio)	Compuesto	URF (promedio)
SS	171.32	A	133.934	D	148.877
DMSO	221.29	B	123.185	E	159.13
BHI-SFB	619.66	C	121.867	F	154.481

El análisis visual del viraje de color del alamar azul en los ensayos del efecto de los compuestos derivados de isoniazida sobre *T. cruzi* (figura 6), indica que el parásito fue susceptible a los compuestos A, B y C, a una concentración de 300 µg/mL, mientras que con los compuestos D, E y F, el parásito fue susceptible a una concentración de 150 µg/mL (concentraciones a las cuales no se registra variación en el color del AA). Por otro lado, el testigo al 100 % ($8x10^5$ parásitos/pozo), redujo al AA, el cual presentó un color rosado/lila, mientras que el testigo al 10 % ($8x10^4$ parásitos/pozo) no redujo al AA. En cuanto al

fármaco de referencia, *T. cruzi* fue susceptible al Radanil (Benznidazol) a una concentración de 50 µg/mL.

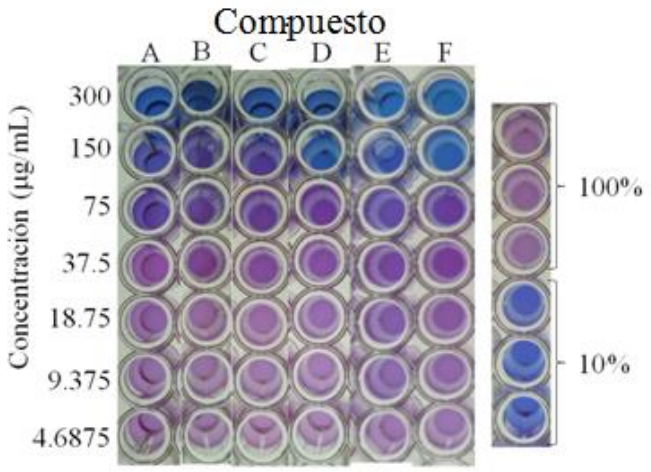


Figura 6. *Efecto de los 6 compuestos derivados de isoniazida sobre la viabilidad de Trypanosoma cruzi. En la figura se observa que no hay reducción del indicador AA a 300* µg/mL *para los compuestos A, B y C, y a 150* µg/mL *para los compuestos D, E y F. 100 %: concentración final de 8x10^5 parásitos/pozo. Testigo de reducción de AA.1 %: concentración final de 8x10^4 parásitos/pozo. Testigo de no reducción de AA.*

Los resultados de las lecturas en el fluorómetro se presentan en la figura 7, en donde se muestra el promedio de URF obtenidas de las 3 réplicas de las pruebas *in vitro*. El testigo al 100 % presentó en promedio 1635 URF, mientras que el testigo al 10 % presentó en promedio 474 URF. A 300 µg/mL todos los compuestos presentan menor fluorescencia que el testigo al 10 %, lo cual indica que el desarrollo parasitario se encuentra inhibido. A 150 µg/mL, los compuestos A, B, C y E ya no inhiben el desarrollo parasitario, pues presentaron valores promedio de 1267, 1545, 1223 y 937 URF respectivamente, los cuales son muy cercanos al valor obtenido con el testigo al 100 %; por el contrario, los compuestos E y F aún mantienen el desarrollo parasitario inhibido a ésta concentración, ya que presentaron en promedio 487 y 352 URF respectivamente. A menores concentraciones, la fluorescencia con los 6 compuestos es muy cercana o mayor a la obtenida con el estigo de parásitos al 100 %.

Al llevar a cabo el análisis estadístico (análisis de varianza de dos vías), se encontró diferencia significativa del compuesto F con respecto a los compuestos D y E a una concentración de 150 µg/mL,

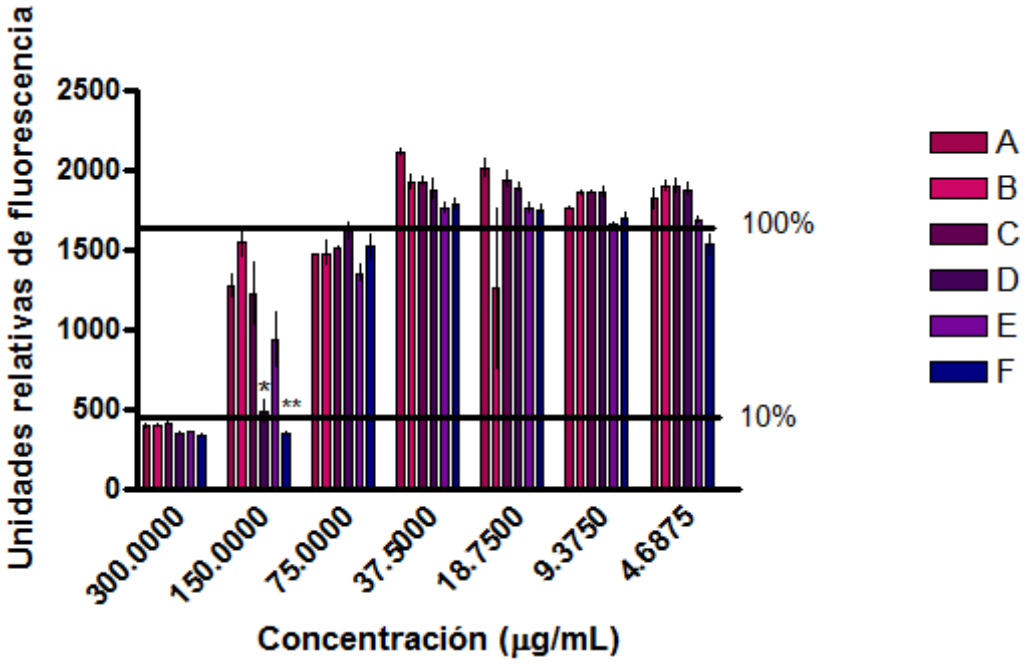


Figura 7. *Fluorescencia del Alamar Azul en el ensayo in vitro de la actividad de 6 compuestos derivados de isoniazida sobre Trypanosoma cruzi. Se presentan, incluidas las desviaciones estándar de 3 réplicas, las unidades relativas de fluorescencia del AA a las 7 concentraciones evaluadas con T. cruzi, el compuesto F mostró la menor fluorescencia a 150* µg/mL.

**: diferencia significativa (P<0.001) con respecto a los compuestos A, B y C*

***: diferencia significativa (P<0.001) con respecto a los compuestos D y E.*

En el caso de *L. mexicana*, los resultados de las lecturas en el fluorómetro mostraron que a 300 µg/mL los compuestos D, E y F inhiben el desarrollo parasitario, ya que la fluorescencia obtenida (514.9, 559 y 461.3 URF respectivamente) es muy cercana a la obtenida en el testigo de parásitos al 10 %. A 150 µg/mL los compuestos D y E ya no inhiben el desarrollo parasitario pues presentaron 1593 y 2009 URF respectivamente, que son valores mayores a la mitad del valor obtenido con el testigo al 100 %, y al correlacionarse con el análisis colorimétrico, se observa una reducción considerable del indicador. Por su parte, el compuesto F a esta concentración aún mantiene inhibido el desarrollo del parasito, ya que presentó 857 URF, que es un valor de fluorescencia menor a la mitad del testigo de parásitos al 100 %, y al correlacionarse con el análisis colorimétrico, se observa que el indicador permaneció oxidado. El análisis estadístico de los resultados de fluorescencia arrojó diferencia significativa a la concentración de 150 µg/mL entre el compuesto F y los compuestos D y E. La CMI de Anfotericina B para *L. mexicana* fue de 100 µg/mL.

En cuanto a su estructura, los compuestos A, B y C, que poseen un sustituyente –OH en posición 3 del anillo trizólico, así como el compuesto E que posee en sustituyente –SH en posición 3 del anillo triazólico , inhibieron a *T. cruzi* cuando se encontraban a una concentración de 300 µg/mL, mientras que los compuestos D y F, que poseen el mismo sustituyente, lo inhibieron cuando se encontraban a una concentración de 150 µg/mL.

Los compuestos derivados de isoniazida evaluados en este trabajo, no presentaron mayor actividad leishmanicida *in vitro* que el fármaco de referencia. Sin embargo, hay autores que afirman que debido a

las diferencias bioquímicas entre los estadios parasitarios, los amastigotes suelen ser más sensibles que los promastigotes, y por lo tanto, requieren menores concentraciones de fármaco en ensayos *in vivo* (Oliveira-Silva y col., 2008).

CONCLUSIONES

1. El compuesto “F” o 4-(4-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,2,4-triazol presentó mayor actividad parasiticida *in vitro* contra *T. cruzi* sin superar la efectividad del fármaco de referencia “Radanil”.

2. El compuesto “F” o 4-(4-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,2,4-triazol presentó mayor actividad parasiticida *in vitro* contra *L. mexicana* sin superar la efectividad del fármaco de referencia Anfotereicina B.

3. El compuesto 4-(4-tolil)-3-tiol-5-piridin-1,2,4-triazol es un candidato viable para ampliar estudios con variantes en concentraciones y/o en posición del grupo tiol.

REFERENCIAS

CDC (2010). Center for Disease Control and Prevention. Parásitos – Enfermedad de Chagas. Consultado en febrero de 2015 en: http://www.cdc.gov/parasites/chagas/es/hcp/tratamiento.html.

Cercetto, H. (coord.). (2012). *Enfermedad de Chagas: Estrategias en la búsqueda de nuevos medicamentos. Una visión Iberoamericana*. México : Documaster.

Cruz-Reyes A. & Pickering-López J.M. (2006). Chagas disease in Mexico: an analysis of geographical distribution during the past 76 years – A review. *Meorias do instituto Owaldo Cruz*, 101(4): 345-354.

Escobar M., L & Aristizábal G., F. A. (2010). Aplicación de un método fluorométrico para evaluar la proliferación celular en líneas celulares tumorales [Versión electrónica]. *Vitae* 17(2): 173-180.

Lancaster, M. V & Fields, R. D. (1996).Antibiotic and Citotoxic drug susceptibility assays using resazurin and poising agents. *United States Patent*. Patent 5: 501-959.

Ministerio de Salud de Chile. (2010). *Guía Clínica “Guías de diagnóstico, Tratamiento y Prevención de la Enfermedad de Chagas”*. Santiago, Chile : MINSAL.

Oliveira-Silva, F., Morais-Teixeira, E. & Rabello, A. (2008). Antileishmanial activity of azithromycin against *Leishmania (Leishmania) amazonensis*, *Leishmania (Viannia) braziliensis*, and *Leishmania (Leishmania) chagasi*. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, 78(5): 745-749.

Organización Mundial de la Salud (1991). Modelo OMS de información sobre prescripción de medicamentos. Medicamentos utilizados en las enfermedades parasitarias. Organización Mundial de la Salud, Ginebra. [Versión electrónica].

Organización Panamericana de la Salud. (2011). Vigilancia, prevención y control de enfermedades. Consultado en abril de 2013en: http://new.paho.org/mex/index.php?option=com_content&view=article&id=217

Organización Panamericana de la Salud.(2013). Notas descriptivas sobre la Enfermedad de Chagas. Consultado en abril de 2013 en: http://new.paho.org/hq/index.php?option=com_content&view=article&id=5856&itemid=4196&lang=es

Ramos, J. M. & Segovia, M. (1998). Estado actual del tratamiento farmacológico de la leishmaniasis [Versión electrónica]. Revista Española de quimioterapia. 10(1): 26-36.

Rodrigues C., J & De Castro, S. L. (2002). A critical review on Chagas disease chemotherapy. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz*, 97(1): 3-24.

Secretaría de Salud (2013). Notificación semanal. Casos nuevos de enfermedades. México.

Sistema Nacional de Vigilancia Epidemiológica. (2011). Leishmaniasis: una enfermedad olvidada. *Boletín epidemiológico*. 50 (28).

A neural network modeling of the immunogenic activity of tumor derived peptides

Ordorica Vargas Miguel Angel[1], Velázquez Monroy María de la Luz[1], Sánchez Barbosa Sandra[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Medicina. Departamento de Formación Básica Disciplinaria. Plan de San Luis y Díaz Mirón. Col. Santo Tomás. México, D.F., CP 11340.

[2]Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. Plan de Ayala y Manuel Carpio. Col. Santo Tomás. México, D.F. CP 11340.

mordoricav@ipn.mx

Fecha de aceptación: 12 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Los péptidos derivados de proteínas específicas de tumores pueden activar el sistema inmune contra las células tumorales. Para promover la respuesta inmune, los péptidos deben primero unirse a las moléculas del complejo principal de histocompatibilidad. Aunque algunas posiciones de la secuencia del péptido inmunogénico necesitan aminoácidos "ancla" específicos, el resto de los residuos también influye en la afinidad de la unión. Modelamos el efecto de la sustitución de aminoácidos, en la afinidad de unión de los péptidos utilizando una red neural artificial. La red predice correctamente la especificidad de las posiciones de anclaje, pero también sugiere que los aminoácidos con propiedades similares pueden ser incluidos en la secuencia de los péptidos con alta probabilidad de tener alta afinidad de unión.

Palabras clave: redes neuronales artificiales, HLA-A.

ABSTRACT

Peptides derived from tumor-specific proteins can activate the immune system against tumor cells. To promote the immune response, peptides must first bind to the major histocompatibility complex molecules. Although some positions of the immunogenic peptide sequence need specific “anchor” amino acids, the rest of the residues also influence the binding affinity. We modeled the effect of amino acids substitution on the binding affinity of peptides using an artificial neural network. The network correctly predicts the specificity of the anchor positions but also suggests that amino acids with similar properties can be included in the sequence of the peptides with high probability of having high binding affinity.

Key words: artificial neural networks, HLA-A.

INTRODUCTION

Cancer is a major health problem worldwide. One of the most promising approaches to cancer treatment is the arousal of the patients' immune response (van der Bruggen *et al.*, 1994; Marchand *et al.*, 1995). With this strategy, it is possible to specifically eliminate cancer cells that already exist, and prevent the formation of new ones. To be able to attack cancer cells the immune system must be activated against tumor-specific antigens. The activation depends on a group of molecules known as the Major Histocompatibility Complex (MHC). The function of this set of molecules is to bind peptides derived from degraded proteins and to "present" them to the different kinds of cells that constitute the immune system. The interaction with the MHC-peptide complexes activates the immune cells. Experimentally, it has been found that the best binders are peptides 9 or 10 residues long (Parker *et al.*, 1992; Kast *et al.*, 1994) that have some positions where only specific amino acids are allowed, these are the so called "anchor" residues. However, the presence of these amino acids is not always enough to guarantee binding or high affinity; this is an important problem because higher affinity means higher probability of inducing the immune response. Several researchers have developed different strategies, including artificial neural networks, to predict binding with varying degrees of success (Hagmann, 2000). All these methods depend on the detection of anchor residues in the sequence of a target protein, but not all the methods can predict the binding affinity.

As explained before, the presence of anchor residues is a necessary, but not sufficient condition to achieve high affinity (Kast *et al*., 1994a), and sometimes not even binding. This means that the other residues can modify the binding affinity and this is an aspect that has not been explored. We have trained an Artificial Neural Network to perform a quantitative sequence activity model of the effect of changes in the amino acid sequence, on the binding affinity of the immunogenic peptides.

METHODS

Sequence and Biological Activity of Peptides

We used a sample of 82 peptides sequences (Table 1) 9 amino acids long, found in the literature (Salazar-Onfray *et al.*, 1997; Sette *et al.*, 1994; Kawakami *et al.*, 1995; Rivoltini *et al.*, 1995).

The analyzed activity (Table 1) is the binding affinity to the Human Lymphocytes Antigens A2.1 (HLA-A2.1), one of the MHC class-I molecules most frequently expressed, measured as molar concentration of a test peptide, needed to inhibit 50% of the binding of a standard peptide (IC50%), transformed to:

$$\mathbf{pIC_{50} = -}\boldsymbol{log}\ \mathbf{IC50\%} \qquad \textbf{(i)}$$

Description of Peptide Sequence

The quantitative description of amino acids is crucial in any quantitative structure activity relationships analysis, due to the information content of the description. In our study we used the principal component scales, or Z scales, extracted by Wold (Hellberg *et al.*, 1987) from a matrix of 29 physicochemical properties of the 20 coded amino acids. These calculated descriptors are interpreted as related to hydrophilicity (Z_1), size and shape (Z_2) and electronic properties (Z_3). Each peptide was described by a vector of 9 elements, corresponding to the Z value of the residue in each position starting at the amino end. The complete set of Z values is presented in Table 2.

Network Training

We used a program that simulates a fully connected, feed forward neural network, trained with the back propagation algorithm (Rumelhart y McClelland, 1986). The network was trained with the descriptor vectors of one of the Z scales as input, and the transformed activity as target. The three scales were

used individually, one at a time, and the number of hidden units was varied, to find the combination, that best predicted the affinity.

***Table 1**. Sequence and Activity of Peptides*

Sequence	pIC50	Sequence	pIC50	Sequence	pIC50	Sequence	pIC50
LLAQFTSAI	9.284	GLSRYVARL	7.377	GLKGAVTLT	6.623	MLARACQHA	5.851
YLVSFGVWI	8.721	ILSPFMPLL	7.347	IISCTCPTV	6.58	SLHVGTQCA	5.842
GILTVILGV	8.347	VLLDYQGML	7.328	WILRGTSFV	6.556	GLAANQTGA	5.785
GLLGWSPQA	8.237	YMLDLQPET	7.31	LLLEAGALV	6.544	AMFQDPQER	5.74
WLSLLVPFV	8.161	ITDQVPFSV	7.076	KLPQLCTEL	6.484	NLQSLTNLL	5.699
FLLTRILTI	8.149	YLEPGPVTA	7.022	MLLAVLYCL	6.478	VLETAVGLL	5.681
LLMGTLGIV	8.097	ILCLIFLLV	6.996	RLLGSLNST	6.447	TILLGIFFL	5.623
FLLSLGIHL	8.0	QLFHLCLII	6.886	ILTVILGVL	6.419	LTVILGVLL	5.58
KTWGQYWQV	7.959	FAFRDLCIV	6.886	NLSWLSLDV	6.415	HLLVGSSGL	5.556
MMWYWGPSL	7.921	AAGIGILTV	6.886	SLCFLGAIA	6.368	RLHKRQRPV	5.532
SLYADSPSV	7.854	ILLLCLIFL	6.845	ALVARAAVL	6.342	LQTTIHDII	5.501
KLHLYSHPI	7.77	TLIDVCPI	6.815	MLDLQPETT	6.335	TTAEEAAGI	5.38
ALMDKSLHV	7.77	PLLPIFFCL	6.796	SLNSTPTAI	6.274	ALIICNAII	5.322
LLVSGSNVL	7.62	VILGVLLLI	6.785	GLVSLVENA	6.272	CLALSDLLV	5.301
LLLCLIFLL	7.585	ILLLEAGAL	6.777	ILLGIFFLC	6.199	LLCLVVFFL	5.255
FLCKQYLNL	7.538	TLHEYMLDL	6.726	LVLMAVLYV	6.17	FLHLTLIVL	5.0
GLYSSTVPV	7.481	GTLIDVCPI	6.714	TVILGVLLL	6.072	FLALIICNA	4.954
AIIDPLIYA	7.432	SLVENALVV	6.686	FLCWGPFFL	6.049	TLPRARRRV	4.602
HLYSHPIIL	7.42	LLWFHISCL	6.682	GIGILTVIL	6.0	GLFLSLGLV	4.301
FLSLGLVSL	7.409	VLQAGFFLL	6.623	LLSSNLSWL	5.964		
YMNGTMSQV	7.398	FLGGTPVCL	6.623	FLAMLVLMA	5.917		

Activity Modeling

After the training, we selected the system that made the best prediction and presented it with a set of model peptides, made by substituting each coded amino acid for one of peptides' residues. With 9 residues and 19 possible substitutions at each position, there are 171 peptides.

***Table 2**. Principal Component Scales*

Amino acids	Symbols	Z_1	Z_2	Z_3
Alanine	Ala, (A)	0.07	-1.73	0.09
Arginine	Arg, (R)	2.88	2.52	-3.44
Asparagine	Asn, (N)	3.22	1.45	0.84
Aspartate	Asp, (D)	3.64	1.13	2.36
Cysteine	Cys, (C)	0.71	-0.97	4.13
Phenylalanine	Phe, (F)	-4.92	1.30	0.45
Glycine	Gly, (G)	2.23	-5.36	0.30
Glutamate	Glu, (E)	3.08	0.39	-0.07
Glutamine	Gln, (Q)	2.18	0.53	-1.14
Histidine	His, (H)	2.41	1.74	1.11
Isoleucine	Ile, (I)	-4.44	-1.68	-1.03
Leucine	Leu, (L)	-4.19	-1.03	-0.98
Lysine	Lys, (K)	2.84	1.41	-3.14
Methionine	Met, (M)	-2.49	-0.27	-0.41
Proline	Pro, (P)	-1.22	0.88	2.23
Serine	Ser, (S)	1.96	-1.63	0.57
Tyrosine	Tyr, (Y)	-1.39	2.32	0.01
Threonine	Thr (T)	0.92	-2.09	-1.40
Tryptophan	Trp, (W)	-4.75	3.65	0.85
Valine	Val, (V)	-2.69	-2.53	-1.29

To explore as much of the sample space as possible, we randomly selected four peptides, one from the best binders, a moderately high binder, a moderately low and one of the low binders.

The contribution of each amino acid was calculated subtracting the activity of the sample peptide from the calculated activities of its derivatives. The final contribution is the average of the four calculated values.

RESULTS

Network Training

The optimum network has 9 neurons in the input layer, 5 in the hidden layer and 1 in the output layer. We did not use a bigger network because it has been shown (Andrea & Kalayeh, 1991) that better predictions are obtained when the number of patterns is from 1.8 to 2.2 times bigger than the number of bonds in the network, and with this configuration our network is within these limits.

The best results were obtained with the Z_1 scale, for which the average difference between the observed and calculated activities was 4%. For 57 of the peptides the activity was calculated with less than 5% difference, and only 10 had a difference bigger than 10%. Because of this, we decided to use Z_1 to model the activity. A summary of results for the three scales are shown in Table 3.

***Table 3**. Training Results with the Z scales*

Z scale	Average Difference %	Difference < 5%	Difference > 10 %
Z_1	4	56	11
Z_2	4.8	54	15
Z_3	5.2	51	13

The average contribution for coded amino acids in each position is presented in Table 4

***Table 4**. Average contribution of amino acids at each position, the highest contribution at each position is underlined*

Aa	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F	<u>1.519</u>	<u>0.763</u>	<u>1.291</u>	0.472	0.589	0.129	0.514	0.240	<u>0.845</u>
W	1.482	0.749	1.288	0.488	0.605	0.138	0.518	0.312	0.817
I	1.415	0.750	1.269	0.518	0.648	0.151	0.530	0.484	0.752
L	1.362	0.760	1.244	0.545	<u>0.683</u>	0.162	0.542	0.630	0.689
V	1.056	0.593	1.042	0.718	0.675	0.242	0.628	<u>0.870</u>	0.410
M	1.012	0.549	1.009	0.740	0.655	0.261	0.627	0.853	0.391
Y	0.650	0.335	0.844	0.843	0.524	0.411	0.503	0.746	0.246
P	0.565	0.312	0.829	0.856	0.503	0.435	0.490	0.730	0.213
A	-0.045	0.218	0.747	0.949	0.368	0.693	0.614	0.607	0.028
C	-0.332	0.202	0.708	0.992	0.319	0.869	0.734	0.549	-0.001
T	-0.450	0.199	0.696	1.006	0.306	0.921	0.776	0.531	-0.008

S	-1.141	0.190	0.631	1.075	0.258	1.090	0.996	0.447	-0.077
Q	-1.278	0.189	0.617	1.089	0.251	1.113	1.043	0.431	-0.110
G	-1.308	0.189	0.614	1.092	0.250	1.118	1.054	0.427	-0.118
H	-1.411	0.189	0.603	1.104	0.245	1.136	1.093	0.414	-0.152
K	-1.616	0.188	0.576	1.132	0.236	1.18	1.185	0.387	-0.254
R	-1.631	0.188	0.573	1.134	0.235	1.185	1.194	0.384	-0.264
E	-1.699	0.187	0.560	1.147	0.232	1.209	1.236	0.372	-0.314
N	-1.737	0.187	0.551	1.156	0.230	1.229	1.266	0.364	-0.348
D	-1.816	0.187	0.525	1.183	0.226	1.297	1.351	0.341	-0.429

These values are not absolute, they represent a relative change when the one amino acid is substituted for another.

All the positions are predicted to have some kind of selectivity. With the exception of positions 5 and 8, the highest contributions are predicted to be on the extremes of the scale. At positions 1, 2, 3, 5, 8 and 9 the network predicts a better contribution from hydrophobic residues; while at 4, 6 and 7 the hydrophilic amino acids have better contributions. Four amino acids are predicted to have high contributions at position 2: Leucine, Isoleucine, Phenylalanine and Tryptophan. L and I are known to be anchor residues, F and W are not found in the sample, but have Z_1 values similar to L and I. Methionine and Threonine are also present at position 2 of some peptides, M is predicted to have medium contribution, but T has a very low one. Valine is predicted to have a medium contribution but is not present in the sample. Predictions for position 9 are very similar. Contributions at positions 2 and 9 are presented in Figures 1 and 2.

At positions 5 and 8 the network predicts better contributions for a small group of amino acids I, L, V and M at 5, and V, M, Y and P at 8, these amino acids are all hydrophobic.

CONCLUSIONS

Although all the scales have a good performance, the best results in the training were obtained with the first principal component scale, that is related to hydrophilicity, this in coherent with composition of the peptides in the training sample. All of them are designed from experimental data which shows a better binding and affinity for peptides with hydrophobic residues at anchor positions. This design limits the available information to the net, and maybe one of the reasons of some mistaken predictions. On the other hand, the best description of the amino acids would be by using the three component scales at the same time; in this way, all the properties of the molecules are properly described. We had to work them out individually because of the small size of our sample. It would take a sample three times as big as the one we have to use the complete set of values.

Others have used different methods to predict the binding and affinity of peptides, with average success between 75% and 100% (Hagmann, 2000), but their sample sizes are much bigger than ours. Gulukota *et al*. (Gulukota *et al.*, 1997) trained a network using over 400 peptides and a frequency description, and successfully predicted binding in over 80% of the cases. Sette (Sette, 2000), used a sequence frequency analysis and a database of over 50 000 peptides to predict binding to the MHC with almost 100% of success. Parker (Parker *et al.*, 1992) also uses a sequence analysis methodology, based on several hundreds of peptides, to predict the half-life of binding to the MHC molecules with an accuracy of over 80%. Our results have not yet reached this refinement, but our data base is very small and with more

data the results can be improved. In spite of the small size, the results are almost as good as the published referred data. We got almost 70% of correct predictions during the training. We believe that the information content of the principal component scales is big enough to partially compensate the small number of peptides. The simultaneous use of the three scales to describe the peptides should increase the accuracy.

Recent advances have produced bioinformatics systems to predict de binding of peptides to several classes of MHC molecules, some of them available on line, but their predictions are not significantly better than those previously mentioned (Reche, P.A. & Reinherz, E.L. 2005; Rammensee *et al.*, 1995)

As for the predicted contributions, L is the main anchor residue at position 2, and I, M and T are tolerated (Parker *et al.*, 1992; Kubo *et al.*,1994). The network predicts the contribution of L in this position as the second biggest, followed very closely by I. M is predicted to have only a medium contribution. Both, I and M, are in peptides with a wide range of affinity, but M has a more positive value of Z_1, and probably that is why its calculated contribution is smaller. Probably the very small contribution of T can be explained in the same way. Valine as M, has an intermediate calculated contribution and is found in the sample in peptides of intermediate affinity; therefore, the prediction is essentially correct.

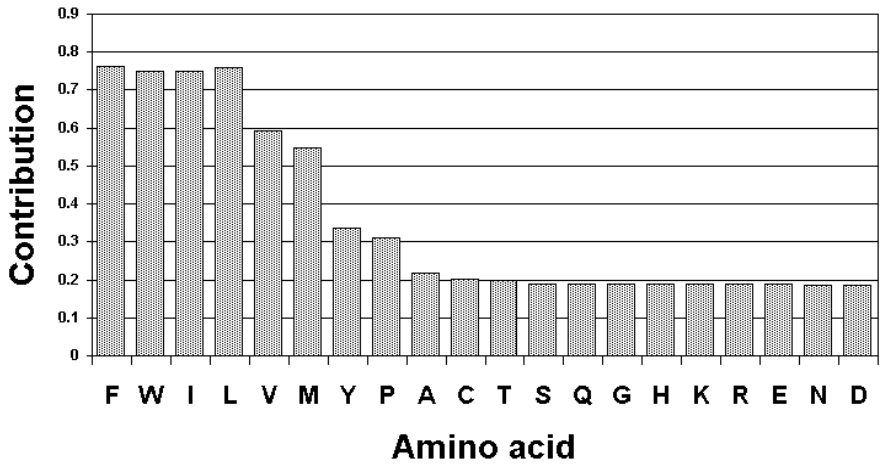


***Figure 1**. Effect of substitution at position 2. For the meaning of the symbols see Table 2.*

The predicted contributions for F and W are high, probably because they have Z_1 values more negative than L. Since neither F nor W are present at position 2 in the training sample, this prediction cannot be contrasted with experimental data. Describing the peptides with the three Z scales, should change this situation.

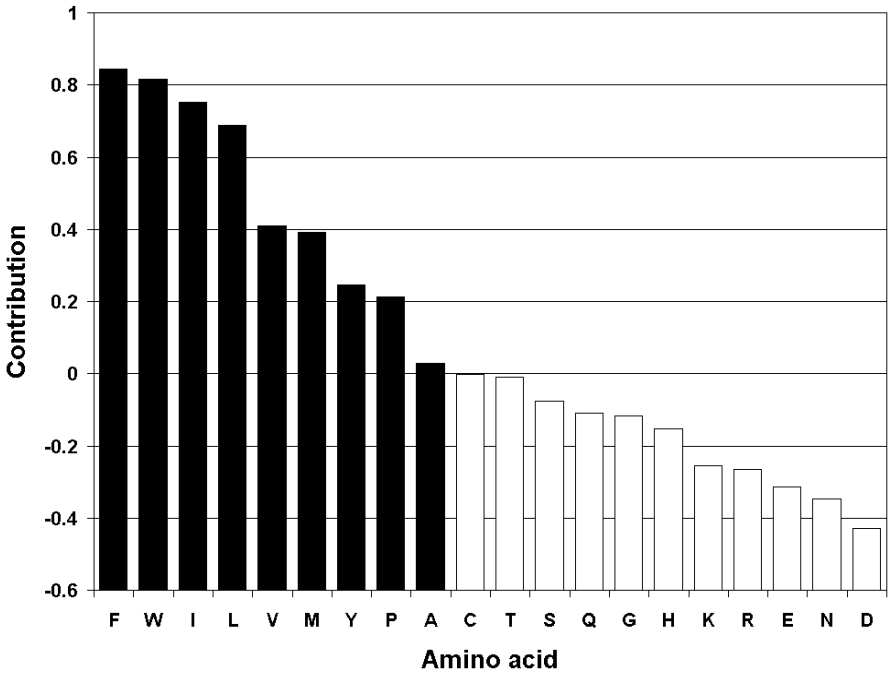


***Figure 2**. Effect of substitution at position 9. Filled bars, positive contributions; empty bars, negative contribution. For the meaning of the symbols see Table 2.*

At position 9 the effect seems to be the same, the amino acids with positive contribution are mainly hydrophobic, probably because almost all the peptides in the sample have hydrophobic residues in this position. As in position 2, L, I and V, the anchor residues (Parker *et al.*, 1992; Kubo *et al.*,1994) are predicted to have positive contribution; this is probably the best prediction of the network since they are present in 70 of the peptides, covering all the range of affinity. Again, F and W have a high predicted contribution although they are not present at this position in the sample, the situation can be explained as in position 2. Other amino acids not present in the sample, but with positive calculated contribution, are M, Y and P. They do not have a contribution as high as F and W but their Z_1 values are also less negative. T, which is tolerated at this position, is predicted to have a very small negative contribution, paralleled by the change in Z_1.

The situation at other positions is not clear, but it is known that they are not as restrictive of binding as 2 and 9 (Kubo *et al.*,1994). It has been mentioned that secondary anchor residues may affect binding and affinity, but the information about them is scarce (Parker *et al.*, 1992). In this situation the predictions of the network are more valuable. At positions 1, 3, 5 and 8, the network predicts better contribution for hydrophobic amino acids, while at positions 4, 6 and 7 the hydrophilic ones have better contributions. Since these positions are not restricted in the sample, the amino acid variation is large. In fact, there are 19 or 20 different amino acids at these positions, but number 8, and, therefore the network, has more information available. With this variability, the predictions are to be considered of value, but again the use of only one aspect of the information on amino acids, limits its application.

Up to this moment, the work has interesting results. We have shown that the principal component scales have enough information to describe the peptide sequence, and calculate the binding affinity, even when used individually. With enough peptides in our sample, to use the complete description, our results will probably improve.

The network predictions are affected by the partial description of the peptides, and the residue variability at each position. These factors limit the applicability of the results, but the calculated relationship is a demonstration that with this approach it is possible to propose solutions to the problem.

REFERENCES

Andrea T.A. & Kalayeh H. (1991). Applications of neural networks in quantitative structure-activity relationships of dihydrofolate reductase inhibitors. *J. Med. Chem.*, 34:2824-2836.

Gulukota K, Sidney J, Sette A, DeLisi C. (1997). Two complementary methods for predicting peptides binding major histocompatibility complex molecules. *J. Mol. Biol.*, 5:1258-1267.

Hagmann, M. (2000). Computers Aid Vaccine Design. *Science*, 290:80-82.

Hellberg S, Sjostrom M, Skagerberg B, Wold S. (1987). Peptide quantitative structure-activity relationships, a multivariate approach. *J. Med. Chem.*, 30:1126-1135.

Kast W.M., Brandt R.M., Sidney J., Drijfhout J.W., Kubo R.T., Grey H.M., Melief C.J., Sette A. (1994). Role of HLA-A motifs in identification of potential CTL epitopes in human papillomavirus type 16 E6 and E7 proteins. *J. Immunol*., 152:3904-3912.

Kast W.M., Brandt R.M., Sidney J., Drijfhout J.W., Kubo R.T., Grey H.M., Melief C.J., Sette A. (1994a). Role of HLA-A motifs in identification of potential CTL epitopes in human papillomavirus type 16 E6 and E7 proteins. *J. Immunol*., 152:3904-3912.

Kawakami Y., Eliyahu S., Jennings C., Sakaguchi K., Kang X., Southwood S., Robbins P.F., Sette A., Appella E., Rosenberg S.A. (1995). Recognition of multiple epitopes in the human melanoma antigen gp100 by tumor-infiltrating T lymphocytes associated with in vivo tumor regression. *J. Immunol*, 154:3961-3968.

Kubo, R.T., Sette A., Grey H.M., Appella E., Sakaguchi K., Zhu N., Arnott D., Sherman N., Shabanowitz J., Michel H., Bodnar W.M. Davis T.A. & Hunt, D.F. (1994). Definition of specific peptide motifs for four major HLA-Aalleles. *J. Immunol.,* 152:3913-3924.

Marchand M., Weynants P., Rankin E., Arienti F., Belli F., Parmiani G., Cascinelli N., Bourlond A., Vanwijck R., Humblet Y. (1995). Tumor regression responses in melanoma patients treated with a peptide encoded by gene MAGE-3. *Int. J. Cáncer*, 63: 883-885.

Parker K.C., Bednarek M.A., Hull L.K., Utz U., Cunningham B., Zweerink H.J., Biddison W.E., Coligan J.E. (1992). Sequence motifs important for peptide binding to the human MHC class I molecule, HLA-A2. *J. Immunol*., 149: 3580-3587.

Rammensee H.G., Friede T., Stevanovic S. (1995). MHC ligands and peptide motifs: 1st listing. *Immunogenetics*, 41, 178-228. recovered from: http://www.syfpeithi.de/bin/MHCServer.dll/Info.htm. On May 25, 2012.

Reche, P.A. & Reinherz, E.L. (2005). PEPVAC: a web server for multi-epitope vaccine development based on the prediction of supertypic MHC ligands. *Nucleic Acids Research*, 33: 138-142. England. recovered on June 13, 2010 from: http://nar.oxfordjournals.org/content/33/suppl_2/W138.full.pdf+html.

Rivoltini L., Kawakami Y., Sakaguchi K., Southwood S., Sette A., Robbins P.F., Marincola F.M., Salgaller M.L., Yannelli J.R., Appella E., Rosenberg S.A. (1995). Induction of tumor-reactive CTL from peripheral blood and tumor-infiltrating lymphocytes of melanoma patients by in vitro stimulation with an immunodominant peptide of the human melanoma antigen MART-1. *J. Immunol*., 154:2257-2265.

Rumelhart, D.E. y McClelland, J.L. (1986), Parallel Distributed Processing Exploration in the Microstructure of Cognition Vol 1: Foundations. MIT Press, Cambridge, USA.

Salazar-Onfray F., Nakazawa T., Chhajlani V., Petersson M., Karre K., Masucci G., Celis E., Sette A., Southwood S., Appella E., Kiessling R. (1997). Synthetic peptides derived from the melanocyte-stimulating hormone receptor MC1R can stimulate HLA-A2-restricted cytotoxic T lymphocytes that recognize naturally processed peptides on human melanoma cells. *Cáncer Res.*, 57:4348-4355.

Sette A. (2000). Tools of the Trade in Vaccine Design. *Science*, 290:2074-2075.

Sette A., Vitiello A., Reherman B., Fowler P., Nayersina R., Kast W.M., Melief C.J., Oseroff C., Yuan L., Ruppert J., Sidney, J., del Guercio M.F., Southwood S., Kubo R.T., Chesnut R.W., Grey H.M., Chisari F.V. (1994). The relationship between class I binding affinity and immunogenicity of potential cytotoxic T cell epitopes. *J. Immunol*., 153:5586-5592.

van der Bruggen P., Bastini J., Gajewski T., Coulie P.G., Boel P., De Smet C., Traversari C., Townsend A., Boon T. (1994). A peptide encoded by human gene MAGE-3 and presented by HLA-A2 induces cytolytic T lymphocytes that recognize tumor cells expressing MAGE-3. *Eur J Immunol.*, 24: 3038-3043.

Efecto anti-tumoral de dos triterpenos aislados de una planta medicinal

Sánchez-Monroy María. Beatriz[1], Zentella-Dehesa Alejandro[2], Nieto-Camacho Antonio[1], Jacobo-Herrera Nadia J.[2], Ramírez Apan María Teresa[1], Martínez-Vázquez Mariano[1]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Química. Circuito Exterior. Ciudad Universitaria. Coyoacán. México, D.F. CP 04510.

[2] Instituto Nacional de Ciencias Médicas y Nutrición Salvador Zubirán. Vasco de Quiroga 15. Sección XVI. México, D.F. CP 1400.

beatriz.sanchez@ciencias.unam.mx

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Los ácidos masticadienónico (**1**) y 3α-OH masticadienoico (**2**) son los principales metabolitos secundarios aislados de la corteza de *Amphipterygium adstringens. En* trabajos previos se han investigado las propiedades biológicas de estos ácidos. Inicialmente, se demostró la actividad anti-inflamatoria en dos modelos de inflamación aguda, carragenina y TPA (12-O-tetradecanoilphorbol-13-acetato) (Oviedo, 2004). Por otro lado, se demostró que estos compuestos inhiben la proliferación de las líneas celulares de cáncer humano (Oviedo, 2005). Respecto al mecanismo anti-tumoral recientemente se informó el efecto de **2** sobre las funciones bioenergéticas y la permeabilidad de la membrana mitocondrial (Dalla, 2012). Sin embargo, no se ha investigado su actividad anti-tumoral *in vivo*. En este trabajo se investigó el efecto de **1** y **2** sobre el crecimiento tumoral en un modelo murino. Los resultados de esta investigación demuestran que los ácidos **1** y **2** tienen un efecto anti-tumoral en xenotransplantes de carcinoma prostático.

Palabras clave: ácido masticadienónico, ácido 3α-OH masticadienoico, xenotransplantes.

ABSTRACT

The masticadienonic acid (**1**) and 3α-OH masticadienoic acid (**2**) are the main secondary metabolites of the barck from *Amphipterygium adstringens* (Navarrete, 2006). In previous works, were investigated the biological properties of these acids. First, was demonstrated their anti-inflamatory activity by TPA (12-O-tetradecanoylphorbol-13-acetate) and carrageenan inflammatory acute models. Also, has been demonstrated that **1** and **2** compounds inhibit the proliferation of the human cancer cell lines, HCT-15 (colon), MCF-7 (breast), U-251 (CNS), PC-3 (prostate), K-562 (leukaemia), (Oviedo, 2005). Respect to the anti-tumor mechanism recently was informed the effect of **2** on bioenergetics functions and permeability of mithocondrial membrane (Dalla, 2012). However, there are no studies about anti-tumor activity of **1** and **2** *in vivo*. In this work we investigated the effect of **1** and **2** on growth tumor in a murine model. The results of this research showed that acids **1** and **2** have anti-tumor effect in xenografts of prostatic carcinoma.

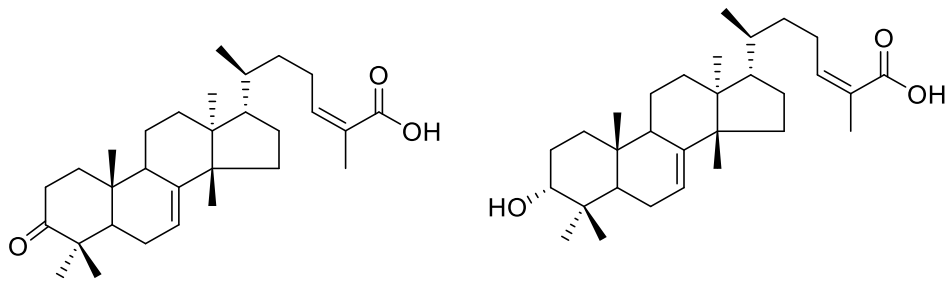
Key words: masticadienonic acid, 3α-OH masticadienoic acid, xenografts.

INTRODUCCIÓN

El cáncer de próstata (CaP) es la segunda causa de muerte por cáncer en hombres, con un estimado de 27, 540 muertes a nivel mundial, en 2015 (Siegel, 2015). En México CaP es la primera causa de muerte por cáncer en varones, un estudio hecho en sujetos de diferentes edades demuestra que la mayor incidencia de estos tumores es en pacientes mayores de 70 años (Gómez, 2009). El tratamiento estándar incluye cirugía, radiación, vigilancia activa y terapia anti-androgénica. Aunque, estos enfoques inicialmente son efectivos 25 al 40% de los pacientes progresan a una etapa avanzada. La mayoría de los pacientes en esta etapa recibe quimioterapia (50 a 70%) recibe quimioterapia, resultando en un aumento de la sobrevivencia, sin embargo, el tratamiento no es curativo (Heidenreich, 2008; Patel, 2013; Masters, 2015). Actualmente, surge la necesidad de investigar tratamientos más efectivos dirigidos a este grupo de pacientes.

En el área de cáncer, las plantas son fuentes importantes de compuestos anti-tumorales, en un periodo de tiempo desde 1981 a 2010 48.6% de los fármacos aprobados por la Food and Drug Administration (FDA) son productos naturales o derivados éstos (Newman, 2012). De los compuestos estudiados en la fase preclínica, se ha demostrado que algunos triterpenos inhiben la proliferación de líneas célulares de cáncer humano e *in vivo* inhiben el crecimiento de xenotransplantes en modelos murinos (Zhang, 2014; Yadav, 2012).

Los ácidos masticadienónico (**1**) y 3α-OH masticadienoico (**2**) son los principales triterpenos aislados de *Amphipterygium adstringens* Schiede Schlecht (Cuachalalate), un árbol con propiedades medicinales entre las que destacan como parte del tratamiento en cáncer gastrointestinal y úlceras gástricas (Olivera, 1999). Se han hecho diferentes investigaciones para dilucidar las propiedades anti-tumorales de los ácidos **1** y **2** en estudios *in vitro*. En base a estos antecedentes, en este trabajo se analizó el efecto anti-tumoral *in vivo* de **1** y **2** en xenotransplantes de carcinoma de próstata.



1 **2**

Figura 1. Estructuras de los ácidos masticadienónico (**1**) y 3α-OH masticadienoico (**2**).

METODOLOGÍA

Aislamiento de los ácidos masticadienónico y 3α-hidroxi masticadienoico.

El material vegetal (corteza de *A. adstringens)* se colectó en el estado de Morelos, en el mes de enero 2012. La corteza se cortó en pedazos pequeños, las cuales se colocaron en 5 matraces y se realizó la maceración con hexano de 3 a 4 veces con ciclos de 48 horas cada uno, a temperatura ambiente. La extracción con acetato de etilo se obtuvo en las mismas condiciones de temperatura, y se realizó después de secar el material vegetal una vez concluida la extracción con hexano. El disolvente se eliminó por destilación a presión reducida para obtener los extractos crudos. Los extractos de hexano (residuo aceitoso color miel) y acetato de etilo (residuo verde oscuro) se separaron por Cromatografía en Columna (CC) a presión reducida, utilizando gel de sílice 60 (mesh 230-400 ASTM) de Merck® en una columna de vidrio. El proceso de purificación se monitoreo por CCF en placas de gel de sílice con indicador de luz UV y como revelador una disolución de sulfato cérico. Se reunieron las muestras con comportamiento similar en CCF y se obtuvieron cinco fracciones principales (F1-F5). La fracción F2 se purificó por recristalización mediante la técnica de disolventes pares, el sólido se filtró a presión reducida y se lavó con una mezcla hexano-acetato de etilo (9:1) para obtener el compuesto **1** como un polvo blanco amorfo. Las fracciones de la F3 a F4 se purificaron igualmente por recristalización seguida de la filtración y el filtrado se lavó con una mezcla hexano-acetato de etilo (4:1), obteniendo el compuesto **2** como un sólido blanco amorfo. La pureza de los triterpenos fue determinada por análisis de Cromatografía de Líquidos de alta Resolución (HPLC) bajo las siguientes condiciones; una columna Zorbax Eclipse Plus C-18, fase móvil MeOH/Agua (4:1), el tiempo de corrida 15 minutos a un flujo de flujo 0.2 mL/min., la medición de UV fue a 240 nm.

Ensayo de xenotransplantes de células PC-3 en ratones desnudos (nu/nu).

El ensayo de xenotransplantes se desarrolló como lo describió (Estrada, *et al*., 2010) con algunas modificaciones. Se utilizaron 30 ratones machos de la cepa nu/nu, de 4 a 6 semanas de edad, cuyo peso fue de 20 a 25 g. Los animales se inocularon con 3 $x10^6$ células/100 µL de medio blanco, por vía subcutánea. Entre una y dos semanas después, cuando los tumores alcanzaron un volumen tumoral entre 40-100 mm^3, los ratones se aleatorizaron en cinco grupos con 6 ratones cada uno. Los grupos de tratamiento se organizaron de la siguiente forma: el control negativo fue administrado sólo con el vehículo. El control positivo, con el fármaco de referencia (*cis*-diaminodicloro platino II, 4 mg/kg), los dos grupos restantes con ácido masticadienónico (60 mg/kg) y 3α-OH masticadienoico (60 mg/kg). El esquema de tratamiento fue una sola dosis cada semana, por vía intraperitoneal. Se monitorearon los diámetros menores y mayores del tumor y el peso de los animales durante tres semanas. Al término del ensayo, los ratones se sacrificaron y se extrajeron los tumores los cuales se conservaron a -70°C en dos condiciones: una muestra en solución reguladora de lisis más inhibidor de proteasas y otra en trizol®. Adicionalmente, una muestra se conserva en formol al 10% en PBS (solución reguladora de fosfatos).

Análisis estadístico.

Los volúmenes tumorales y pesos corporales se reportan como el promedio ± EE (error estándar). Las comparaciones entre los grupos tratados y el control (sin tratamiento) se hizo mediante las siguientes pruebas estadísticas: Kolmogorov-Sminnov para determinar la distribución de los datos; como los datos mostraron una distribución normal se analizaron por un análisis de varianza de una vía (ANOVA), seguido de una prueba de comparación múltiple (Tukey) para determinar las diferencias estadísticas, los grupos se consideraron diferentes cuando los valores de $p < 0.05$. Los datos del peso corporal se analizaron mediante la prueba de Friedman y no se observaron diferencias desde el inicio del tratamiento respecto a los diferentes tiempos (semana 1, 2 y 3).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo de nuestro estudio fue investigar el efecto anti-tumoral de los ácidos **1** y **2** en xenotransplantes de células PC-3 (carcinoma prostático). Los resultados demuestran que los ácidos después de ser administrados en ratones nu/nu con tumores pre-establecidos inhiben el crecimiento tumoral (Tabla 1). En estas condiciones de trabajo, los compuestos mostraron un efecto similar al cisplatino (*cis*-diaminodicloro platino II, 4 mg/kg), el ácido masticadienónico (**1)** inhibió el 89% del crecimiento tumoral mientras que el cisplatino 90. El ácido 3α-OH masticadienoico (**2**) inhibió al 80% el crecimiento de los tumores.

El efecto anti-tumoral respecto al tiempo también mostró diferencias, el compuesto **1** tuvo un efecto independiente del tiempo, sin embargo resultó ser tan efectivo como el cisplatino. El compuesto **2** aumenta su efecto inhibitorio mientras transcurre el tiempo, es decir a la primera de tratamiento inhibe 56% mientras que a la tercera semana inhibió 80%. Las diferencias en el comportamiento farmacológico de los ácidos **1** y **2** probablemente están relacionadas con la diferencia funcional en el C3 **1** tiene una cetona mientras dos un grupo hidroxilo.

El peso corporal de los animales fue monitoreado y no se observaron cambios significativos durante el tiempo del estudio (Figura 2).

Tabla 1. *Actividad anti-tumoral de los compuestos **1** y **2***

Tratamiento	**VT (mm^3) Semana 1**	**VT (mm^3) Semana 2**	**VT (mm^3) Semana 3**
Vehículo	276.70 ± 61.65	1014.40 ± 217.30	2995.52 ± 440.60
Cisplatino (4 mg/kg)	82.23 ± 4.10 (70%)	146.50 ± 6.40 (86%)	307.50 ± 67.80 (90%)
1 (60 mg/kg)	45.81 ± 6.15 (88%)	161.92 ± 40.40 (84%)	336.73 ± 82.90 (89%)
2 (60 mg/kg)	121.12 ± 13.80 (56%)	378.10 ± 63.70 (63%)	610.60 ± 21.80 (80%)

Nota: todos los tratamientos iniciaron con un volumen tumoral entre 40 a 100 mm^3

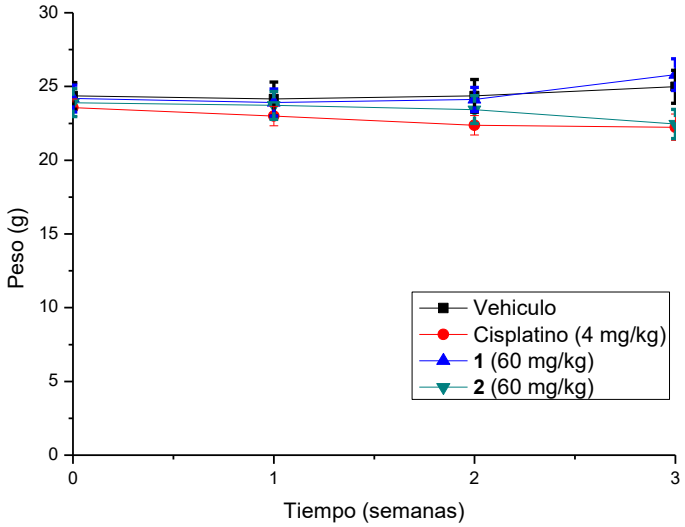


Figura 2. Peso de los ratones durante el tiempo de tratamiento. Los resultados se muestran como el promedio del peso corporal ± EE.

CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación demuestran que el compuesto **1** es tan buen inhibidor del crecimiento tumoral como el cisplatino y **2** resultó ser menos efectivo que el cisplatino a las dosis probadas. Sin embargo, los dos compuestos son mejor tolerados que el cisplatino; ya que no se observaron efectos tóxicos después de realizar la administración sub-crónica en ratones nu/nu.

REFERENCIAS

Aydee C. Estrada, *et al*. (2010). Tirucallic Acids Are Novel Pleckstrin Homology Domain-Dependent Akt Inhibitors Inducing Apoptosis in Prostate Cancer Cells, *Mol Pharmacol.* 77: 378–387.

Dalla Via L. *et al*. (2012). 3α-Hydroxymasticadienonic Acid As an Antiproliferative Agent That Impairs Mitochondrial Functions. *J. Nat. Prod.* 75: 557–562.

Heidenreich Axel, *et al*. (2008). EAU Guidelines on Prostate Cancer. *European Urology.* 53: 68-80.

L. Siegel Rebecca, *et al*. (2015). Cancer Statistics, 2015. *CA Cancer J Clin*. 65: 5-29.

Masters Gregory A., et al. (2015). Clinical Cancer Advances 2015: Annual Report on Progress Against Cancer From the American Society of Clinical Oncology. *J. Clin. Oncol.* 33: 1-24.

Newman DJ and Cragg GM. (2012). Natural products as sources of new drugs over the 30 years from 1981 to 2010, J Nat Prod., 75: 311-35.

Olivera Ortega A. G., et al. (1999). Phytochemical study of cuachalalate (Amphiptherygium adstringens, Schiede ex Schlecht). *J. of Ethnopharm.* 68: 109–113.

Oviedo-Chávez I. *et al*. (2004). Principles of the bark of *Amphipterygium adstringens* (Julianaceae) with anti-inflammatory activity. *Phytomedicine*, 11: 436-445

Oviedo-Chávez I. *et al*. (2005). Cytotoxic activity and effect on nitric oxide production of tirucallane-type triterpenes. *J. Pharmacy and Pharmacology.* 57: 1087-1091.

Patel, Jyoti D., *et al*. (2013). Clinical Cancer Advances 2013: Annual Report on Progress Against Cancer From the American Society of Clinical Oncology. *J. Clin. Oncol.* 31: 1-33.

Yadav Vivek R. *et al*. (2012). Boswellic acid inhibits growth and metastasis of human colorectal cancer in orthotopic mouse model by downregulating inflammatory, proliferative, invasive and angiogenic biomarkers. *Int. J. Cancer*, 130: 2176–2184.

Zhang Weisan and Men X. (2014). Review on anti-tumor effect of triterpene acid compounds. *J. of Cancer Res. and Therap.* 10: C14-C19.

QUÍMICA DE PRODUCTOS NATURALES

Actividad antioxidante de B -caroteno en un modelo de estrés oxidativo inducido por insecticida organofosforado en *Cyprinus carpio*

Serrano Rosas Iván, Molina-González María Graciela

Universidad Nacional Autónoma de México. FES-Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Colonia Los Reyes Iztacala, Estado de México, CP 54090.

cch01@gmail.com

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Las especies acuáticas son incapaces de sintetizar carotenoides de *novo*, éstos deben suministrarse en la dieta o estar presentes en los alimentos naturales del sistema de cultivo. Pocos trabajos documentan el efecto antioxidante de β-caroteno en peces determinado a través de la actividad de fosfatasas. El propósito del presente trabajo fue demostrar el efecto antioxidante de β-caroteno en *Cyprinus carpio* expuesto a glifosato. Después de 6 semanas en presencia de glifosato 1mg/L o glifosato más β-Caroteno 1mg/L, se determinó la actividad de las fosfatasas ácida y alcalina en el hígado de los peces. La actividad de las dos enzimas aumentaron en los peces expuestos solo a glifosfato con respecto a los que consumieron β-caroteno, 45.27 UI y 22.77 UI para fosfatasa ácida y fosfatasa alcalina 2.14 y 1.72 UI. Se concluye que el β-caroteno ejerció un efecto antioxidante en los peces con un estrés oxidativo causado por el glifosato.

Palabras clave: estrés oxidativo, antioxidante, insecticida organofosforado, fosfatasas, β-caroteno.

ABSTRACT

Aquatic species are unable to synthesize *novo* carotenoids. These must be supplied in the diet or be present in the culture system's natural foods. Very few studies show the antioxidant effect from B-carotene in fish, determined through the phosphatases activity. The purpose of this research was to demonstrate the effect of β -carotene in *Cyprinus carpio* exposed to glyphosate. After six weeks in the presence of glyphosate (1mg/L) or glyphosate plus B-carotene (1mg/L), it was determined the activity of phosphatase, both acid and alkaline, in the liver of the fish. The activity of the two enzymes was increased within the fish exposed only to glyphosate with respect to those who consumed β -carotene (45.27 and 22.77 UI) for acid phosphatase and alkaline phosphatase (2.14 and 1.72 UI). It was concluded that β -carotene had an antioxidant effect in fish with an oxidative stress, caused by the glyphosate.

Key Words: oxidative stress, antioxidant, organophosphate insecticide, phosphatases, β - carotene.

INTRODUCCIÓN

Los insecticidas organofosforados son empleados con regularidad en la agricultura, el hogar y recientemente, en la acuicultura. A pesar de ser excelentes químicos, causan efectos adversos en organismos no involucrados, especialmente en los peces (Ochoa y González, 2008; Rondón-Barragán *et al*., 2010). Los peces han sido utilizados como biomarcadores de agentes contaminantes; emplear insecticidas en cuerpos de agua ocasionan la interacción de agentes químicos con especies acuáticas residentes, dando lugar a alteraciones en su organismo (Amaral *et al.*, 2006).

Un insecticida organofosforado en dosis altas induce estrés oxidativo como resultado de un proceso cíclico de óxido-reducción que al ser biotransformado, sufre la reducción por un electrón donado por el NADPH, transformándose luego, en un intermediario o especie reactiva que puede ser un radical libre. Las especies reactivas de oxígeno son neutralizadas por el sistema de defensa antioxidante, como las enzimas antioxidantes específicas capaces de ceder electrones neutralizando los radicales libres (Álvarez-Muñoz *et al*., 2006; Peña, 2012). En una marcada producción de especies reactivas de oxígeno, el mecanismo de defensa resulta insuficiente, lo cual conlleva a lesiones importantes. Dentro de las principales lesiones asociadas a los radicales libres se encuentran la oxidación de las membranas lipídicas (peroxidación lipídica), oxidación a proteínas y ácidos nucleicos (Corredor y Landines, 2009; Savari *et al.*, 2010).

Archana *et al.* (2011), mostraron una relación directamente proporcional entre la concentración de Diazon y la peroxidación lipídica en *Poecilia reticulata*. Estudios en vertebrados sometidos a estrés oxidativo revelaron un aumento considerable en la actividad de enzimas lisosomales presentes en bazo, hígado y branquias. Enzimas como la fosfatasa ácida y alcalina mostraron un aumento de 2-5 veces superior a lo normal, evidenciando un daño en tejidos (Alarcón-corredor *et al*., 2011). También se desmostró que los organofosforados causaron estrés oxidativo al inhibir la actividad de enzimas antioxidantes, lesiones en branquias y músculos blancos en *Brycon cephalus* (Amaral *et al*., 2006).

En la actualidad, los estudios científicos se enfocan en la exploración de antioxidantes naturales con la finalidad de ser utilizados en la industria alimenticia, cosmética, y en la atención de la salud para la prevención o cura de diversas enfermedades. Los antioxidantes naturales hallados especialmente en plantas son vitamina E, A, C y otros metabolitos como resveratol, flavonoides, taninos, Se, Cu y Zn (García *et al*., 2001). La búsqueda de nuevos antioxidantes naturales ha llevado al descubrimiento de que ciertos antioxidantes, como β-Caroteno que se encuentran en especies vegetales incrementarían el valor económico de tales plantas y podría convertirlas en alternativas más viables que las actuales para obtener los compuestos.

Se sabe que los insecticidas a base de compuestos organofosforados son perjudiciales para organismos vertebrados, debido a que inhiben las enzimas antioxidantes, lo que permite la acumulación de intermediarios o radicales libres. El β-Caroteno forma parte de los antioxidantes no enzimáticos y es una de las líneas de defensa del organismo ante los radicales libres. Dicho compuesto no es sintetizado por los peces (Ochoa y González, 2008) y como consecuencia su presencia está condicionada a la dieta. El consumo de este compuesto ayudará a reducir la cantidad de radicales libres desapareados, al ceder electrones a estos radicales se logrará su estabilidad reduciendo así el posible daño celular al organismo.

El objetivo del presente trabajo fue analizar el efecto antioxidante del β-Caroteno en un organismo acuático como *Cyprinus carpio* inducido a un estrés oxidativo con un compuesto organofosforado (Glifosato). Se estimó el posible daño y estrés oxidativo que adquirió el organismo a través de la medición de enzimas lisosomales como las fosfatasas (alcalina y ácida).

METODOLOGÍA

Material biológico

Fueron empleados 36 individuos adultos de *Cyprinus carpio*, sin distinción de género, entre 5 y 6 cm de largo, obtenidos del mercado de Mixhuca, México D.F.

Previo a la experimentación, los peces se acondicionaron durante 14 días, manteniéndolos en peceras de vidrio con capacidad de 10 L, bajo condiciones controladas, bombeo de oxígeno continuo, periodos de luz y oscuridad 12/12, temperatura de 28 ± 2 °C y pH 6.7-7.2. Su alimentación consistió en hojuelas wardley aproximadamente 1.5 g cada 24 h.

Químicos

Para el compuesto organofosforado se utilizó el herbicida Glifosato (Glifotox, PYOSA, México) a una concentración de 1 mg/L.

Como compuesto antioxidante se utilizó β-Caroteno (SIGMA), la concentración requerida fue 1 mg/L.

Diseño experimental

Tras el periodo de aclimatación, los organismos fueron distribuidos de manera aleatoria en 9 peceras con 4 individuos respectivamente, las cuales consistían de un grupo testigo que, permaneció sin la adición de glifosato y β-Caroteno, un segundo grupo al que se le aplicó glifosato y un tercer grupo que además del glifosato se le adicionó β-Caroteno, cada grupo con tres repeticiones.

Para los grupos tratados con glifosato, se renovó el agua con la concentración de glifosato cada 24 h por 6 días continuos mientras que el β-caroteno se aplicó a partir del cuarto día con recambio de cada 24 h

Extracción de branquias e hígado

Tras un estado de letargo provocado a los organismos que consistió en un descenso de temperatura durante diez minutos, se realizó un corte desde el pedúnculo anal hasta el opérculo para obtener hígado y branquias.

Homogeneizado

Posterior al lavado del hígado con solución salina fisiológica, cada hígado fue triturado con 0.5 mL de amortiguador de fosfato de sodio a 0.2 M pH 7.9, la centrifugación de las muestras a 10 000 rpm durante 13 min permitió recuperar el sobrenadante, manteniéndose a una temperatura bajo cero, para evitar la desnaturalización de las fosfatasas.

Determinación de la fosfatasa ácida y alcalina

La fosfatasa alcalina y ácida se determinaron mediante el método de Walter y Schütt (1974), empleando una solución tamponada de p-nitrofenilfosfato (pH 10 ó 3.5, respectivamente). Las actividades de las enzimas se expresaron en Unidades Internacionales (UI) por mg de tejido fresco.

Análisis estadístico

Para determinar de la actividad enzimática de las fosfatasas los datos se analizaron con una prueba de Anova de un factor y una prueba de LSD.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Debido a que las branquias son estructuras encargadas de realizar el intercambio gaseoso, se les considera el órgano más delicado del cuerpo de los teleósteos, ello se debe a su localización externa y

su necesario e íntimo contacto con el agua. Por esta razón están expuestas a sufrir daños de cualquier agente irritante, disuelto o en suspensión en el agua, siendo los irritantes externos la causa más frecuente y significativa de sus cambios patológicos (González *et al.,* 2007).

Los hallazgos macroscópicos que se observaron en las branquias de *Cyprinus carpio* fueron; coloración amarilla en arcos branquiales, coágulos de sangre en la totalidad del órgano. También se notó una diferencia en su estructura, pues, la firmeza disminuyó considerablemente al ser evaluada por contacto (Figura 1, **I**).

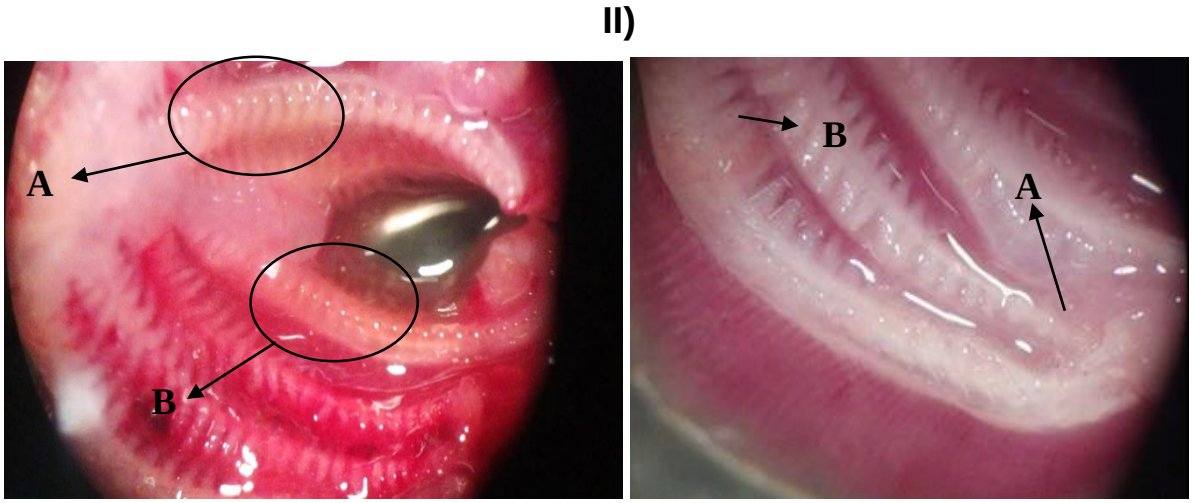


Figura 1. *Branquia de Cyprinus carpio expuesto a glifosato (I) y a glifosato con β-caroteno (II). A) Arco branquial, B) Branquiespina. Los círculos muestran el daño causado por la exposición al compuesto organofosforado. En la imagen II) Se observa las estructuras sin daño, debido a la protección del antioxidante.*

Se detectó una coloración roja en las branquias por el exceso de sangre además de poca firmeza. Estos cambios se atribuyen a la exposición del compuesto organofosforado, ya que la branquia es el principal órgano blanco por contaminantes (Biagini *et al.,* 2009) el tejido epitelial de los peces es un excelente parámetro para evaluar los efectos de variables ambientales, sustancias tóxicas y calidad del agua (Verján *et al*., 2001; Mazon *et al*., 2002; Wong & Wong, 2000).

Contrario a las características observadas en las branquias de los peces expuestos a glifosato sin el antioxidante, la evidencia mostró la protección de las branquias de los organismos en presencia de β-caroteno, representado por una composición definida en todas las estructuras. (Figura 1, **II**). También se identificó una coloración rosada en la parte de los filamentos branquiales y con respecto a los arcos branquiales, el color era blanquecino.

Actividad de fosfatasa ácida y alcalina en hígado de *Cyprinus carpio*

La actividad de las enzimas lisosomales en hígado se muestran en las figuras 2 y 3.

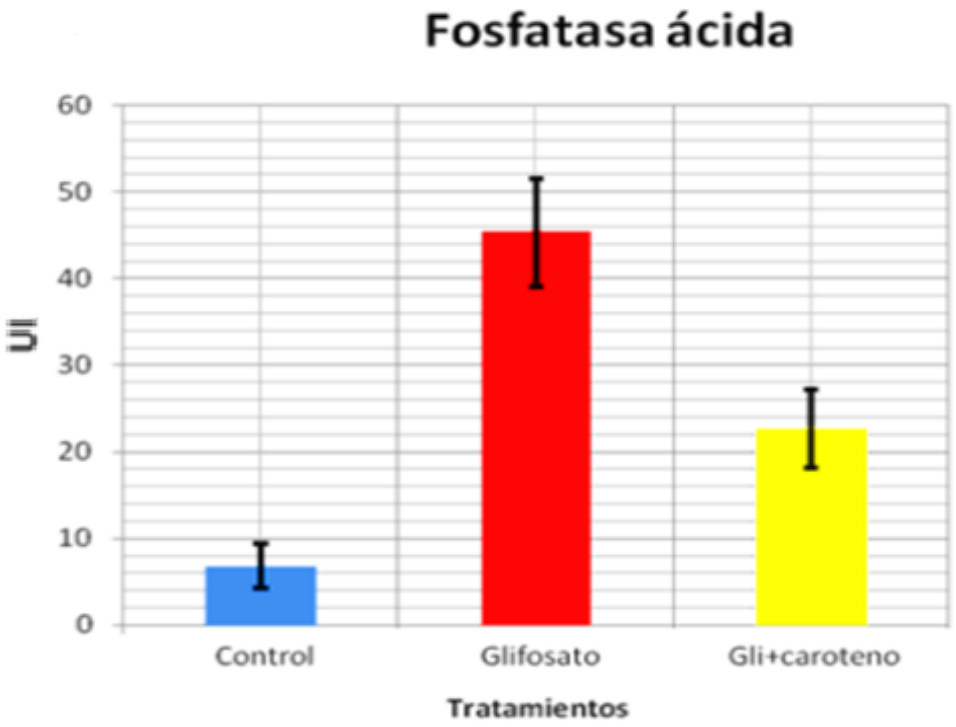


Figura 2. *Actividad de fosfatasa ácida en hígado de Cyprinus carpio expuesto a Glifosato, Glifosato+ β-Caroteno y un grupo control. Promedio de Fosfatasa ácida en los diferentes tratamientos: A) control 6.77 ± 2.54, B) Glifosato 45.27±6.2 y C) Glifosato+β-caroteno 22.60 ± 4.5.*

Se puede observar en la figura 2 la actividad de la fosfatasa ácida en el hígado de *Cyprinus carpio;* el cual fue expuesto a Glifosato, Glifosato+ β- Caroteno y como referencia un grupo control libre de ambos componentes. La actividad de fosfatasa ácida incrementó cuando los peces estuvieron solo en contacto con glifosato. Lo que se corroboro con el estadístico ANOVA (α=0.05) y posteriormente la prueba LSD (t=0.256).

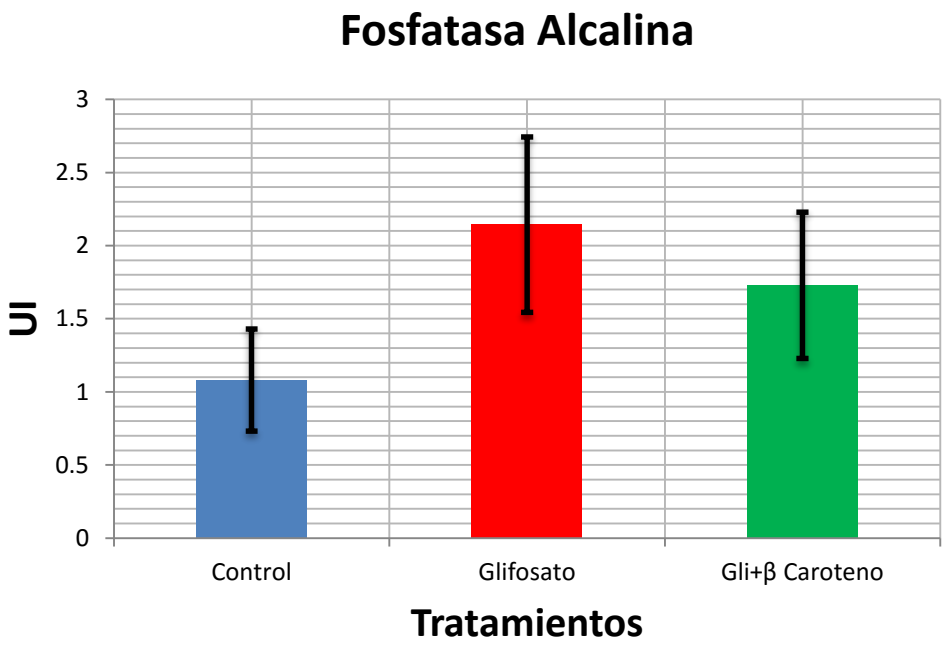


Figura 3. *Actividad de la enzima fosfatasa alcalina de hígado de Cyprinus carpio expuestos a glifosato, glifosato adicionando β-Caroteno y un grupo sin glifosato. (Promedio de actividad de 1.08 ± 0.39 para el control; 2.14±0.63 para glifosato y 1.72±0.5 para glifosato + β-Caroteno).*

Hubo una diferencia significativa con respecto a la actividad de la fosfatasa alcalina en el hígado de los peces en los tratamientos del glifosato con y sin β-Caroteno respecto al grupo no expuesto a glifosato. Los registros tomados se analizaron con un estadístico de prueba ANOVA (α=0.05) y una prueba LSD (t=0.31) posterior *(*Figura 3).

El aumento en la actividad de las fosfatasas en hígado de *Cyprinus carpio* al adicionar glifosato, concuerda con lo reportado por Álvarez *et al.* (2012) quienes evaluaron la toxicidad de fórmulas comerciales de glifosato en *Poecilia reticulata,* reportando que concentraciones de 25 µg/L de glifosato provocan alteraciones bioquímicas en *P. reticulata.*

En cuanto al tratamiento con glifosato y la adición posterior de β-Caroteno, se muestra una disminución en la actividad de fosfatasa ácida ya que el β-Caroteno cumple con su función antioxidante ayudando a controlar el estrés oxidativo. De acuerdo con el reporte Meyers (2000), sobre *Penaeus japonicus*, al someter esta especie de camarón a una dieta rica en astaxantina (antioxidante) redujeron los niveles de estrés oxidativo.

Los resultados mostraron que la actividad de las fosfatasas en hígado de *Cyprinus carpio* aumentó por la presencia del agente xenobiótico (glifosato), coincide con Savari *et al*. (2010), quienes estudiaron la alta actividad enzimática de fosfatasas (alcalina y ácida) como biomarcador provocada por contaminantes químicos en *Acanthopagrus latus* en estado silvestre, obtuvieron valores que oscilaban entre 14.4 y 46.5 UI que en comparación con los valores aquí reportados resultan ser mayores, esto tal vez debido a la diferencia entre el tamaño y peso del organismo (aprox. 217%).

El grupo de peces que no estuvieron en contacto con glifosato, la actividad enzimática fue menor a los expuestos al herbicida. La diferencia en la actividad de las fosfatasas entre los grupos tratados con

glifosato se explica por la presencia de β-Caroteno, ya que éste funcionó como agente protector impidiendo la proliferación de radicales libres, por consiguiente disminuyó la actividad de las fosfatasas.

CONCLUSIONES

La actividad de las fosfatasas aumentó 568.68% para fosfatasa acida y 98.14% para fosfatasa alcalina tras la exposición al glifosato.

En presencia del β-Caroteno la actividad de las fosfatasas disminuyó 334.86% para fosfatasa ácida y 38.88% para fosfatasa alcalina.

El aumento en la actividad de las fosfatasas se reflejó en el daño causado a las branquias.

AGRADECIMIENTOS

Nuestra gratitud al Mtro. En comunicación y cultura Erick B. Suaste Molina por la revisión del escrito.

REFERENCIAS

Alarcón-Corredor O.M., Villarroel J., Paredes D., Gimenez E. (2011). Alteraciones enximaticas esplénicas en ratas tratadas con dosis altas de vitamina A. *MedULA*, 20: 31-35.

Álvarez M., Gimenez I.T., Saitua H., Enriz R.D., Giannini F.A. (2012). Toxicidad en peces, por herbicidas formulados con glifosato. *Revista de toxicología*, 20: 19-22.

Álvarez-Muñoz D., Sáez M., Blasco J., Gómez-Parra A., González-Mazo E. 2006. Actividades enzimáticas de las fosfatasas ácida y alcalina en *Ruditapes philippinarum* como biomarcadores del estrés generado por tensioactivos aniónicos (C11-LAS) y no iónicos (NPEO2.8). *Ciencias Marinas*. 32(02B): 447-455.

Amaral M. D., Alves A. J., Tadeu R. F., Kalinin A. L. (2006). Oxidative stress biomarkers in the freshwater characid fish, *Brycon cephalus*, exposed to organophosphorus insecticide Folisuper 600 (methyl parathion). *Comp Biochem Physiol.,* 143: 141-149.

Archana A. S., Vimal M., Priyanka P. (2011). Effect of Diazinon on Acetylcholinesterase Activity and Lipid Peroxidation of *Poecilia reticulate*. *Research Journal of Environmental Toxicology,* 5: 152-16.

Biagini F. R., de Oliveira J. A., Fontanetti C. S. (2009). The use of histological, histochemical and ultramorphological techniques to detect gill alterations in *Oreochromis niloticus* reared in treated polluted waters. *Micron*, 40: 839-44.

Corredor S. A., Landines M. A. (2009). Efecto del ácido ascórbico sobre la respuesta de los peces ante condiciones de estrés. Revista Médica Veterinaria y de Zootecnia, 56: 53-66.

García B. L., García G. L. V., Rojo D. D., Sánchez G. E. 2001. Plantas con propiedades antioxidantes. *Revista Cubana de Investigación Biomédica.* 20: 231-235.

González J. F., Ochoa D. M., Figueredo D., González C. A. 2007. Efectos tóxicos del Roundup (glifosato) en tilapia roja (*Oreochromis sp.)*, yamú *(Brycon amazonucus)* y bocachico (*Prochilodus magdalenae*). *Revista Médica de Veterinaria y Zootecnia*. 54: 113-119.

Mazon, A. F., Cerqueira C. C. C., Fernandes M. N. (2002). Gill cellular changes induced by cooper exposure in the SouthAmerican tropical fishwater fish *Prochilodus scrofa*. *Environ. Res,* 88: 52-63.

Meyers P. (2000). Papel del Carotenoide Astaxantina en la Nutrición de Especies Acuáticas. Department of Food Science. Oceanography & Coastal Sciences, Louisiana State University, Baton Rouge, 473-491.

Ochoa D. M., González J. F. (2008). Estrés oxidativo en peces inducido por contaminantes ambientales. Revista Médica Veterinaria y de Zootecnia, 55: 115-126.

Peña L. S. (2012). Estudio y modulación del metabolismo del glutatión en la tolerancia al estrés oxidativo generado por plaguicidas en organismos acuáticos de interés comercial. Tesis doctoral, Universidad de Valencia, Instituto de Acuicultura de Torre de la Sal. 147 pp.

Rondón-Barragán I.S., Pardo-Hernandez D. Eslava-Mocha P.R. (2010). Efecto de los herbicidas sobre el sistema inmune: una aproximación en peces. *RCCV*, 4: 1-22.

Savari A., Hedayati A., Safahieh A., Movahedinia Abdolali. (2010). Determination of some enzymatic indices of yellowfin sea bream (*Acanthopagrus latus*) in Mahshahr creeks (North West of Persian gulf). *World journal of fish and marine sciences*, 2: 475-480.

Verján N., Iregui C. A., Rey A. L., Donado P. (2001). Sistematización y caracterización de las lesiones branquiales de la cachama blanca (*Piaractus brachypomus*) de cultivo clínicamente sana: algunas interacciones hospedador-pa-tógeno-ambiente. *AQUATIC: Revista Electrónica de Acuicultura. Tecnología e Investigación en Castellano*, 15: 1-25.

Walter K. Schutt C. (1974). Acid and alkaline phosphatases in serum Methods in Enzymatic Analysis. New York, USA Academic Press Vol. 2: pp. 856-60

Wong K. C., Wong M. H. (2000). Morphological and biochemical changes in the gills of tilapia (*Oreochromis mossambicus*) to ambient cadmium exposure. *Aquat. Toxicol,* 48: 517-27.

Efecto del extracto hidroalcohólico de *Dracocephalum moldavica L.* como antidepresivo probado en ratones Cd-1

Jiménez Zúñiga Marcos Ignacio[1], Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes[1], Bautista Ramírez María Esther[1], Ramírez Sotelo María Guadalupe[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología

[2]Departamento de Bioprocesos[1], Departamento de Bioingeniería.
Av. Acueducto de Guadalupe s/n, Gustavo A. Madero
Barrio La Laguna Ticomán, Ciudad de México, D.F. CP 07340.

mjimenez.zuniga@hotmail.com

Fecha de aceptación: 10 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

De acuerdo con la Organización Mundial de la Salud (2014), se reporta que 340 millones de personas sufren depresión en el mundo. La depresión es la alteración del estado de ánimo. De acuerdo con ello, los tratamientos para contrarrestar esta patología actualmente están basados en fármacos antidepresivos que presentan un gran número de efectos adversos. El presente trabajo describe el efecto del extracto de *Dracocephalum moldavica L* a una dosis de 80 mg/Kg, utilizando ratones machos de la cepa CD-1, como una alternativa en el tratamiento de la depresión*. De* la planta pulverizada, se realizó una extracción con 40 mL de hexano y metanol-agua (9:1) para el tamiz fitoquímico, encontrándose alcaloides, flavonoides, azúcares reductores, taninos, glicósidos cardíacos y cianogénicos, saponinas y esteroides. Para las pruebas de la actividad antidepresiva se obtuvo el extracto total con una solución hidroalcohólica (1:9). Los resultados de la Prueba de Nado Forzado del modelo experimental fueron: inmovilidad 52.4±19.26 [s/5min], nado 145.2±21.85 [s/5min] y escalamiento 102.4±17.84 [s/5 min], mientras que el grupo control presentó inmovilidad 178.8±31.35 [s/5min], nado 48±14.81 [s/5min] y escalamiento 73.2±25.70 [s/5min].

Palabras clave: depresión, metabolitos, extractos, nado forzado.

ABSTRACT

WHO (2014) it reported that 340 million people worldwide suffer depression. Depression is a mood disorder. Accordingly treatments to counteract this disease are currently based antidepressant drugs having a number of adverse effects. This paper describes the effect of extract Dracocephalum moldavica L. at a dose 80 mg/Kg, using male mice CD-1 strain, as an alternative in the treatment of depression. Of pulverized plant, the extraction was obtained with 40 mL of hexane and methanol-water (9:1), for phytochemical screening were found alkaloids, flavonoids, reducing sugars, tannins, cardiac glycosides and cyanogenic found saponins and steroids. For test of antidepressant activity was obtained the total extract with a hydroalcoholic solution (1:9). The results of the Forced Swimming test experimental model were: immobility 52.4±19.26 [s/5min], swimming 145.2±21.85 [s/5min] and climbing 102.4±17.84 [s/5min], while the control group showed immobility of 178.8±31.35 [s/5min], swimming 48±14.81 [s/5min] and climbing 73.2±25.70 [s/5min].

Key words: depression, metabolites, extracts, forced swimming.

INTRODUCCIÓN

La depresión es una respuesta a las variaciones habituales del estado de ánimo y de las respuestas emocionales a los problemas de la vida cotidiana. Puede convertirse en un problema de salud serio, especialmente cuando es de larga duración e intensidad moderada a grave, y puede causar gran sufrimiento y alterar las actividades laborales, escolares y familiares (OMS, 2014).

En México se estima que los trastornos neuropsiquiátricos ocupan el quinto lugar como enfermedad, que considera indicadores de muerte prematura y días vividos con discapacidad. De acuerdo con Frenk (1999), cuatro de las diez enfermedades más discapacitantes son neuropsiquiátricas: esquizofrenia, depresión, trastorno obsesivo-compulsivo y alcoholismo. Los tratamientos para este tipo de patología están basados en medicamentos del tipo alopático, pero recientemente se han incluido tratamientos que se basan en productos naturales o del tipo herbolario (Frenk, 1999).

La búsqueda de nuevos compuestos o principios activos se basa en el estudio de las plantas medicinales como alternativa de la medicina alopática; las plantas medicinales son aquellos vegetales que sintetizan principios activos que ejercen una acción farmacológica, benéfica o perjudicial, sobre el organismo vivo (Muñoz, 2002).

Los objetivos del presente trabajo fueron obtener metabolitos secundarios de Dracocephalum moldavica L., cuantificarlos y realizar la Prueba de Nado Forzado en ratones machos de la cepa CD-1 para demostrar su actividad antidepresiva.

METODOLOGÍA

La parte aérea (tallo, hoja y flor) de Dracocephalum moldavica L. (20 g) se sometió a secado en una estufa a una temperatura máxima de 40 °C durante 24 horas. La planta fue molida hasta obtener polvos finos. Los componentes activos fueron extraídos usando una mezcla hidroalcohólica (1:9), el extracto se sónico (Ultrasonic cleaner AS3120B) durante 15 minutos para obtener el 95% de los componentes activos. El extracto se filtró, mientras que a los sólidos se les sometió a una segunda extracción para obtener el 5% restante. Finalmente el líquido fue concentrado en un Rotavapor Buchi R-3 manual, a una temperatura de 50 °C y 150 rpm, para eliminar la mayor parte del etanol.

Para realizar el tamiz fitoquímico se pesaron 5 g de la planta pulverizada de *Dracocephalum moldavica L*. y se añadieron 40 mL de hexano y 40 mL de solución metanol-agua (9:1). La mezcla se sónico durante 15 minutos (Ultrasonic cleaner AS3120B), se filtró el líquido y se separó el extracto en dos fases una polar (metanol-agua) y otra no polar (hexano) (Valencia *et al*., 2010).

Al término del tamiz fitoquímico se procedió a la cuantificación de los metabolitos secundarios que presentaron positivos en las pruebas cualitativas y los ensayos de cuantificación se realizaron siguiendo las referencias de la tabla 1.

Tabla 1. *Cuantificación de metabolitos secundarios del extracto de Dracocephalum moldavica L.*

Referencia	Estándar de referencia	Cuantificación
Singleton y Rossi. 1965	Acido gálico	Fenoles
Makkar *et al*., 1993	Acido tánico	Taninos
Chang *et al*.,2002	Quercetina	Flavonoides
Walter *et al*., 1989	Colesterol	Esteroides
Fazel *et al.*, 2010	Cafeína	Alcaloides
Re *et al.*, 1999	Trolox	Antioxidante (método ABTS)
Brand-williams *et al*., 1995	Trolox	Antioxidante (método DPPH)

Experimentos *in vivo*

En 1977 Porsolt *et al*., desarrollan un modelo para el estudio de la depresión usando un cilindro de 40 cm x 18 cm (altura/longitud), donde se introduce al animal, sin posibilidades de escapar. Luego de un período de movimiento vigoroso, el animal se acomoda en una postura inmóvil, dejando la cabeza fuera del agua para respirar. Esta inmovilidad representa un estado de depresión y desesperación que puede ser revertida mediante un tratamiento con antidepresivos.

Cada animal permanecerá 15 minutos en el agua (temperatura 25±1 °C) y luego otros 15 minutos en un ambiente a 32±1 °C para secarse antes de volver a su jaula. La inmovilidad está definida como el periodo en el que el roedor solo hace los movimientos necesarios para mantener la cabeza sobre el nivel del agua y no hace intentos para escapar (Ej.: “swimming”, “paddling”, “climbing”, “diving”). Estos intentos de escape o conductas activas (específicamente el “climbing” y el “swimming”) fueron susceptibles a tratamientos con fármacos. Esto indicaría que las conductas activas de la Prueba de Nado Forzado son factibles de ser cuantificadas.

Se ocuparon ratones machos de la cepa CD-1 de entre 18-20 g de peso, los ratones fueron colocados individualmente en cilindros de vidrio modificando el método de Porsolt *et al*., 1977 donde el cilindro mide (altura: 40 cm, diámetro: 20 cm) que contienen 30 cm de agua a 25±1 °C. Todos los animales se ven obligados a nadar por un período de 15 minutos (pre-test), seguidas de una sesión de 5 minutos (test) a las 24 horas después (Murakami *et al.,* 2009). Sobre esta base, 3 grupos independientes de ratones (n=5) se utilizaron en este experimento. De acuerdo con Martínez *et al.,* (2012) usando concentraciones de entre 10 y 100 mg/Kg puede haber una reducción en la inmovilidad en la Prueba del Nado Forzado por lo que en el presente trabajo se decidió trabajo con: un grupo con el extracto con 80 mg/Kg 24, 6 y 1 hora antes de la prueba, otro grupo fue administrado con 15 mg/Kg del fármaco imipramina 24, 6 y 1 hora antes de la prueba, mientras que un grupo independiente sin administración se utilizó como control.

Después de las sesiones de natación, los ratones fueron retirados del cilindro, se secaron cuidadosamente, se colocaron en jaulas a una temperatura de entre 30-35 °C durante 20 min y luego fueron devueltos a sus jaulas. Todas las sesiones de prueba fueron grabados en vídeo y el tiempo de inmovilidad acumulada se registró (Porsolt *et al.*, 1977a; Xu *et al*., 2005; Schürmann da Silva *et al.*, 2006).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2, se muestra el resultado del tamiz fitoquímico donde se observan los metabolitos secundarios presentes, la reacción que se ocupó y las pruebas que presentaron positivas.

***Tabla 2**. Resultados del tamiz fitoquímico Dracocephalum moldavica L..*

Metabolito	Reacción	*Dracocephalum moldavica L.*
Alcaloides	Dragendorff	+-
	Wagner	-
	Mayer	-
Flavonoides	Shinoda	+ Auronas y Chalconas
	Hidróxido de sodio al 10%	+ Xantonas y Flavonas
Cumarinas	Erlich	-
	Hidróxido de amonio	-
Sesquiterpenlactonas	Hidroxamato férrico	-
Azúcares Reductores	Fehling	+-

	Benedict	-
Taninos	Cloruro férrico	+ Catecol
Glicósidos cardíacos	De Legal	+
	De Baljet	-
Glicósidos cianogénicos	Grignard	+-
Quinonas	Ácido sulfúrico	-
Saponinas	Lieberman-Bouchard	+ Triterpenoides
	Rosenthaler	+ Triterpenoides
Esteroides	Lieberman-Bouchard	+ Esteroides

NOTA: + presencia, +- poca presencia, - negativo.

Del tamiz fitoquímico del extracto de *Dracocephalum moldavica L.*, las pruebas positivas obtenidas fueron: esteroides, azúcares reductores, taninos, glicósidos cardíacos y cianogénicos, saponinas, alcaloides y flavonoides, éstos dos últimos metabolitos secundarios son los de interés farmacológico en especial para enfermedades relacionadas con el Sistema Nervioso Central (SNC) como lo menciona Estrada-Reyes *et al.* (2012).

Los flavonoides interactúan de manera directa y/o indirecta con los sistemas esenciales de neurotransmisión cerebral, modulan la actividad de diversas enzimas en las cascadas de señalización de procesos tan importantes como el de la memoria y el aprendizaje, promoviendo un mejor funcionamiento neuronal, por lo que es importante entender cómo influyen en la función cerebral (Estrada-Reyes *et al.,* 2012).

Una vez obtenido el tamiz fitoquímico se cuantificó cada uno de los metabolitos secundarios presentes en el extracto de *Dracocephalum moldavica L.,* la cuantificación se observa en la tabla 3.

Tabla 3. *Cuantificación de metabolitos secundarios presentes en Dracocephalum moldavica L.*

Metabolito	Cuantificación
Fenoles	0.187±0.021 $C_{Fenoles}$ [mg eq. De ácido gálico /1g de muestra]
Taninos	13.603±0.029 $C_{Taninos}$ [mg eq. De ácido tánico/1g de muestra]
Flavonoides	36.961±0.065 $C_{Flavonoides}$ [µg eq. De quercetina /1g de muestra]
Esteroides	1.137±0.003 $C_{Esteroides}$ [mg eq. De colesterol /1g de muestra]
Alcaloides	1.109±0.030 $C_{Alcaloides}$ [mg eq. De cafeína/1g de muestra]
Antioxidantes (método ABTS)	98±0.093 % de inhibición
Antioxidantes (método DPPH)	88.687±0.048 % de inhibición

Con la cuantificación de metabolitos se probó el extracto de *Dracocephalum moldavica L.* actúa como antidepresivo, usando la Prueba de Nado Forzado de Porsolt *et al.*, 1977a.

Los resultados obtenidos para la evaluación de la inmovilidad se muestra en la figura 1, y en donde, los animales expuestos al extracto de *Dracocephalum moldavica L*. presentaron un tiempo de inmovilidad de 52.4±19.26 [s/5min], tiempo menor respecto al grupo control, con un tiempo de inmovilidad de 178.8±31.35 [s/5min]; por otra parte, el extracto presentó valores semejantes al fármaco control (imipramina) que fue de 24.75±10.46 [s/5min], indicando que entre mayor sea el tiempo de movimiento por parte de los ratones no hay depresión, sugiriendo con ello, que los extractos tienen actividad antidepresiva.

El hecho de que los antidepresivos disminuyan la duración de la inmovilidad en la Prueba del Nado Forzado de forma aparentemente especifica (Porsolt, 1981), propone a esta prueba como modelo para detectar actividad antidepresiva. Esta aplicación se basa en el supuesto de que cualquier sustancia o

tratamiento que actué como los antidepresivos reconocidos, esto es, que reduzca la duración de la inmovilidad es, al menos en potencia, un agente antidepresivo (Borsini et al., 1988).

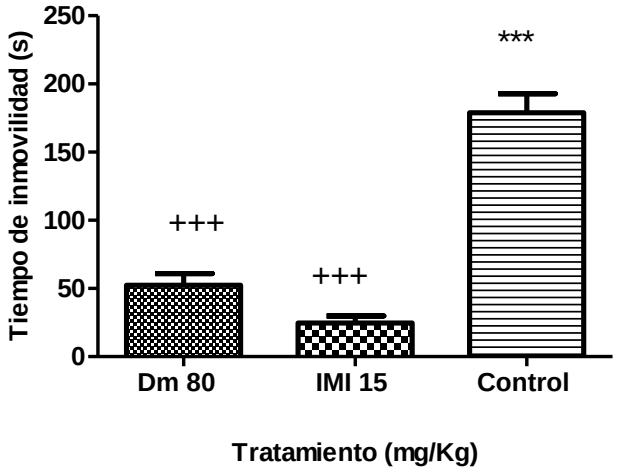


Figura 1. *Evaluación de la inmovilidad del extracto de Dracocephalum moldavica L. (Dm) 80 mg/Kg, imipramina (IMI) 15 mg/Kg y el grupo control, los valores indican la media ± DS de una n= 5 por duplicado en cada grupo con p <0.0001 * relación a IMI y + con el control, ANOVA de una vía DUNNETT.*

Los datos obtenidos en la evaluación del nado se observan en la figura 2 donde el extracto de *Dracocephalum moldavica L*. presentó un tiempo de natación de 145.2±21.85 [s/5min]; esta conducta se confirmó al realizar una segunda evaluación de la actividad antidepresiva de los extractos, ya que éstos tiene tiempos de nado mayores al control que fue de 48±14.81 [s/5min], el nado nos indica que los ratones no se encuentran depresivos; este resultado confirma la actividad ya que tiene similitud con el grupo de ratones a los que se les administró el fármaco (imipramina) cuyo tiempo de natación fue de 143.8±29.23 [s/5min], concluyendo que ambos presentaron tiempos de nado mayores al grupo control.

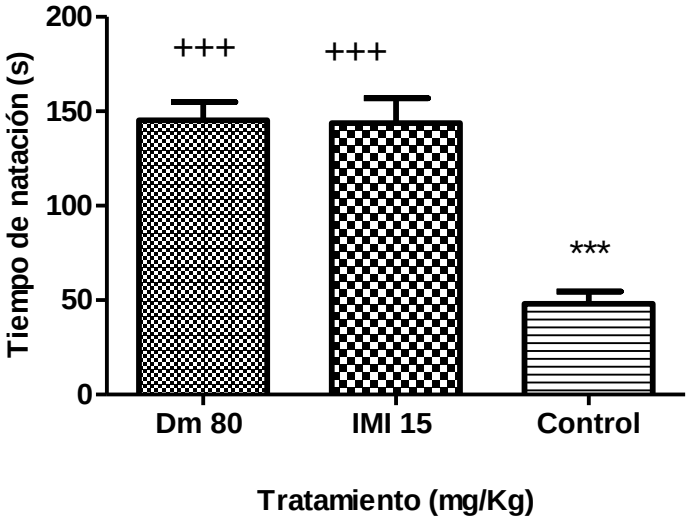


Figura 2. *Evaluación de la natación del extracto de Dracocephalum moldavica L. (Dm) 80 mg/Kg, imipramina (IMI) 15 mg/Kg y el grupo control, los valores indican la media ± DS de una n= 5 por duplicado en cada grupo con p <0.0001 * relación a IMI y + con el control, ANOVA de una vía DUNNETT.*

En cuanto a la evaluación del escalamiento (Fig. 3), el extracto presentó un tiempo de 102.4±17.84 [s/5min] respecto al grupo control que fue de 73.2±25.70 [s/5min]; esta evaluación nos indica por cuánto tiempo el ratón intenta escapar del cilindro donde se encuentra nadando. Ambos datos fueron comparados con el grupo del fármaco (imipramina) que presentó un tiempo de 117.8±22.46 [s/5min].

La conducta de escalamiento es más sensible a fármacos con acción selectiva sobre la transmisión catecolaminérgica, tales como los antidepresivos tricíclicos del tipo imipramina (Detke *et al.*, 1995; Cryan *et al.*, 2000).

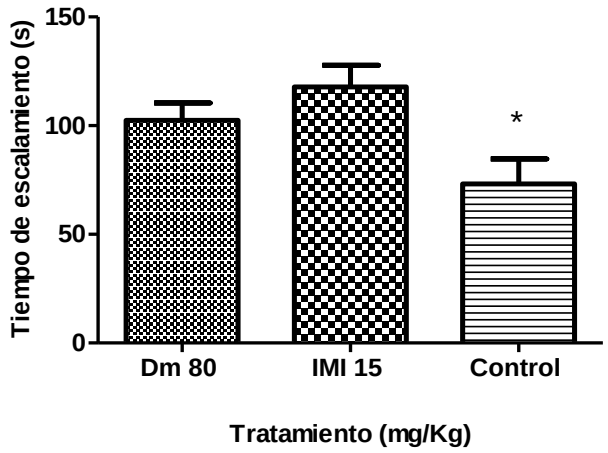


Figura 3. *Evaluación del escalamiento del extracto de Dracocephalum moldavica L. (Dm) 80 mg/Kg, imipramina (IMI) 15 mg/Kg y el grupo control, los valores indican la media ± DS de una n= 5 por duplicado en cada grupo con p <0.0238 * relación a IMI, ANOVA de una vía DUNNETT.*

CONCLUSIONES

El estudio fitoquímico de *Dracocephalum moldavica L.*, demostró que contiene esteroides, azúcares reductores, taninos, glicósidos cardíacos y cianogénicos, saponinas, alcaloides y flavonoides del tipo auronas, chalconas, xantonas y flavonas.

Al realizar la cuantificación se demostró la cantidad de metabolitos presentes en el extracto, siendo los flavonoides, alcaloides y los antioxidantes los que presentaron mayor porcentaje de metabolitos secundarios presentes, lo que nos indica que en alguno de estos metabolitos secundarios podría estar presente la actividad farmacológica.

El modelo de depresión (Prueba de Nado Forzado), permitió identificar efectos antidepresivos una vez administrado el extracto de *Dracocephalum moldavica L.,* la dosis del extracto disminuyó el tiempo de inmovilidad y simultáneamente aumentó la conducta de natación, sin verse afectada la conducta del escalamiento.

REFERENCIAS

Borsini F., & Meli A. (1988). Is the forced swimming test a suitable model for revealing antidepressant activity? *Psychopharmacology*, 94: 147-160.

Brand-Williams W., Cuvelier M. E., Berset C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28: 25-30.

Chang C. Yang M., Wen H., Chern J. (2002). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *Journal of Food and Drug Analysis*, 10: 178-182.

Cryan J. F., Lucky I. (2000). Antidepressant-like behavioral effects mediated by 5-hydroxytriptamine2c receptors. *J. Pharmacol. Exper.Ther.* 295: 1120-1126.

Detke M. J., Rickels M., Lucki I. (1995). Active behaviors in the rat forced swimming test differentially produced by serotonergic and noradrenergic antidepressants. *Psychopharmacology*, 121: 66-72.

Estrada-Reyes R., Ubaldo-Su\u00E1rez D., Araujo-Escalona, A. G. (2012). Los flavonoides y el sistema nervioso central. *Salud Mental,* 35: 375-384.

Fazel S., Hamidreza M., Rouhollah G., & Verdian-Rizi, M. (2010). Spectrophotometric determination of total alkaloids in some iranian medicinal plants. *Journal of Applied Horticulture*, 12: 69-70.

Frenk J., Lozano R., González M.A. (1999). Economía y salud: propuesta para el avance del sistema de salud en México. México DF: Fundación Mexicana para la Salud.

Makkar H. P. S., Blümmel M., Borowy N. K., Becker K. (1993). Gravimetric determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods. *Journal of the Science of Food and Agriculture,* 61: 161-165.

Martínez-Vázquez M., Estrada-Reyes R., Martínez-Laurrabaquio A., López-Rubalcava C., Heinze G. (2012). Neuropharmacological study of dracocephalum moldavica L. (lamiaceae) in mice: Sedative effect and chemical analysis of an aqueous extract. *Journal of Ethnopharmacology*, 141: 908-917.

Muñoz F. (2002). Plantas Medicinales y Aromáticas Estudio cultivo y Procesado. Madrid: Grupo Mundi-Prensa.

Murakami T., Yamane H., Tomonaga S., Furuse M. (2009). Forced swimming and imipramine modify plasma and brain amino acid concentrations in mice. *European Journal of Pharmacology* 602: 73–77.

OMS, O. M. (Octubre de 2014). Organización Mundial de la Salud OMS. Obtenido de La depresión.

Porsolt, R. D. (1981). Behavioral despair. En S. J. Enna, J. B. Malick y E. Richelson (Eds.). Antidepressants: Neurochemical, Behavioral and Clinical Perspectives. New York: Raven, pp. 121-139.

Porsolt R.D., Le Pichon M., Jalfre M. (1977ª). Depression: a new animal model sensitive to antidepressant treatments. *Nature* 266: 730–732.

Re R., Pellegrini N., Proteggente, A. Pannala A., Yang M., Rice-Evans C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 1231-1237.

Schürmann da Silva, A.F., de Andrade, J.P., Bevilaqua, L.R.M., de Souza, M.M., Izquierdo, I., Heriques, A.T., Zuanazzi, J.Â.S., (2006). Anxiolytic-, antidepressant- and anticonvulsant-like effects of the alkaloid montanine isolated from Hippeastrum vittatum. *Pharmacology, Biochemistry and Behavior* 85: 148–154.

Singleton V., Rossi J. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal Enology Viticulture* 16: 144-58.

Valencia del T. G., Garín A. M. E. (2010). Manual de Prácticas de Productos Naturales. México: UPIBI-IPN, p. 28-37

Walter F Galindo, Mauricio Rosales, Enrique Murgueitio y Jesús E Larrahondo. (1989). Sustancias antinutricionales en las hojas de guamo, nacedero y matarratón. Livestock Research for Rural Development.

Xu, Y., Ku, B.-S., Yao, H.-Y., Lin, Y.-H., Ma, X., Zhanf, Y.-H., Li, X.-J. (2005). The effects of curcumin on depressive-like behavior in mice. *European Journal of Pharmacology* 518: 40–46.

Estudio de *Agastache mexicana ssp. mexicana* usado en el tratamiento de la epilepsia

Hurtado Mariles Alejandro[1], Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes[1], Ramírez Sotelo María Guadalupe[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Departamento de Bioprocesos.

[2]Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Departamento de Bioingeniería. Av. Acueducto de Guadalupe s/n
Barrio La Laguna Ticomán, México, D.F. CP 07340.

alejandroj_hm@hotmail.com

Fecha de aceptación: 10 de julio de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Agastache mexicana ssp. mexicana ha sido usada por la medicina tradicional para el tratamiento del susto, tos y así como las relacionadas con el Sistema Nervioso Central (SNC) (Santillán *et. al*., 2008). En el presente trabajo se identificó los metabolitos secundarios presentes en la planta y su estudio con la actividad antiepiléptica. Se realizó la molienda de la planta y se extrajo 5 g con 40 mL de hexano y metanol-agua (9:1); para las pruebas de la actividad antiepiléptica se obtuvo el extracto total con una solución hidroalcohólica (1:9). En el tamiz fitoquímico dio positivo alcaloides, flavonoides, azúcares reductores, taninos, glicósidos cardíacos y cianogénicos, cumarinas, sesquiterpenlactonas, quinonas, saponinas y esteroides. Del experimento de estimación de epilepsia las dosis empleadas fueron 200, 300 y 400 mg/Kg mostrando los siguientes resultados en relación con el número de convulsiones: 9.3±2.08, 13±7 y 3.5±0.7 respectivamente y con el tiempo de supervivencia 436.33±259.65 [s], 204.5±102.53 [s] y 725.33±931.23 [s] respectivamente, indicando que la dosis optima es de 400 mg/Kg evaluando ambos parámetros.

Palabras clave: extracto, epilepsia, metabolitos, flavonoides.

ABSTRACT

Agastache mexicana ssp. mexicana has been used in traditional medicine for the treatment of shock, coughing and as those related to the Central Nervous System (CNS) (Santillán *et. al.,* 2008). In this paper identified the secondary metabolites present in the plant and their study of the antiepileptic activity. Plant powders were obtained and extracted 5 g with 40 mL of hexane and methanol-water (9:1) to test the antiepileptic activity the total extract with a water-alcohol solution (1:9). The phytochemical screening showed positive alkaloids, flavonoids, reducing sugars, tannins, cardiac glycosides and cyanogenic, coumarins, sesquiterpenlactones, quinones, saponins and steroids. Of the experiment estimation of epilepsy the doses used were 200, 300 and 400 mg/Kg gave the following results regarding the number of seizures 9.3±2.08, 13±7 and 3.5±0.7 respectively and the survival time 436.33±259.65 [s], 204.5±102.53 [s] and 725.33±931.23 [s] respectively, indicating that the optimal dose is 400 mg / kg evaluating both parameters.

Key words: extract, epilepsy, metabolites, flavonoids.

INTRODUCCIÓN

Desde tiempos pasados, han existido un sinfín de enfermedades que con el paso del tiempo han cambiado y en algunos casos dependiendo de la enfermedad surgen diferentes nombres según la región, país, estado, ciudad, continente en donde se origine la enfermedad. Tal es el caso de la convulsión o epilepsia (Feria, 2005).

La epilepsia responde al tratamiento en un 70% de los casos, pero alrededor de tres cuartas partes de los afectados residentes en países en desarrollo no reciben el tratamiento que necesitan (OMS, 2012). La epilepsia es un término que se designa a un grupo de trastornos crónicos del Sistema Nervioso Central (SNC) que se caracteriza por el surgimiento periódico e impredecible de convulsiones (Pérez de Alejo *et al.,* 1998). El término convulsión se define como un trastorno transitorio del comportamiento, causado por la actividad desordenada, sincrónica y rítmica de poblaciones enteras de neuronas cerebrales (Goodman y Gilman, 2000).

Para el tratamiento de esta enfermedad existen métodos como el tratamiento quirúrgico (Sola, 2014), también con Fármacos antiepilépticos (FAE) por vía oral; otros tratamientos alternativos son las plantas medicinales las cuales tienen alguna actividad farmacológica.

Los flavonoides tienen un efecto relacionado con el Sistema Nervioso Central (SNC), cuyo metabolito secundario fue aislado de *Agastache mexicana ssp. mexicana* (toronjil morado) obtenido de los extractos de aceites esenciales Estrada *et al.,* (2014).

Los objetivos del presente trabajo fueron: el estudio de los metabolitos secundarios, su cuantificación y la evaluación farmacológica de los extractos de *Agastache mexicana ssp. mexicana* con actividad antiepiléptica, así como identificar la dosis para el modelo *in vivo*.

METODOLOGÍA

Tamiz fitoquímico

La parte aérea (tallo, flor y hoja) de *Agastache mexicana ssp. mexicana* se secó en una estufa a una temperatura de 40 °C por 48 horas. Posteriormente la planta fue molida. De los polvos obtenidos se pesaron 5 g y se añadieron 40 mL de hexano y 40 mL de solución metanol-agua (9:1). La mezcla se sónico durante 15 minutos, se filtró, se separó el extracto en dos fases una polar (metanol-agua) y otra no polar (hexano) y posteriormente se realizó el tamiz fitoquímico (Valencia *et al*., 2010)

Al término del tamiz fitoquímico se procedió a cuantificar los metabolitos secundarios que fueron positivos, los ensayos de cuantificación se realizaron usando la bibliografía de la tabla 1.

Cuantificación

Tabla 1. *Correlación de la cuantificación de metabolitos secundarios.*

Cuantificación	Estándar de referencia	Referencia
Fenoles	Ácido gálico	Singleton y Rossi., 1965
Taninos	Ácido tánico	Makkar *et.al*., 1993
Flavonoides	Quercetina	Chang *et. al*.,2002
Esteroides	Colesterol	Walter *et. al*., 1989
Alcaloides	Cafeína	Fazel *et. al.,* 2010
Antioxidante (método ABTS)	Trolox	Re *et. al.,* 1999
Antioxidante (método DPPH)	Trolox	Brand-williams *et. al*., 1995

Experimento *in vivo*

De los polvos obtenidos se pesaron 20 g y se sometió a una extracción de los componentes activos; éstos fueron extraídos usando una mezcla hidroalcohólica (1:9), se sónico durante 15 minutos para obtener el 95% de los componentes activos. El extracto se filtró, mientras que a los sólidos se les sometió a una segunda extracción para obtener el 5% restante. Finalmente el extracto fue concentrado en un Rotavapor.

Los extractos fueron probados en modelos *in vivo* usando el siguiente modelo para la epilepsia:

Test de la crisis Pentetrazólica; la inyección del pentilentetrazol provoca convulsiones caracterizadas por crisis tónico-clónicas. Se utilizaron ratones machos de la cepa CD-1 (n=3), cada lote recibió una dosis de 200 mg/Kg, 300 mg/Kg y 400 mg/Kg del extracto de *Agastache mexicana ssp. mexicana*, así como un lote del fármaco control positivo 1mg/ Kg de diazepam y 90 mg/Kg del control negativo el pentilentetrazol (PTZ).

A cada lote formado se le administró por vía oral (VO) el extracto de *Agastache mexicana ssp. mexicana* usando como vehículo tween al 80%, y diazepam; una vez realizada la administración se esperó 1 hora, posteriormente se inyectó por vía intraperitoneal (IP) el pentilentetrazol (PTZ) el cual se preparó a una concentración de 90 mg/Kg, se diluyó en solución salina. Una vez inyectado el PTZ se comenzó a observar las convulsiones del ratón, basándose en una clasificación de la escala de Racine, la cual indicará el número de frecuencias o el nivel de la convulsión que tenga el ratón.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tamiz fitoquímico

Los resultados obtenidos del tamiz fitoquímico se pueden ver en la tabla 2, destacando el metabolito y la reacción utilizada para cada uno.

Tabla 2. *Resultados generales del Tamiz fitoquímico.*

Metabolito	Reacción	*Agastache mexicana ssp. mexicana*
Alcaloides	Dragendorff	+
	Wagner	-
	Mayer	-
Flavonoides	Shinoda	+ Auronas y Chalconas
	Hidróxido de sodio al 10%	+ Xantonas y Flavonas
Cumarinas	Erlich	+
	Con Hidróxido de amonio	-
Sesquiterpenlactonas	Con hidróxido férrico	+
Azúcares Reductores	Fehling	+
	Benedict	+
Taninos	Con cloruro férrico	++ Ácido gálico
Glicósiodos cardíacos	De Legal	+
	De Baljet	+
Glicósidos cianogénicos	Grignard	+
Quinonas	Con ácido sulfúrico	+
Saponinas	Lieberman-Bouchard	+ Triterpenoides
	Rosenthaler	+ Triterpenoides
Esteroides	Lieberman-Bouchard	+ Triterpenos

Nota: + presencia, - no hay presencia.

De acuerdo a la tabla 2 *Agastache mexicana ssp. mexicana* presentó los siguientes metabolitos: cumarinas, quinonas, sesquiterpenlactonas; azúcares reductores, taninos, glicósidos cardíacos y cianogénicos, saponinas de tipo triterpenoides, esteroides de tipo triterpenos, alcaloides y flavonoides de tipo auronas y chalconas, xantonas y flavonas; de estos dos últimos metabolitos, alcaloides y flavonoides son del interés por su efecto protector del Sistema Nervioso Central (Jäger y Saaby, 2011). Comprobando que este tipo de *Agastache* contiene dos metabolitos importantes para poder tratar la epilepsia.

Tras obtener el preliminar fitoquímico se cuantificó cada uno de los metabolitos presentes en *Agastache mexicana ssp. mexicana, obteniendo los señalados en la tabla 3:*

Cuantificación

Tabla 3. *Resultados generales de la cuantificación de metabolitos secundarios presentes en Agastache mexicana ssp. mexicana.*

Metabolito	Cuantificación
Fenoles	0.54±0.046 $C_{Fenoles}$ [mg eq. De ácido gálico /1g de muestra]
Taninos	21.665±0.009 $C_{Taninos}$ [mg eq. De ácido tánico/1g de muestra]
Flavonoides	70.168±0.745 $C_{Flavonoides}$ [µg eq. De quercetina /1g de muestra]
Esteroides	6.388±0.135 $C_{Esteroides}$ [mg eq. De colesterol /1g de muestra]
Alcaloides	0.129±0.009 $C_{Alcaloides}$ [mg eq. De cafeína/1g de muestra]
Antioxidantes (método ABTS)	99.395±0.013 % de inhibición
Antioxidantes (método DPPH)	87.679±0.017 % de inhibición

Se observa con base a la tabla 3 que *Agastache mexicana ssp. mexicana* contiene gran cantidad de flavonoides de 70.168±0.745 mismos que se ven relacionados con la actividad antioxidante que fue de 99.395±0.013 y 87.679±0.017 para el ABTS y DPPH respectivamente, por lo que podemos deducir que este metabolito está en mayo presencia que los demás cuantificables, esto nos da un indició de poder decir que *Agastache mexicana ssp. mexicana* contiene dicho metabolito en mayor cantidad por lo se pudiera considera protector de enfermedades del Sistema Nervios Central.

Experimento *in vivo*

Una vez obtenido el resultado del tamiz fitoquímico y la cuantificación de metabolitos se probaron los extractos de *Agastache mexicana ssp. mexicana* para comprobar la actividad farmacológica, donde se midió el número de convulsiones (figura 1) y el tiempo de supervivencia (figura 2).

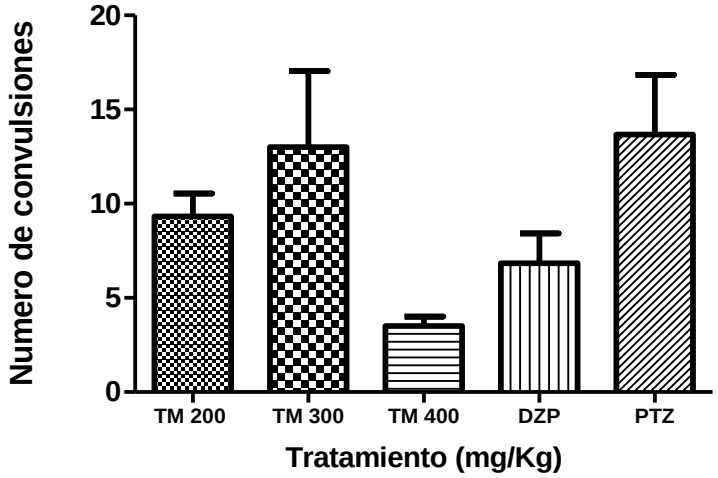


***Figura 1**. Número de convulsiones del extracto del toronjil morado (TM) a 200, 300 y 400 mg/Kg, diazepam (DZP) 1 mg/Kg y pentilentetrazol (PTZ) 90 mg/Kg los valores indican la media ± DS de una n= 3 por duplicado.*

En la figura 1 se puede observar que no hay una diferencia significativa esto se debe a la desviación estándar que es mayor a una concentración de 300 mg/Kg; sin embargo, a las dosis de 200 mg/Kg y 400 mg/Kg, se observó la disminución de las convulsiones provocadas por el pentilentetrazol que es un bloqueador selectivo del neurotransmisor ácido gamma- aminobutírico (GABA), de 9.33±2.08 y 3.5±0.70 número de convulsiones respectivamente en comparación con el fármaco (diazepam) que fue de 6.83±2.75; cabe destacar que aparentemente a una concentración de 300 mg/Kg no hubo la protección necesaria contra una deficiencia de GABA; provocando así cambios en el sistema nervioso central y por ende da origen a mayor número de convulsiones (Gomes Silva *et al.,* 2009), ya que este neurotransmisor es el implicado en la epilepsia (Duraisami Rasilingam *et al.,* 2009), sin embargo, está por confirmarse esta información debido a la desviación estándar obtenida. Con respecto al tiempo de sobrevivencia a cada una de las diferentes concentraciones se pueden observar los resultados en la figura 2.

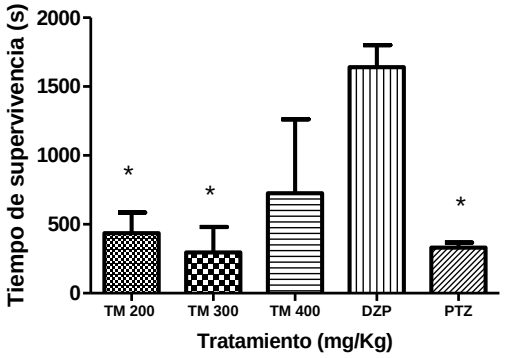


***Figura 2**. Tiempo de supervivencia en segundo del extracto del toronjil morado (TM) a 200, 300 y 400 mg/Kg, diazepam (DZP) 1 mg/Kg y pentilentetrazol (PTZ) 90 mg/Kg, los valores indican la media ± DS de una n= 3 por duplicado en cada grupo con p*<0.05 con relación al DZP.*

El tiempo de supervivencia para el diazepam fue de 1641.66±274.24 [s] y para las dosis 200 y 400 mg/Kg de *Agastache mexicana ssp. mexicana* de 436.33±259.65 [s] y 725.33±931.23 [s] respectivamente; mientras que para la dosis de 300 mg/Kg de *Agastache mexicana ssp. mexicana* es de 296.5 [s] siendo despreciada por su bajo tiempo de sobrevivencia.

Evaluando los parámetros de número de convulsiones y tiempo de supervivencia podemos deducir cual es la dosis adecuada que fue de 400 y poder encontrar un mayor efecto del extracto.

La prueba del pentilentetrazol (PTZ) es un modelo válido para las convulsiones mioclónicas generalizadas para los humanos (Duraisami Rasilingam *et al.,* 2009)

CONCLUSIONES

El extracto de *Agastache mexicana ssp. mexicana* mostró actividad antiepiléptica.

Se identificó la presencia de cinco metabolitos secundarios presentes en *Agastache mexicana ssp. mexicana*

Dentro de los metabolitos cuantificados los flavonoides, alcaloides, esteroides y antioxidantes podrían ser los responsables de la protección al Sistema Nervioso Central (SNC), ayudando a contrarrestar el número de convulsiones o aumentando el tiempo de supervivencia.

La mejor dosis fue de 400 mg/kg de *Agastache mexicana ssp. mexicana*, dado que el número de convulsiones fue de 3.5±0.70 y el tiempo de supervivencia de 725.33±931.23 [s] y cuya respuesta es aceptable en comparación con el diazepam el cual tuvo número de convulsiones de 6.83±2.75 y el tiempo de supervivencia de 1641±274.24 [s].

REFERENCIAS

Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, 28: 25-30.

Chang, C., Yang, M., Wen, H., & Chern, J. (2002). Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *Journal of Food and Drug Analysis,* 10:178-182.

Duraisami Rasilingam, Srinivasan Duraisamy & Ramaswamy Subramanian (2009). Anticonvulsant activity of bioflavonoid gossypin. *A Journal of the Bangladesh Pharmacological Society*, 4: 51-54

Estrada Reyes R.,López Rubalcava C., Ferreyra Cruz O., Dorantes Barrón A., Heinze G., Moreno Aguilar G. & Martínez Vázquez M. (11 de Abril de 2014). Centra lnervous system effects and chemical composition of two subspecies of Agastache mexicana; an ethnomedicine of Mexico. *Journal of Ethnopharmacology*, 153: 98-110

Fazel, S., Hamidreza, M., Rouhollah, G., & Verdian-Rizi, M. (2010). Spectrophotometric determination of total alkaloids in some iranian medicinal plants. *Journal of Applied Horticulture*, 12: 69-70.

Feria V. A., S. O. (2005). La epilepsia: cómo conocerla para tratarla mejor. Ciencia. *Revista de la Academia Mexicana de Ciencias*, 14-24.

Gomes Silva M. I., Gomes Silva M. A., De Aquino Neto M, R., Arcanjo Moura B., Lourenço de Sousa H., Homem de Lavor E. P., Freire de Vasconcelos P., Silveira Macêdo D., Pergentino de Sousa D, Mendes Vasconcelos S. M. & Florenço de Sousa F. C. (2009). Effects of isopulegol on pentylenetetrazol-induced convulsions in mice: Possible involvement of GABAergic system and antioxidant activity. *Fitoterapia*, 80: 506-513

Goodman, & Gilman. (2000). Las Bases Farmacológicas de la Terapéutica. México : McGraw-Hill.

Jäger, A. K., & Saaby, L. (2011). *Flavonoids and CNS Molecules*, 16: 1471-1485.

Makkar, H. P. S., Blümmel, M., Borowy, N. K., & Becker, K. (1993). Gravimetric determination of tannins and their correlations with chemical and protein precipitation methods. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 61:161-165.

OMS, O. M. (Octubre de 2012). Organización Mundial de la Salud OMS. Obtenido de La epilepsia: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs999/es/

Pérez de Alejo, J. L., Rodríguez Rodríguez, G., & Miranda Flores, R. (1998). Actividad Anticonvulsionante de las Fracciones Butanólica y äcetato de etilo de la (Indigofera suffuticosa mill (añil cimarrón). *Plant Med*, 3: 7-11.

Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M., & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, 26: 1231-1237.

Santillán Ramírez, M. A., López Villafranco, M. E., Aguilar Rodríguez, S., & Aguilar Contreras, A. (2008). Estudio etnobotánico, arquitectura foliar y anatomía vegetativa de Agastache mexicana ssp mexicana y A. mexicana ssp. xolocotziana. *Revista Méxicana de biodiverisdad*, 79: 513-524.

Singleton V., Rossi J. 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *American Journal Enology Viticulture* 16: 144-58.

Sola, D. G. (4 de Agosto de 2014). Unidad de Neurocirugía RGC. Recuperado el 26 de Febrero de 2015, de cirugía de la epilépsia: http://neurorgs.net/informacion-al-paciente/cirugia-estereotaxica-y-funcional/cirugia-de-la-epilepsia/

Valencia del T. G., Garín A. M. E. (2010). Manual de Prácticas de Productos Naturales. México: UPIBI-IPN, p. 28-37

Walter F Galindo, Mauricio Rosales, Enrique Murgueitio y Jesús E Larrahondo. (1989). Sustancias antinutricionales en las hojas de guamo, nacedero y matarratón. Livestock Research for Rural Development.

Efecto prebiótico de la fibra y quitina de *Acheta domesticus* sobre *Lactobacillus bulgaricus*

García-Pérez Alejandro Daniel, Muñoz-Morales Leslie Yareli, Olmos-García Ricardo Ernesto, Pardo-Ríos Sandra Guadalupe, Pérez-Lima Carlos Enrique, Molina-González María Graciela.

Laboratorio de METODOLOGÍA de Científica II, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Universidad Nacional Autónoma de México. Avenida de los Barrios Número 1, Colonia Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México, CP 54090.

leslie_muoz16@hotmail.com

Fecha de aceptación: 12 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Acheta domesticus forma parte de la dieta de diversos animales. Además del aporte proteínico, provee de fibra como la quitina, que al no ser digeridas facilitan la digestión. A las moléculas de los alimentos que no son digeribles se les denomina prebióticos, éstas mejoran la proliferación de bacterias ácido lácticas, y contribuyen a la salud del huésped. Se evaluó el efecto prebiótico de la fibra y quitina de Acheta domesticus sobre *Lactobacillus bulgaricus*. La bacteria se creció en caldo MRS suplementado con 43 y 175 mg de fibra y quitina (65 y 130 mg), respectivamente, obtenidos de *Acheta domesticus*, y quitosano (1 y 2 mg). Los cultivos se incubaron a 37ºC durante 10h. Las tres macromoléculas promovieron la proliferación bacteriana, incrementaron el contenido de ácido láctico y peróxido de hidrógeno, con una disminución en el pH. Los resultados mostraron que la quitina y fibra de A. domesticus tuvieron efecto prebiótico similar al del quitosano sobre *L. bulgaricus*.

Palabras Clave: *Acheta domesticus, Lactobacillus bulgaricus*, quitina, fibra cruda, probióticos, prebióticos.

ABSTRACT

Acheta domesticus is part of the diet of different animals. Besides protein intake, it provides them with fiber such as chitin, which eases digestion when they are not digested. We call probiotics to those food's molecules that aren't digestible; these ones improve the proliferation of lactic acid bacteria, contributing to the host health. We evaluated the probiotic effect of fiber and chitin of Acheta domesticus upon *Lactobacillus bulgaricus*. The bacteria grew within MRS broth supplemented with 43 and 175 mg of fiber and chitin (65 and 130 mg), respectively, obtained from *A. domesticus* and chitosan (1.25 and 2.5 mg). Broths were incubated to 37ºC during 10 hours. The three macromolecules promoted the bacterial proliferation; they increased the acid lactic content and hydrogen peroxide with a decrease in pH. The results showed that chitin and fiber of *A. domesticus* had a probiotic effect that was similar to that from the chitosan upon *L. bulgaricus*.

Key Words: *Achaeta domesticus, Lactobacillus bulgaricus*, chitin, crude fiber, probiotic, prebiotic.

INTRODUCCIÓN

Los prebióticos son ingredientes alimenticios no digeribles. Se caracterizan por ser moléculas de gran tamaño que no pueden ser digeridas por las enzimas digestivas del tracto gastrointestinal alto alcanzando el intestino grueso, donde son degradados por la microflora bacteriana, principalmente por *Bifidobacterias* y *Lactobacillus. De* esta forma, producen una biomasa bacteriana saludable, productos de fermentación con actividad bactericida y un pH óptimo, lo cual contribuye a la salud del hospedador (Batdor *et al*., 2007; Olagnero *et al*., 2007; Ortiz, 2010; Onumpai *et al*., 2011; De Gregorio *et al*., 2014).

Se han descrito diversos productos prebióticos que pueden dar un valor agregado a los alimentos, entre ellos, inulina, fructoligosacáridos, galactosacáridos, lactulosa y lactilol. Los prebióticos más estudiados de origen vegetal son la inulina y la oligofructosa, clasificadas como fibra dietética (Sastre, 2003; Costabile *et al*., 2015; Bindels *et al*., 2015). Recientemente ha cobrado importancia el estudio del efecto prebiótico de oligosacáridos obtenidos del quitosano (Fernández *et al*., 2012; Geurts *et al*., 2014; Patti *et al*., 2015). El quitosano y quitina son polisacáridos que forman parte del exoesqueleto de crustáceos e insectos y de la membrana celular de ciertos hongos, su función biológica principal es estructural.

El quitosano, nombre dado a la quitina desacetilada, es biodegradable y no tóxico (Bautista *et al*., 2005; Escudero *et al*., 2006). A a quitina que no es digerible se le considera fibra cruda. Debido a las características de ambas moléculas, se convierten en posibles candidatos a presentar efecto prebiótico. Enzimas quitosanasas y quitinasas están presentes en diversas especies bacterianas, se ha observado que convierten el quitosano y la quitina en sustancias que promueven el crecimiento de *Bifidobacterias* y especies del genero *Lactobacillus*, además de inhibir bacterias patógenas Gram positivas y negativas (Batdor *et al*., 2007; Onumpai *et al*., 2011; Fernández *et al*., 2012; De Gregorio *et al*., 2014).

Las investigaciones sobre el uso de quitina y quitosano como prebióticos son controversiales. En algunos se menciona que promueven el crecimiento de bacterias ácido lácticas o bien, la protección de las mismas por encapsulamiento con quitosano y/o alginatos. Otros desestiman su función como prebiótico (Chavarri *et al*., 2010; Fernández *et al*., 2012; Halder *et al*., 2013; Shinha *et al*, 2014). Los estudios en cuanto a la quitina son aún más limitados. Dentro de los pocos reportes que se encuentran disponibles sobre fibra y quitosano de origen insectario en relación con la digestión, está el reportado por Prinz *et al*. (2003) quienes hicieron una pequeña incisión en la quitina del exoesqueleto de los insectos y larvas de *Acheta domesticus,* procedimiento que ayuda en la digestión cuando son utilizados como fuente de alimento, debido a que permite la entrada de líquidos digestivos y aumenta la velocidad de la digestión y captación de energía en los mamíferos insectívoros.

Sumado a lo anterior, el uso de insectos como alimento es una costumbre ancestral que hasta la fecha se mantiene de manera regional. El uso de *Acheta domesticus*, también conocido como grillos domésticos, es apreciado por su alto valor proteínico (66%), bajo contenido de quitina y 3.1% fibra, atributos para considerarlo como un posible prebiótico. Por lo que el objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto prebiótico de fibra y quitina de *Achaeta domesticus* sobre *Lactobacillus bulgaricus.*

METODOLOGÍA

Obtención de grillos y *Lactobacillus bulgaricus*

Se compraron grillos de la especie *Acheta domesticus* en la tienda de mascotas Viveros del Valle, Tlalnepantla, Edo de México. *Lactobacillus bulgaricus* fue donado por el Laboratorio de Bacteriología de la carrera de Biología.

Condiciones de crecimiento y mantenimiento de *Lactobacillus bulgaricus*

Se resembró *Lactobacillus bulgaricus* en medio Mann Rogosa y Sharpe(MRS) mediante la técnica de estría cruzada. La bacteria fue crecida a 37°C durante 24h y mantenida a 4°C hasta su uso. Cultivos de 24 h fueron utilizados para el ensayo experimental.

Obtención de quitina y fibra de *Acheta domesticus*

Los grillos fueron colocados en un frasco y se anestesiaron con cloroformo hasta causar la muerte. Posteriormente se secaron a 50°C por 24h. Los grillos se pulverizaron en un mortero de porcelana. Estos fueron desengrasados mediante el método soxhelt. La muestra desengrasada se pesó y proceso por separado para obtención de quitina y fibra.

Obtención de quitina

A partir de los grillos secos, molidos y desengrasados se obtuvo la quitina de acuerdo a la metodología descrita por Escobar en el 2013, consistió en tres etapas: desproteinización, desmineralización y purificación.

Fibra cruda

La obtención de la fibra de *Acheta domesticus* fue realizada bajo la metodología descrita por García-Vela en 2005, un proceso de ácido-álcali. La muestra se sumergió en H_2SO_4 al 1.25% hasta ebullición, por 30 min. Permaneció a temperatura ambiente y filtrada al vacío. La fibra se obtuvo con NaOH al 1.25% a 60 °C durante 30 min, después de filtración al vacío y de neutralizar el residuo con agua desionizada, la muestra fue llevada al horno a 60 °C por 30 min.

Preparación del inóculo de *Lactobacillus bulgaricus*

Una colonia de *L. bulgaricus* de un cultivo de 24 h se inoculó en 20 mL de caldo MRS por duplicado, y se mantuvo en baño con agitación constante durante 24 h. Este cultivo sirvió para inocular tubos con caldo MRS con los diferentes tratamientos.

Ensayo prebiótico de quitina y fibra de *Acheta domesticus*

Se utilizaron 18 tubos de ensaye cada uno conteniendo 20 mL de caldo MRS y se formaron siete grupos: 1) 43 mg de fibra, 2) 175 mg de fibra, 3) 65 mg 4) 130 mg de quitina de *A. domesticus* respectivamente, quitosano a 5) 1 mg 6) 2.5 mg, un último grupo 7) caldo MRS libre de prebiótico. Los tubos que contenían los tratamientos fueron inoculados al 10% v/v con cultivo de *Lactobacillus bulgaricus* previamente preparado. Todos los cultivos se incubaron a 37 °C durante 10 h con agitación continua. Se tomaron alícuotas de 10 mL en intervalos de 1, 2, 4 y 10 h para la evaluación de las variables.

a) Proliferación bacteriana

Se midió la proliferación de L. bulgaricus por medio de densidad óptica a 680 nm en un espectrofotómetro de luz visible Spectronic 20.

b) Fermentación de fibra cruda y quitina

Se evaluó el cambio de pH del medio de cultivo durante el experimento, (1, 2, 4 y 10h), con un potenciómetro digital Hanna Instrument.

c) Determinación de productos de la fermentación

Se determinó el contenido de ácido láctico y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por titulación con NaOH 1N utilizando fenolftaleína como indicador (NTC 4978 de 2001; Vinasco *et al. En* 2007).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Proliferación de *Lactobacillus bulgaricos* en presencia de fibra y quitina de *Acheta domesticus*

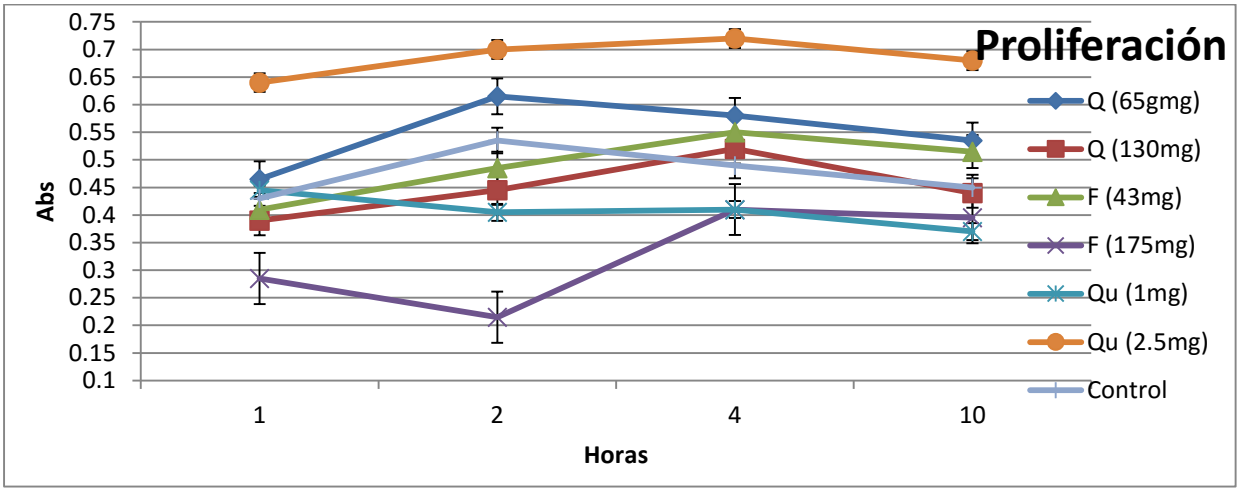


Figura 1. *Efecto de quitina (Q) y fibra (F) de Acheta domesticus, y quitosano (QU) adicionados al medio MRS en la proliferación de Lactobacillus bulgaricus a diferentes tiempos. Los resultados son la media de tres repeticiones P 0.05*

.

La actividad prebiótica se evaluó en *Lactobacillus bulgaricu*s, mediante diversos parámetros: proliferación bacteriana y sus productos (ácido láctico y peróxido de hidrógeno) y acidificación del medio. Se pudieron observar diferentes efectos de los parámetros estudiados (Figuras 1-4).

En general, el medio suplementado con quitina en la concentración de 65 mg promovió el mejor crecimiento bacteriano, seguido por quitosano (2.5 mg). La fibra con concentración de 175 mg, fue el tratamiento con la menor proliferación de la bacteria. No hubo diferencias significativas en cuanto a concentraciones en los distintos tratamientos pero sí entre las fuentes de hidratos de carbono (quitina y fibra), esto de acuerdo con una ANOVA de dos factores y una prueba de Tukey P (0.05) (Figura 1).

Para que un ingrediente o alimento pueda considerarse como prebiótico debe cumplir una serie de requisitos entre los que se encuentran; ser fermentado selectivamente por bacterias beneficiosas de la microbiota intestinal y tener la capacidad de inducir efectos fisiológicos benéficos para la salud. Los carbohidratos no digeribles son de dos tipos, los colónicos (fibra alimentaria) y prebióticos. Estos últimos estimulan el crecimiento selectivo de especies bacterias muy particulares, Bifidobacterias y Lactobacilos. Los resultados obtenidos de proliferación de *L. bulgaricus* en presencia de fibra y quitina del grillo, mostraron el comportamiento típico de crecimiento bacteriano en medio sintético (Figura 1); aumento durante las primeras horas alcanzando su punto máximo entre las 4 y 8 h de fermentación, comenzando su disminución a las 10h y finalmente la muerte (Niño y Torres, 2010).

La estimulación del crecimiento de la bacteria en presencia de quitosano (2.5 mg), quitina (75 mg) y fibra (43 mg) fue evidentemente superior que los cultivos que solo crecieron en el medio sintético MRS. Estos resultados no concuerdan con lo reportado por Fernández *et al*., (2012), quienes reportan que los quitoologosacáridos no favorecieron el crecimiento de *L. acidophilus,* ésta diferencia puede deberse a diversos aspectos, entre ellos, las altas concentraciones que utilizaron de quitosano (10, 100 y 100 mg/L) y su origen, la técnica de monitoreo del crecimiento y la especie de bacteria probiótica. El efecto prebiótico de quitosano y en específico de la quitina y fibra de A. domesticus, ha sido poco estudiada y

controversial, el presente trabajo hace una aportación importante sobre el efecto prebiótico de los dos hidratos de carbono probados sobre *L. bulgaricus.*

Cambios de pH durante la fermentación

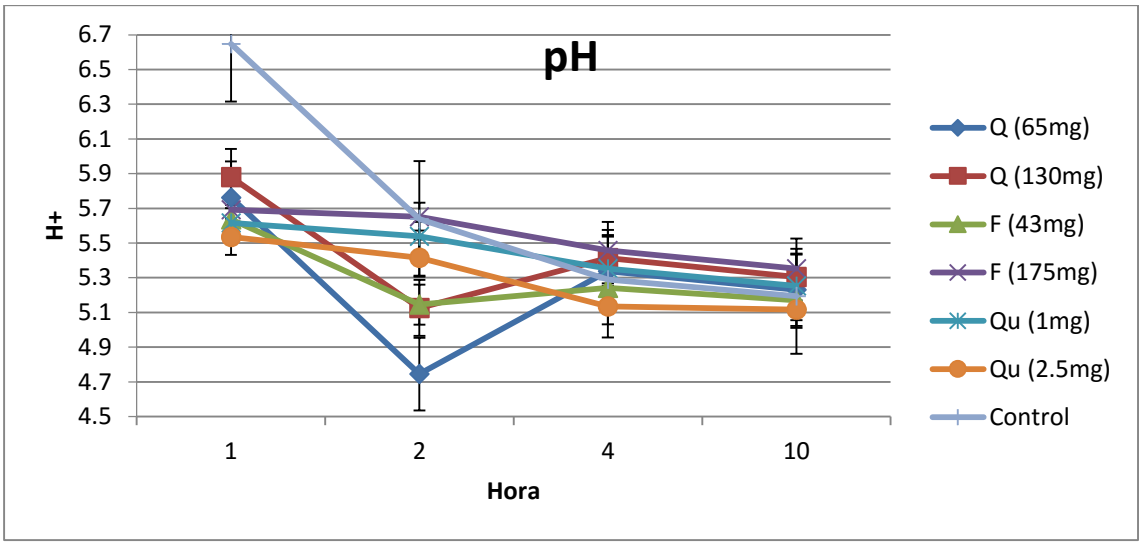


Figura 2. *Cambios de pH en el medio MRS suplementado con quitina (Q) y fibra (F) Acheta domesticus, quitosano (Qu) y testigo, durante la fermentación de Lactobacillus bulgaricus P (0.05).*

Con respecto al pH, en la Figura 2 puede observarse que el mayor descenso lo presentó el medio de cultivo que tenía como sustrato quitina (65 mg), seguido por el de fibra (43 mg). En el cultivo con fibra (175 mg) no se observaron cambios en el pH. De acuerdo a los estadísticos obtenidos P (0.05) no hubo diferencia significativa.

Los resultados obtenidos de los valores de pH muestran la acidificación del medio en el transcurso de la fermentación, como era lo esperado. Esto evidencia, la producción de ciertos compuestos ácidos, como pueden ser ácido láctico y ácido acético, lo que concuerda con los resultados obtenidos en la concentración de ácido láctico (Figura 2). Los valores de pH registrados en el cultivo de *L. bulgaricus*, estuvieron en promedio de 5 lo que coincide con lo descrito por Rondón-Huerta *et al*., en 2011, señalan que el rango óptimo de pH para el crecimiento de la bacteria debe ser de 5-6.

Por otra parte, cabe señalar que el no observarse diferencias en el pH de las fermentaciones en relación al crecimiento de *L. bulgaricus* desarrollada en caldo MRS suplementado con quitosano, quitina y fibra, respectivamente, explica el aumento en la proliferación bacteriana y se confirma el efecto prebiótico, pues a valores de pH 5, el crecimiento se inhibe, de acuerdo con lo reportado por Jakimec *et al*. (2001). El valor de pH está íntimamente relacionado con la producción de ácidos orgánicos, lo que se refleja en el de contenido ácido láctico como se verá más adelante.

Otro parámetro importante durante la fermentación de fibra, quitina y quitosano es el descenso del pH en el medio de crecimiento como consecuencia de la producción de ácidos orgánicos de cadena corta. Las concentraciones de ácido láctico y peróxido de hidrógeno se muestran en las figuras 3 y 4 respectivamente.

Producción de ácido láctico por *L. bulgaricus*

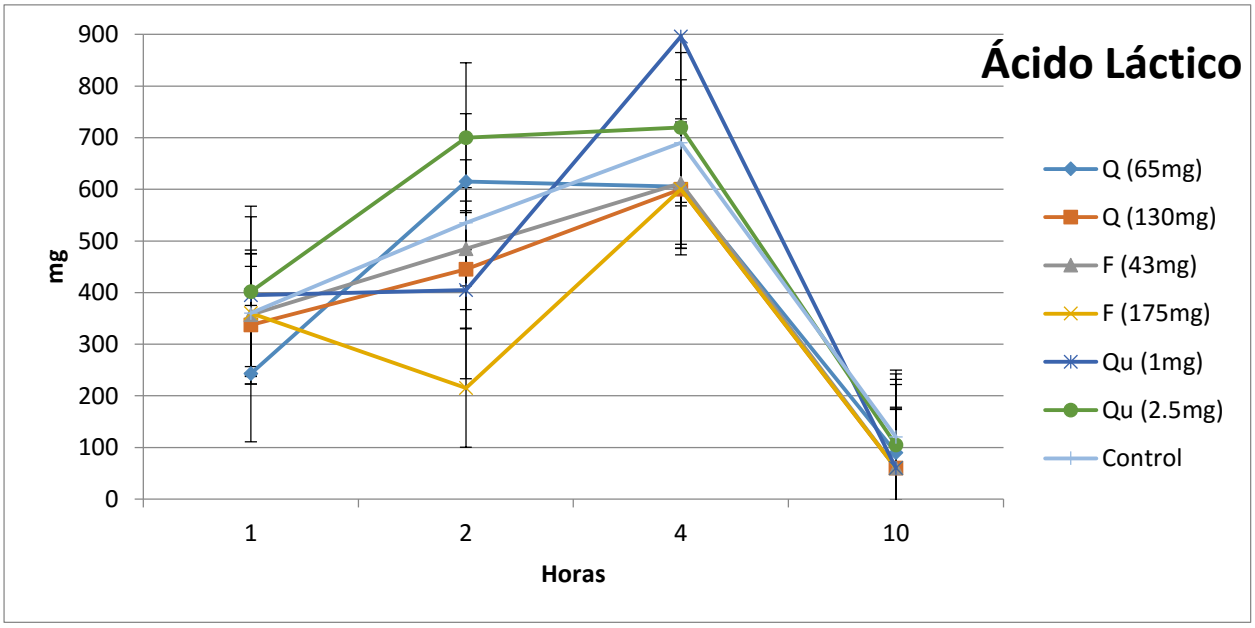


Figura 3. *Efecto de quitina (Q) y fibra (F) de Acheta domesticus, quitosano (Qu) y testigo en la producción de ácido láctico con respecto al tiempo por Lactobacillus bulgaricus. P (0.05).*

Los cultivos a los que se les adicionó 65 mg de quitina, produjeron a las 4h la mayor concentración de ácido láctico (Figura 3), *L. bulgaricus* en presencia de fibra (175 mg) mostró una producción menor. Todos cultivos a las 10 h presentaron la menor concentración del ácido. La producción de ácido láctico es inversamente proporcional a los valores de pH, a medida que concentración de ácido láctico incrementa, el valor de pH disminuye, a las 10 h de fermentación el ácido láctico disminuyó abruptamente, no así el pH, hecho que no se explica.

Las concentraciones de ácido láctico en g, son mayores a los obtenidos por Ruiz y Ramírez en 2009 para *L. bulgaricus*, lo que reafirma el carácter prebiótico de los carbohidratos ensayados, es justo decir que los autores utilizaron como sustrato leche pasteurizada y un menor inóculo bacteriano.

La acumulación de ácidos orgánicos producidos por bacterias ácido lácticas, reduce el pH del medio con un efecto inhibitorio de bacterias Gram-positivas y Gram-negativas. Las bacterias lácticas pueden sobrevivir y desarrollarse en presencia de un valor de pH relativamente bajo a diferencia de otros grupos microbianos con metabolismo respiratorio, pues poseen un sistema de transporte simultáneo de ácido láctico y de protones al exterior celular, que además de contribuir a la homeostasis del pH interno, origina energía (Urrego *et al*., 2005; Vázquez *et. al*., 2009). Sería interesante evaluar el efecto bactericida de los productos de fermentación de *L. bulgaricus* desarrollada con quitina y fibra cruda de *A. domesticus*, principalmente de quitina que es un campo fértil.

De las escasas investigaciones sobre el efecto bactericida de quitina está el realizado por Abdel-Raham *et al*., (2015), quienes reportan el aumento de la actividad antibacteriana en *Escherichia coli* con relación a la concentración de quitina, sin embargo la velocidad de reducción es muy baja. Los autores mencionan, que el efecto bactericida está ligado a la pureza de la molécula, entre más grupos aminos menor actividad. Ésta característica no se evaluó en el presente estudio, aunque al desproteinizar la muestra, se destruyen los enlaces químicos covalentes entre los complejos proteína-quitina. El

tratamiento alcalino con hidróxido de sodio permite eliminar proteínas, lípidos y pigmentos. Es importante considerar la pureza de las biomoléculas, puesto que influyen en las propiedades del producto.

Producción de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) por *L. bulgaricus*

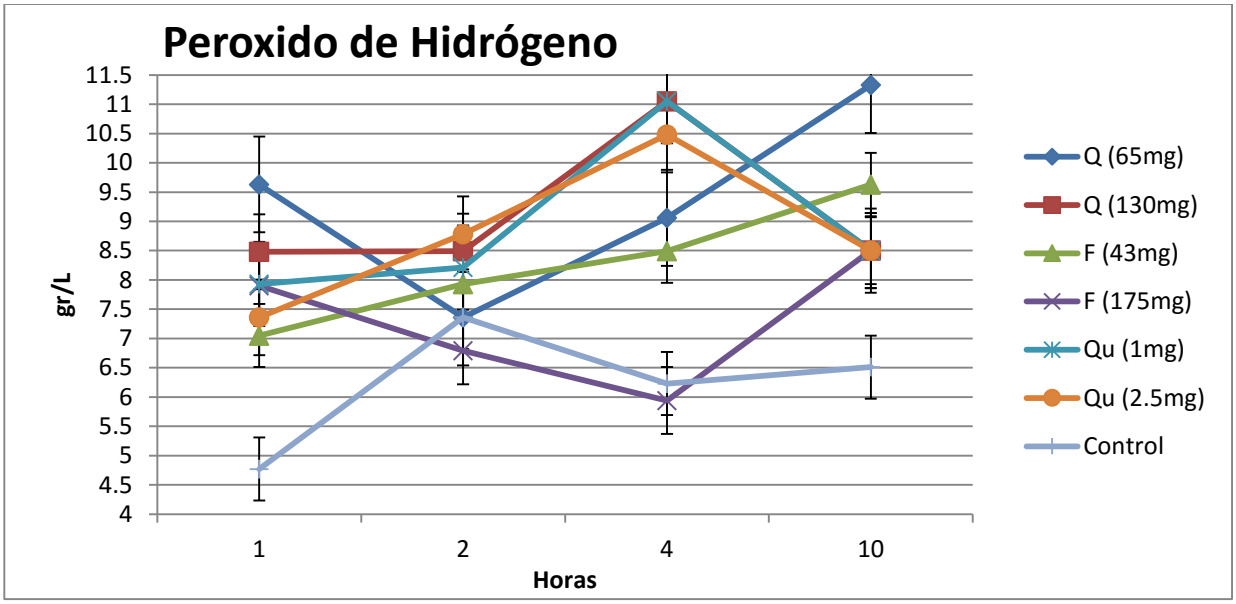


Figura 4. *Efecto de quitina (Q), fibra (F) de Acheta domesticus y quitosano (QU) en la producción de H_2O_2 en Lactobacillus bulgaricus a diferentes tiempos P (0.05).*

Las Bifidobacterias y Lactobacilos producen compuestos orgánicos como mecanismo para inhibir microorganismos patógenos, como aniones superóxido, radicales libres y peróxido (H_2O_2) debido a su carácter fuertemente oxidante es un agente antimicrobiano. El efecto inhibitorio de microorganismos patógenos por H_2O_2, producido por bacterias probióticas ha sido comprobado (Straus *et al*., 2002; Pérez-Leonard, 2007). Los resultados en la Fig. 4 muestran un incremento de H_2O_2 a las diferentes horas de fermentación de *L. bulgaricus* en presencia de las dos concentraciones de quitina y fibra en la concentración más baja, observándose un comportamiento lineal en la producción de H_2O_2. Con base en el análisis estadístico, solo existen diferencias significativas entre concentraciones, siendo quitina a la concentración 65 mg, la que promueve una mayor producción H_2O_2.

La fibra y quitina de *A. domestica* promovieron una mayor producción de H_2O_2 en comparación con quitina. Resulta lógico pensar que, a mayor producción de H_2O_2 se presentará un incremento en la proliferación de *L. bulgaricus,* relación que no se cumplió con los datos obtenidos (Figura 1 y 2). La acumulación del H_2O_2 en los medios de cultivo, se debe a que las bacterias ácido lácticas, en general no poseen la enzima catalasa (Requena *et al*., 1995), lo que ocasiona la saturación del medio con H_2O_2 y por tanto un efecto bacteriostático o bactericida, a este efecto "auto-inhibitorio" El estudio de producción y efecto inhibitorio de este ácido es todavía el menos estudiado de todos los productos metabólicos de las bacterias ácido lácticas. Se puede observar que la producción del peróxido de oxígeno fue alto y seguía en aumento a las 10h, por lo que el estudiar la producción con un mayor tiempo de fermentación sería importante, así como evaluar el efecto inhibitorio en bacterias patógenas.

CONCLUSIONES

El presente trabajo es el primer intento en México de investigar las propiedades prebióticas de quitina y fibra de *Acheta domesticus* o grillo domesticus. La quitina y fibra de *A. domesticus* tuvieron un efecto similar al del quitosano sobre *Lactobacillus bulgaricus*, promoviendo la proliferación, disminución de pH, el incremento de ácido láctico y H_2O_2. La quitina a 65 mg presentó un mayor efecto prebiótico. Con los resultados obtenidos se demuestra el efecto prebiótico de quitina y fibra cruda de *A. domesticus* sobre *L. bulgaricus,* bajo las condiciones aquí estudiadas.

AGRADECIMIENTO

Expresamos nuestro agradecimiento al maestro en ciencias de la comunicación Erick B. Suaste Molina por la revisión del escrito. Al Dr. Víctor Salazar por la asesoría en el análisis estadístico.

REFERENCIAS

Alvarez-Olmos M., Oberhelman, R. (2001). Probiotic agents and infectious diseases: a modern perspective on a traditional therapy. *Clinical Infectious Diseases : An Official Publication of the Infectious Diseases Society of America*, 32: 1567–1576.

Amores R., Calvo A., Maestre J., Martínez-Hernández D. (2004). Revisión Probióticos. *Rev Esp Quimioterap*, 17: 131–139.

Angelo M. P., Katsiki N., Dragana N., Khalid Al-Rasadi, Rizzo M. (2015). Nutraceuticals in Lipid-Lowering Treatment: A Narrative Review on the Role of Chitosan. *Angiology*, 66: 416-421.

Batdorj B., Trinetta V., Dalgalarrondo M., Prévost H., Dousset X., Ivanova I., Haertlé T, Chobert JM.(2007). Isolation, taxonomic identification and hydrogen peroxide production by Lactobacillus delbrueckii subsp. lactis T31, isolated from Mongolian yoghurt: inhibitory activity on food-borne pathogens: *J Appl Microbiol*, 103: 584-93.

Bindels L. B., Neyrinck A. M., Salazar N., Taminiau B., Druart C., Muccioli G. G., François E., Blecker ., Richel A, Daube G., Mahillon J., de Los Reyes-Gavilán C.G., Cani P. D., Delzenne N. M. (2015), Non Digestible Oligosaccharides Modulate the Gut Microbiota to Control the Development of Leukemia and Associated Ca.chexia in Mice. *PLoS One*, 10: 1-16.

CorzoJ N., Alonso L., Azpiroz F., Calvo M. A., Cirici M., Leis R., Lombó F., Mateos I., Plou F. J., Ruas P., Rúperez P., Redondo A., Sanz M. L. y A. Clemen. (2015). Prebióticos; concepto, propiedades y efectos beneficiosos. *Nutr Hosp*, 31: 99-118.

Costabile A., Walton G. E., Tzortzis G., Vulevic J., Charalampopoulos D., Gibson G. R. (2015).Development of a bread delivery vehicle for dietary prebiotics to enhance food functionality targeted at those with metabolic syndrome. *Gut Microbes*. 22: 4-9.

De Gregorio PR, Juárez Tomás MS, Leccese T MC, Nader-Macías ME. (2014). In vitro and in vivo effects of beneficial vaginal lactobacilli on pathogens responsible for urogenital tract infections. *J Med Microbiol,* 63: 685-96.

Escobar D., Ossa C., Quintana M., Ospina W. (2013). Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Scientia et Technica*, 18: 260-266.

García-Vera W., Pezo C. D., San-Martín H. F. (2005). Manual Técnico Alpaquero. Imprenta Amauta, p. 9.0

Geurts L., Neyrinck A.M, Delzenne N.M, Knauf C., Cani P.D. (2014). Gut microbiota controls adipose tissue expansion, gut barrier and glucose metabolism: novel insights into molecular targets and interventions using prebiotics. *Beneficial Microbes*, 5: 3-17.

Gortari M. C., Hours R. A. (2013). Biotechnological processes for chitin recovery out of crustacean waste: A mini-review. *Electronic Journal of Biotechnology*, 16: 1-18.

Guarner F., Requena T. (2010). Consensus Statements from the Workshop "Probiotic and health: Scientific evidence". *Nutrición hospitalaria*, 25: 700-704.

Jakymec M, Morán H, Paéz G, Ferrer J.R, Mármol Z, y Ramones E. (2001). Cinética de la producción de ácido láctico por fermentación sumergida con lactosuero como sustrato. *Revista científica FCV-LUZ*, 11: 53-59.

Koga R, García F, Carcelén F, Arbaiza T. (1999). Valor Nutricional del Gryllus peruviensis (orthoptera: grillidae). *Rev Inves Vet Perú*, 10: 92-94.

Onumpai C, Kolida S, Bonnin E, Rastall RA. (2011). Microbial utilization and selectivity of pectin fractions with various structures. *Appl Environ Microbiol*, 77: 5747–54.

Ortiz U. (2010). Propiedades físicas, mecánicas, y Bioensayo con Sitophilus oryzae de películas comestibles de almidón con probióticos, prebióticos y omega. Tesis de licenciatura, Universidad Central de Venezuela Facultad de Ciencias Escuela de Biología.

Pérez J. (2008). Alimentos no convencionales resumen. Universidad Nacional Autónoma de México. Facultad de estudios superiores Zaragoza.

Pérez-Leonard H. (2007). Lactobacillus Probióticos: Sustancias Naturales Bioactivas para la Prevención de Infecciones Urogenitales. *Biotecnología*, 10: 6-13.

Ramos-Comenzana A., Monteoliva S., Nader M. (2012). Probióticos y salud. 1ª Ed. Ediciones Díaz de Santos. Madrid.

Ramos-Elorduy J., Pino M., Cuevas S. (1998). Insectos comestibles del estado de México y determinación de su valor nutritivo. Anales Del Instituto de Biología Universidad Autónoma de México, Serie Zoología.

Rasha M. Abdel Rahmana, Radim Hrdinaa, A.M. Abdel-Mohsenb, Moustafa M.G. Foudac,e, A.Y. Solimand, F.K. Mohamedd, Kazi Mohsinf, Tiago Dinis Pintog. (2015). Chitin and chitosan from Brazilian Atlantic Coast: Isolation, characterization and antibacterial activity. *In J Biol Macromol*, 80: 107-120.

Reig A., Anesto J. (2002). Prebióticos y probióticos, una relación beneficiosa. *Rev Cub Al Nut*, 16: 63–68.

Rendón-Huerta J. A., Juárez-Flores B. I., Pinos-Rodríguez J. M., Aguirre-Rivera J. R., Delgado-Portales R. E. (2011). Effects of different kind of fructans on in vitro growth of Lactobacillus acidophilus, Lactobacillus casei and Bifidobacterium lactis. *A J Microbiol Res*, 52706-2710.

Requenat T., Pelaez C. (1995). Actividad antimicrobiana de bacterias lácticas. Producción de bacteriocinas. Rev Esp Cienc Tecnol Al, 35 (1): 19-44.

Rochat T1, Gratadoux JJ, Gruss A, Corthier G, Maguin E, Langella P, van de Guchte M. (2006). Production of a heterologous nonheme catalase by Lactobacillus casei: an efficient tool for removal of H2O2 and protection of Lactobacillus bulgaricus from oxidative stress in milk. Appl Environ Microbiol, 72(8):5143-9.

Salazar B., Oi Montoya. (2009). "Importancia de Los Probióticos Y Prebióticos En La Salud Humana". Vitae, 10: 20–26.

Sastre G. A. (2003). Fibra y prebióticos: conceptos y perspectivas. Gastroenterol Hepatol, 26: 6-12.

Strus M, Malinowska, Heczko PB. (2002). In vitro antangonistic effect of Lactobacillus on organisms associated with bacterial vaginosis. J. Reprod. Med, 47: 41-46.

Urrego M., Cadavid L. (2005). Efecto sobre la calidad microbiológica, sensorial y reológica, de la aplicación de tres diferentes niveles de ácido láctico en un corte de carne de res (Huevo de Solomo).Trabajo de grado Especialización en Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia. Facultad de Ciencias Agropecuarias, Medellín – Colombia.

Vinasco J. A., Jaramillo D. B., Betancourt R. (2007). Valoraciones Redox: Permanganometria. Recuperado el 27 de Junio del 2015, de http://es.scribd.com/doc/504241/informe-permanganometria#scribd

Determinación del mecanismo de inhibición de la síntesis de colesterol por extractos de *Eryngium heterophyllum*

Miranda Velásquez Lylia Graciela, Rodríguez Arzave Juan Antonio,
Núñez González María Adrián

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas.
Av. Pedro de Alba S/N, Ciudad Universitaria. San Nicolás de los Garza N.L. CP 66455.

lmirandavelazquez@yahoo.com.mx

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Eryngium heterophyllum ha sido utilizada por varios años con fines hipocolesterolémicos, los extractos más utilizados son etanólico y acuoso. Sin embargo, el mecanismo mediante el cual disminuye el colesterol se desconoce. En este trabajo se ensayó el extracto acuoso en un modelo *in vitro* con células Vero obtenidas de riñón de mono verde africano, para establecer si el mecanismo de acción es comparable al de los fármacos actuales. Se preparó un extracto acuoso mediante una infusión de las hojas de la planta, el cual fue liofilizado y se utilizó en los cultivos celulares a diferentes concentraciones, se encontró una disminución de la viabilidad celular con la presencia del extracto comparable a la producida por la pravastatina utilizada como control positivo y también se encontró una recuperación de la viabilidad celular al añadir mevalonato el cual actúa como precursor de la síntesis de colesterol, con lo que podemos inferir que el extracto actúa al mismo nivel que la pravastatina, inhibiendo una enzima clave en la síntesis del colesterol.

Palabras clave: *Eryngium heterophyllum*, colesterol, células Vero.

ABSTRACT

Eryngium heterophyllum has been used for several years with hypocholesterolemic purposes, the most used are ethanolic and aqueous extracts. However, the mechanism by which cholesterol lowering is unknown. In this work the aqueous extract was tested in an in vitro model with Vero cells, derived from African green monkey kidney to determine whether the mechanism of action is comparable to current drugs. An aqueos extract was prepared by an infusion of the leaves of the plant, was lyophilized and used in cell cultures at different concentrations, a decrease in cell viability in the extract presence was found comparable by pravastatin used as a positive control and a recovery in cell viability was also found by adding mevalonate which acts as precursor of cholesterol synthesis, which can infer that the extract acts the same level as pravastatin, inhibiting a key enzyme in cholesterol synthesis.

Key words: *Eryngium heterophyllum,* cholesterol, Vero cells.

INTRODUCCIÓN

La fitoterapia es la utilización de plantas o partes de ellas con fines terapéuticos y ha sido utilizada por los animales y el propio hombre desde la prehistoria. De hecho la mayor parte de los fármacos actuales están basados en los principios activos de las plantas.

Se denomina principio activo a toda sustancia dotada de actividad farmacológica, estos suelen ser metabolitos secundarios de la planta, es decir, que no son fundamentales para ella (suele tratarse de sustancias de reserva, productos para repeler o atraer a los insectos para la polinización).

Todo vegetal provisto de principios activos con una actividad farmacológica que puede ser aprovechada desde el punto de vista terapéutico, es considerado como una planta medicinal (García *et.al.,* 2007).

Desde tiempos remotos es conocido que las plantas presentan propiedades curativas para una infinidad de padecimientos, y aunque pareciera que la curación a base de plantas ha pasado a la historia, ésta sigue siendo una importante fuente de salud en zonas rurales, especialmente en países en desarrollo como México.

Por otro lado, el aumento de hierberías y comercios que expenden este tipo de productos en las zonas urbanas nos hace preguntarnos si en realidad esta forma tradicional de curación está pasando a la historia. Más del 60 % de la población mundial sigue en nuestros días dependiendo de esta forma de recuperación de la salud. De los fármacos oficiales de patente que se expenden actualmente, cerca del 50 % proviene de productos vegetales, el resto lo constituyen productos sintéticos (González, 1998).

Sin embargo, de muchas de las plantas solo se tiene un conocimiento empírico por lo que su estudio contribuye grandemente al conocimiento de su mecanismo de acción así como también a especificar si el beneficio atribuido es real.

La enfermedad coronaria continúa siendo la principal causa de muerte en los países desarrollados, la reducción de la concentración de LDL-colesterol es la estrategia primaria para disminuir el riesgo de enfermedad coronaria, la Organización Mundial de la Salud reporta que 3.8 millones de hombres y 3.4 millones de mujeres mueren cada año en todo el mundo debido a enfermedades coronarias (Bose *et al.*, 200).

Las estatinas tales como la pravastatina, son fármacos que proporcionan una terapia efectiva para disminuir el colesterol y son ampliamente utilizadas, la manera en que disminuyen el colesterol es inhibiendo la enzima HMG-CoA reductasa una enzima que cataliza el paso limitador de la tasa en la biosíntesis del colesterol (Chang *et al.,*2001). Debido a que las estatinas son caras y causan efectos secundarios, se ha buscado una estrategia en la cual se recomiende la ingesta de algunos componentes específicos de las plantas que son agentes efectivos en la disminución del colesterol (Carr *et al*.,2005).

Eryngium heterophyllum es una hierba de 40 cm a 1 m de altura, es originaria de México y crece en climas seco, semiseco y templado, se ha documentado su uso en medicina tradicional para diversos padecimientos de hígado y riñón (INI, 1994) destacando la disminución del colesterol en ratones con hipercolesterolemia inducida (Estrada *et al*., 1990), sin embargo el mecanismo mediante el cual se disminuye el colesterol permanece sin elucidar. En este estudio nos propusimos determinar si el mecanismo mediante el cual se disminuye el colesterol es similar al de los fármacos de patente utilizados actualmente, en un modelo *in vitro* utilizando células Vero.

METODOLOGÍA

Obtención de la planta: *E. heterophyllum* conocida como yerba del sapo se compró en el mercado de Sonora de la Ciudad de México, se clasificó en el herbario de la Facultad de Ciencias Biológicas U.A.N.L. y se le asignó el número de herbario 15238.

Obtención del extracto:

El extracto se preparó en forma de infusión utilizando la metodología descrita por Domínguez (1973), para lo cual 30 gramos de la planta se colocaron en un litro de agua hirviendo, se retiró de la flama y se tapó el recipiente, se dejaron reposar hasta enfriarse y posteriormente se filtraron utilizando papel Whatman #1, el filtrado obtenido se liofilizó. El extracto se pesó para calcular el rendimiento y se guardó en congelación.

Ensayo *in vitro* de la actividad hipocolesterolémica de los extractos utilizando células Vero:

Este ensayo se realizó para determinar la toxicidad de los extractos, asumiendo que aquellos que tuvieron un efecto citotóxico marcado se debían posiblemente al bloqueo en la síntesis del colesterol el cual es necesario para la formación de la membrana celular. Para ello los cultivos se lavaron 2 veces con PBS, para despegar la monocapa celular se utilizó una solución de tripsina al 0.25 %. Después la suspensión de células se transfirió a tubos cónicos graduados con tapón de rosca se centrifugaron a 1000 rpm a una temperatura de 25 ºC por 5 min. Se eliminó el sobrenadante hasta dejar 2 mL. Se contaron las células en un hemocitómetro utilizando un microscopio invertido (Iroscope/Mod. S1-PH). Se observó la viabilidad con azul tripano. Las células se sembraron utilizando $3x10^5$ cel/100 µL por cada pozo en una microplaca grado cultivo celular de 96 pozos, fondo plano y se incubaron a 36 °C, en atmósfera húmeda con CO_2 al 5 % por 24 h. Se adicionaron 100 µL de cada una de las diferentes diluciones del extracto por triplicado (125, 250, 500, 700 y 1000 µg/mL), se incluyó el medio M-199 (p/v) como control negativo y pravastatina a 100 µM, como control positivo, se incubaron por 48 horas a las mismas condiciones. Posteriormente se adicionaron 10 µl del reactivo WST-1 y se incubaron por una hora y treinta minutos, se leyó la absorbancia a 450 nm en un lector para microplacas (Sigma Diagnostics) para calcular el porcentaje de viabilidad celular. Este mismo ensayo se repitió adicionando mevalonato además del extracto, un precursor de la síntesis del colesterol, para determinar nuevamente la viabilidad celular. Los resultados obtenidos se sometieron a análisis estadístico utilizando ANOVA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar el mecanismo de disminución del colesterol, se obtuvo el extracto acuoso reportado con anterioridad con efecto hipocolesterolémico y se realizo el ensayo *in vitro* de la actividad hipocolesterolémica en un modelo celular, utilizando células normales obtenidas de riñón de mono verde africano (células Vero), los resultados se muestran en la figura 1 donde podemos apreciar que el extracto aplicado a 5 concentraciones diferentes fue capaz de disminuir la viabilidad celular de una manera significativa con respecto al control negativo (solo medio de cultivo), y que ésta disminución fue estadísticamente significativa a la causada por la pravastatina, la cual es un fármaco de patente utilizado para disminuir los niveles de colesterol. En la misma figura podemos observar que cuando se adicionó mevalonato el cual es un precursor de la síntesis del colesterol y extracto al mismo tiempo, las células crecieron de una manera normal sin que hubiera una diferencia significativa con respecto al control negativo.

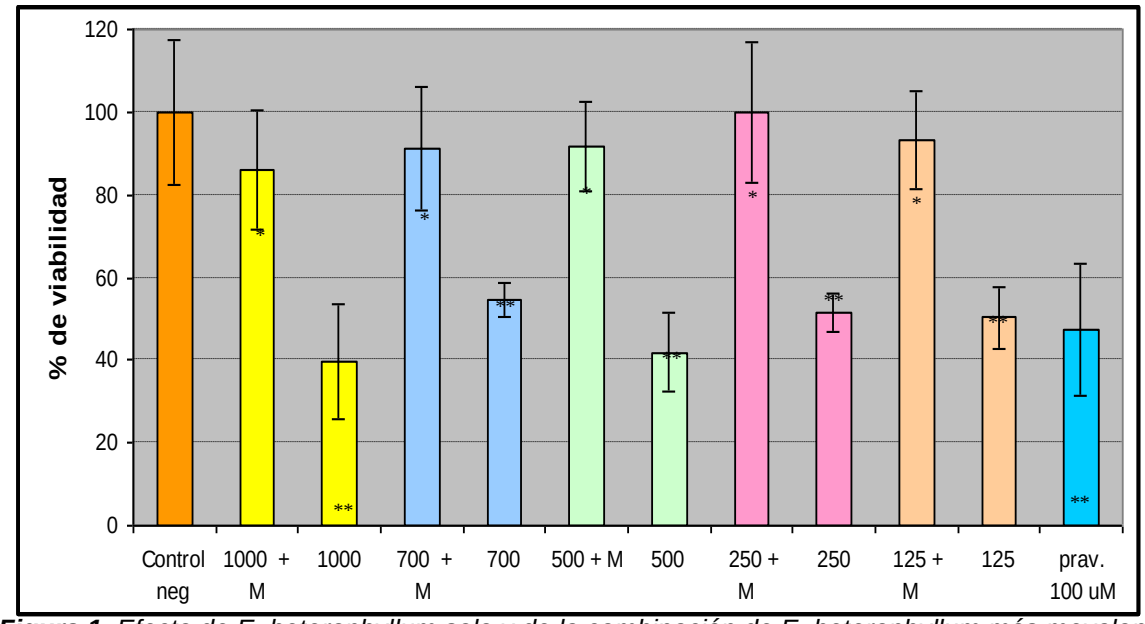


***Figura 1**. Efecto de E. heterophyllum solo y de la combinación de E. heterophyllum más mevalonato sobre crecimiento de células Vero, 5000 cels/100 µL, M= mevalonato 2.5 mM (*p> 0.05 vs control neg., **p<0.01 vs control neg., Tukey).*

CONCLUSIONES

La síntesis del colesterol depende del funcionamiento de la enzima Hidroximetil glutaril Coenzima A reductasa (HMG-CoA), los fármacos de patente utilizados para la disminución del colesterol conocidos como estatinas, son efectivos ya que bloquean dicha enzima y el mevalonato precursor del colesterol no puede ser formado. *E. heterophyllum* disminuye el colesterol de la misma manera que las estatinas ya que el extracto crudo por sí mismo logró una disminución estadísticamente significativa comparada con la pravastatina y al añadir mevalonato la viabilidad celular se recuperó, con lo que se concluye que el mecanismo de acción del extracto es comparable al de éste fármaco, por lo que podría utilizarse en forma de té en combinación con una dieta adecuada en el tratamiento de la hipercolesterolemia.

REFERENCIAS

Bose K., Agrawall B. (2007). Effect of lycopene from cooked tomatoes on serum antioxidant enzymes, lipid peroxidation and lipid profile in coronary heart disease. Singapore Med J., 48: 415.

Carr T., Weller C.,Schlegel V., Cuppett S., Guderian D., Johnson K. (2005). Grain Sorghum Lipid extracts Reduces Cholesterol Absorption and Plasma Non-HDL Cholesterol Concentration in Hamsters. *Nutr J.* 2236-2240.

Chang J., Chen T., Chan P., Chen Y. (2001). The in Vitro Inhibitory Effect of Tannin Derivatives on 3-hydroxy-3-methylglutaryl Coenzyme A Reductase on Vero Cells. *Pharmacology,* 62: 224-228.

Domínguez, X.A. (1973). Métodos de Investigación Fitoquímica. México: LIMUSA, p. 33.

Estrada E., Navarrete A., Niño D., Reyes B., Sixtos C., Aguirre E. (1990). On The Hypocholesterolemic effect of *Eryngium heterophyllum*. *Fitoterapia*, 12: 182-184.

Castillo E., Martínez, I. (2007). Manual de Fitoterapia. España: Elsevier Masson, p. 3

González Ferrara, MM. (1998). Plantas Medicinales del Noreste de México. México: IMSS. Monterrey. p. 5-6.

Instituto Nacional Indigenista. (1994). Atlas de las plantas de la medicina tradicional Mexicana III. México: INI. p. 571-572.

Extracción y caracterización de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón blanco

Torres Hernández Yaret Gabriela[1], Balmori Ramírez Heberto[1], Téllez Jurado Lucía[1], Altamirano Torres Alejandro[2]

[1]Departamento de Metalurgia y Materiales, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Unidad Profesional Adolfo López Mateos-Zacatenco Av. Instituto Politécnico Nacional s/n, México, D.F. CP 07738**.**

[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales Av. San Pablo No. 180. Colonia Reynosa Tamaulipas, México, D.F. CP 02200.

yagheto@gmail.com

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

El quitosano es un biopolímero natural, que se extrae principalmente a partir de exoesqueletos de crustáceos, posee gran variedad de propiedades que lo hacen especialmente atractivo para su uso en el sector médico. En este estudio se presenta la extracción de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón blanco (*Litopenaus vanammei*), por el método químico el cual consiste en varios tratamientos ácido-base con el fin de eliminar proteínas y minerales presentes en su estructura. Una vez obtenido se caracteriza mediante técnicas como Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico, y Espectrofotometría de infrarrojo para confirmar su obtención. Mayores detalles serán discutidos durante la presentación del trabajo.

Palabras clave: quitosano, camarón blanco, caracterización.

ABSTRACT

Chitosan is a natural biopolymer that is mainly extracted from exoskeletons of crustaceans. It has many different applications that make it particularly attractive for use in medical field. The extraction of chitosan from exoskeletons of white shrimp (*Litopenaus Vanammei)* by chemical treatment is presented in this study. The characterization by X-Ray Difraction, Thermogravimetric Analysis and Infrared spectroscopy was realized. Major details of the process and results will be discussed during the presentation of this study.

Key words: chitosan, white shrimp, characterization.

INTRODUCCIÓN

El quitosano es el principal derivado de la quitina considerada como el segundo biopolímero natural más abundante en el planeta, solo después de la celulosa. Se encuentra principalmente en el exoesqueleto de algunos crustáceos, tales como camarones, cangrejos, langosta**,** entre otros y cuyo porcentaje se encuentra reportado en la Tabla 1**.**

Por poseer cualidades como ser biocompatible, antimicrobiano y fungicida entre otras, lo han llevado, desde hace varias décadas (Rinaudo, 2006), a ser empleado en diversos sectores, entre ellos el médico. Siendo México uno de los principales productores de camarón a nivel mundial (CONAPESCA, 2013) la materia prima es abundante y económica, y puesto que la extracción de quitosano se puede realizar a partir del exoesqueleto de camarones, que ya han cumplido con la función de consumo y que representan en algunos casos un problema de polución, se presenta la extracción de quitosano por el método químico (Al Sagheer *et al.,* 2009; Escobar *et al*.,2013), con el fin de obtener un producto de alta valor agregado para su potencial uso como material de refuerzo. Así mismo, se presentará la caracterización fisicoquímica para verificar su obtención.

Tabla 1.- *Composición química aproximada en base seca del exoesqueleto de crustáceos.*

FUENTE	PROTEINA	QUITINA	CENIZA	LIPIDOS
Cangrejo	25.1	13.5	58.6	2.1
Camarón	41.9	17.0	34.2	5.2
Langosta	29.8	13.2	46.6	5.6
Krill	41.0	24.0	23.0	11.6
Gamba	61.6	33.0	29.4	1.4

METODOLOGÍA

Para la obtención del quitosano se utilizaron exoesqueletos de camarón blanco (*Litopenaeus Vannamei),* figura 1.

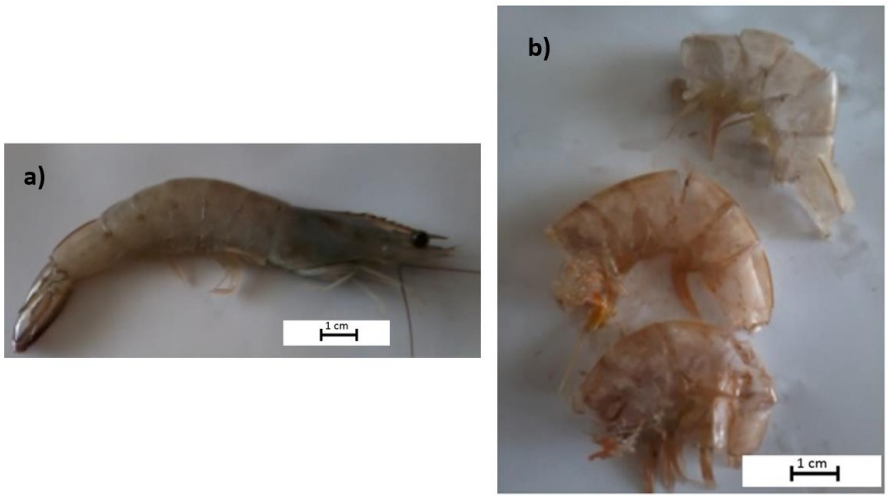


Figura 1. *Camarón Blanco y exoesqueleto extraído.*

Desmineralización. Se colectaron aproximadamente 4 kg de desechos de camarón para ser separados, lavados con agua corriente, y posteriormente secados a 80 °C durante 4 h en una estufa. El producto obtenido se colocó en un matraz conteniendo una solución de HCl 0.6N en una relación 1:11 sólido-líquido a una temperatura de 30 °C durante 3 horas.

Desproteinización. El producto de la etapa anterior se coloca en una solución de NaOH al 1 % a una temperatura de 28 °C durante 24 horas con agitación constante para asegurar una completa desproteinización. Después de la desmineralización y desproteinización el producto obtenido es la quitina en polvo, misma que será desacetilada para obtener el quitosano**.**



Figura 2.- *Tratamiento químico, y producto obtenido**.***

Desacetilación. La quitina se trata con una solución de NaOH al 50%, se mantiene en agitación durante 1 hora a una temperatura de 60°C como se esquematiza en la figura 2. Se deja enfriar y luego se realizan lavados exhaustivos hasta alcanzar la neutralidad del medio, el producto obtenido en esta etapa es el quitosano.

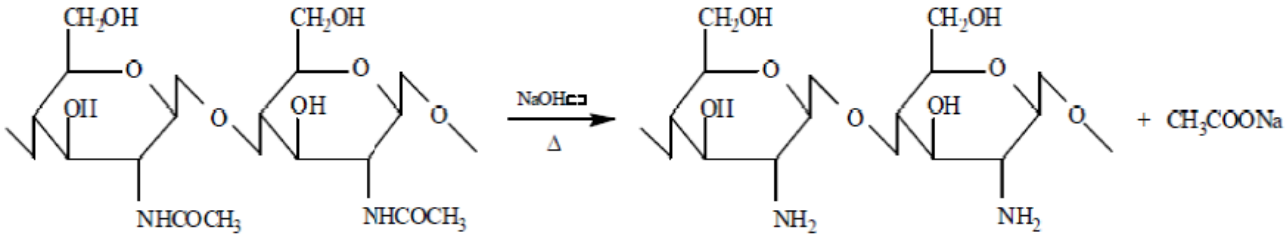


Figura 3.- *Reacción de desacetilación de la quitina.*

Difracción de Rayos X

El análisis fue realizado en un difractómetro semiautomático Siemens modelo D-500. Los parámetros de análisis fueron para el quitosano 2θ de 5 a 40° en pasos de 0.015° a temperatura ambiente (25 °C).

Análisis termogravimétrico

El análisis térmico se llevó a cabo en un equipo Shimadzu modelo DTG-60, La METODOLOGÍA utilizada para realizar el análisis TGA se basó en la norma ASTM E 1131-03, en modo dinámico. Se tomó una masa de 4.090 ± 0.001 mg de muestra, se utilizó un intervalo de temperatura desde 30 hasta 600°C, con una rapidez de calentamiento de 5ºC/min y un flujo de nitrógeno de 20 ml/min.

Espectrofotometría FT-IR

El quitosano fue identificado mediante un espectrofotómetro VARIAN 3600 FT- IR. La región analizada fue la de 4000 a 400 cm^{-1}, la METODOLOGÍA utilizada para obtener los espectros consistió en hacer una pastilla mezclando la muestra con KBr en una relación en peso de 1:100 en una prensa manual a presión atmosférica y la medición se realizó por triplicado.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Difracción de Rayos X

El patrón de difracción obtenido para el quitosano obtenido apartir de exoesqueletos de camarón, se muestra en la figura 4, muestra dos picos ubicados en 2θ = 10.23° y 20.15°, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura (Al Sagheer *et al.,* 2009, Escobar *et al*.,2013).

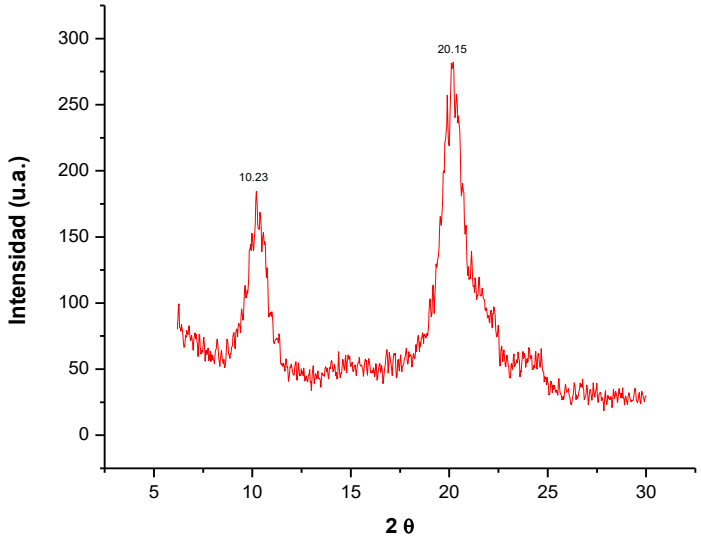


Figura 4.- *Difractograma del quitosano.*

Análisis termogravimétrico

En la figura 5 se muestra el termograma obtenido para el quitosano, el cual muestra entre los 25-87.38°C que hay una primera pérdida de peso debido a la eliminación de humedad del material de aproximadamente 5%, una segunda etapa comienza a los 251.52 y termina a los 356.26 °C, con una pérdida de peso de aproximadamente 55% asociada al proceso de deshidratación de los anillos sacáridos, así como a la despolimerización y descomposición en la estructura del quitosano y finalmente de los 356.26 °C en adelante se da la total pirolisis del material. (Al Sagheer *et al.,* 2009; Vásquez y Vidal, 2011).

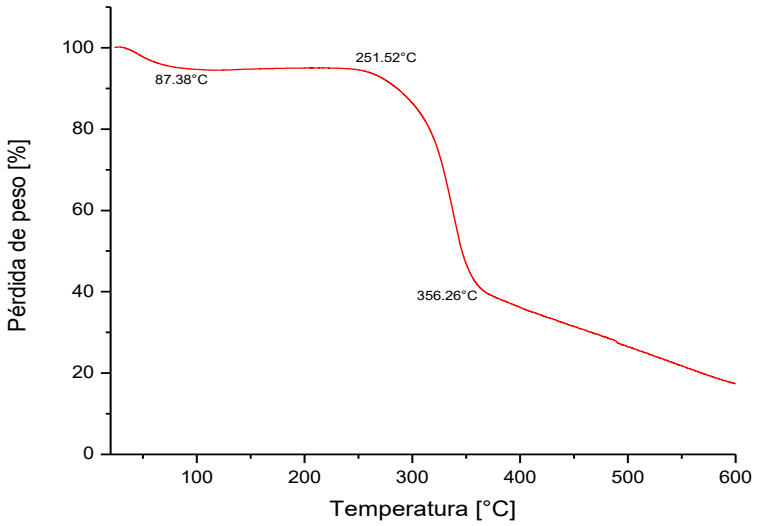


Figura 5. *Curva del análisis termogravimétrico del quitosano.*

Espectroscopía Infrarroja

QUITOSANO

El espectro obtenido para el quitosano se observa en la figura 6, la banda en 3258 cm^{-1} se asocia con estiramientos de los enlaces N-H y O-H que se traslapan, las picos presentes entre 2926 y 285 cm^{-1} se atribuyen a la tensión del grupo funcional C-H, las bandas entre 1626 y 1584 cm^{-1} se asocian al grupo amida (I y II) respectivamente, la banda en la zona de los 1380 cm^{-1} y 1008 cm^{-1} corresponden a estiramientos de los enlaces COOH y C-O, una pequeña banda a los 876 cm^{-1} corresponde a vibraciones propias de la estructura de sacárido del quitosano y que concuerdan con lo reportados por otros autores (Al Sagheer *et al.* 2009*;* Brugnerotto *et al*., 2001), y que se resumen en la tabla 2.

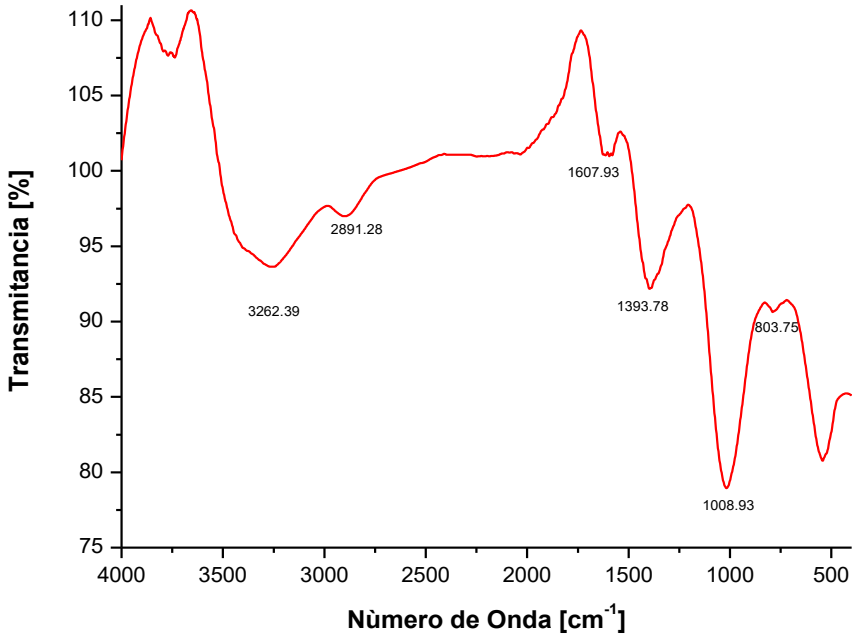


Figura 6. *Espectro IR del quitosano.*

Tabla 2. *Frecuencias de los grupos funcionales del quitosano.*

Número de Onda [cm^{-1}]	Grupo Funcional
2891	C-H
1607 y 1589	Amida I y II
1393 y 1008	COOH
803	Anillos sacáridos

CONCLUSIONES

En base a la caracterización fisicoquímica realizada, se puede concluir que la extracción de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón blanco por el tratamiento químico fue exitosa, lo cual se confirma con los resultados de las diferentes técnicas empleadas. En cuanto a la difracción de Rayos X, el patrón de difracción muestra la presencia de relativa cristalinidad en el material. Por su parte el análisis termogravimétrico revela que la descomposición del material ocurre en tres etapas bien definidas, y por último los resultados de la espectroscopia infrarroja revelaron la presencia de los grupos funcionales presentes en la molécula. Su obtención en forma de escamas sugiere que pueda ser fácilmente empleado como material de refuerzo en la fabricación de materiales compuestos, en este caso en particular se continuará el desarrollo de éste trabajo con el fin de buscar aplicaciones médicas.

REFERENCIAS

Al Sagheer F.A., Al-Sughayer M.A., Muslim S., Elsabee M.Z. (2009). Extraction and characterization of chitin and chitosan from marine sources in Arabian Gulf*. Carbohydrate Polymers*, Volume 77: 410-419.

Brugnerotto, J., Lizardi J., Goycoolea F.M, Argüelles-Monal., Desbrières J., Rinaudo. (2001). An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization, *Polymer*, 42: 3569-3580.

Escobar Sierra D. M., Ossa Orozco C. P., Quintana M. A., Ospina W. A. (2013).Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Scientia et Technica,* 18: 260-266.

Escobar Sierra D.M., Urrea Llano C. A., Gutiérrez Guerra M., Zapata Ocampo P. A., (2011).Producción de matrices de quitosano extraído de crustáceos, *Revista ingeniería Biomédica*, 5: 20-25.

CONAPESCA-SAGARPA. (2013). Producción mundial total de camarón silvestre según principales países, *Anuario Estadístico de Acuacultura y Pesca*, México.

Nava Arenas I., (2009). Demostración de la actividad de quitina desacetilasa en Bacillus Thuringiensis, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias Químico Biológicas, Instituto Politécnico Nacional. México.

Rinaudo M., (2006). Chitin and chitosan: Properties and application, *Progress in Polymer Science,* 31: 603-632.

Vásquez Lara J. L., Vidal López M. B., (2011). Caracterización y Alternativa de uso de una película biodegradable de quitosano a partir de la extracción de quitina de langostino para la industria de alimentos. Tesis para optar por el título de Ingeniero de alimentos e Ingeniero Químico respectivamente, Universidad del Salvador.

Determinación de la pérdida de agua de frutas y verduras por medio de termogravimetría

de Ita de la Torre Antonio Silvio, Georgina Flores, Francisca Franco Velázquez

Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, Área de Ciencia de Materiales, Departamento de Materiales. Av. San Pablo N° 180, Colonia Reynosa Tamaulipas
México D.F. CP 02200.

add@correo.azc.uam.mx

Fecha de aceptación: 13 de agosto de 2015 Fecha de publicación: 23 de septiembre de 2015

RESUMEN

Se determinó la pérdida del contenido de agua) por medio de termogravimetría (TGA) de algunas frutas y verduras, bajo las mismas condiciones experimentales. La mayor pérdida de agua se asocia al agua de su estructura. En un trabajo previo se encontró que existen frutas y vegetales que pierden el agua en una, dos y hasta tres etapas durante su calentamiento. En algunos casos parece obvio que el vegetal contiene mucha agua y en otros no, como pueden ser la sandía y el aguacate. En este trabajo se encontró que la lechuga (verdura) y la pera (fruta) presentaron la mayor pérdida de agua, mientras que la pasa y la aceituna fueron las de menor perdida de agua.

Palabras clave: frutas, verduras, pérdida de agua.

ABSTRACT

We present the water lost curves of several fruits and vegetables obtained by Thermogravimetric Thermal Analysis (TGA). Usually the water lost is in the whole structure. In the previous work we found that this water lost occur in one, two or three stages during the heating. The common sense recognizes fruits and vegetables with high and low water content like water melon or avocado. In these work we found the lettuce and pear are the most water lost and the raisin and olive with the fewest lost of water.

Key words: fruits, vegetables, water lost.

INTRODUCCIÓN

Comúnmente se asocia a las frutas y verduras con un alto contenido de agua, con más del 80 % de su peso, aunque en general son apreciadas por el resto de sus otros componentes como son los carbohidratos o glúcidos, fibra, proteínas, vitaminas, valor calórico, etc. Pero sobre todo son preferidas por su sabor y propiedades nutritivas. Es común pensar que existen frutas con un alto contenido de agua y otras que no lo tienen como es el caso también de las verduras. Existen datos, en el campo del secado de frutas y verduras que siempre se realiza a muy bajas temperaturas para eliminar el agua, a menos de 50 °C, y tratar de preservar las otras componentes más apreciadas mencionadas arriba.

En general se considera que las frutas poseen: 90 % de agua), glúcidos entre 5 a 18 %, fibra un 2 %, proteínas, grasas de 0.5 a 0.1 %, vitaminas, sales minerales, aromas y pigmentos en muy pequeñas proporciones.

En el caso de las verduras se tiene un panorama similar: agua en promedio 77 %, carbohidratos desde 19 hasta 1.3 %, fibra entre 6.5 y 1.3 %, proteínas entre 4.4 y 0.9 %, los lípidos están entre 0.4 y 0.1 %, los minerales como calcio, carotenos y vitamina C están en trazas al igual que los aromas y pigmentos. Se reconocen tres pigmentos principales de los vegetales: el verde es de la clorofila, el naranja y amarillo de los carrotenoides y el azul y rojo con la antocianina. Se puede considerar que las verduras pueden ser semillas como los frijoles, raíces como la zanahoria, tubérculos como la papa, bulbos como la cebolla, tallo como el espárrago, hojas como la lechuga, inflorescencia como la alcachofa y fruto como el tomate.

En la búsqueda de información no se encontraron datos para temperaturas mayores de las de secado. En la mayoría de las investigaciones de este tipo, **secado**, los ensayos son isotérmicos y se evalúan las pérdidas de masa con los incrementos del tiempo. Los análisis de este trabajo son isocrónicos como los del trabajo previo, (de Ita *et al*., 2015), se evalúa la pérdida de masa a medida que se aumenta la temperatura a una velocidad de calentamiento fija.

METODOLOGÍA

En este trabajo se analizaron siete verduras: aceituna, aguacate, pimiento, papa, cebolla, zanahoria y lechuga y siete frutas: pasa, higo, papaya, fresa, toronja, frambuesa y pera. Esta lista ya se presenta en el orden en que pierden agua, de menor a mayor,

Se determinó la pérdida de peso, por medio de termogravimetría (TGA, por sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*), en un equipo marca Shimadzu, modelo DTG-60. El intervalo de medida fue de la temperatura ambiente hasta 300 °C, la rapidez de calentamiento fue de 10 °C /min bajo una atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de flujo de 10 ml/min. La masa utilizada en este trabajo para cada material: frutas y verduras, fue de alrededor de unos 10 miligramos de pulpa, esto quiere decir que siempre fue sin cáscara, piel exterior o hueso. No se molió o se extrajo jugo.

RESULTADOS

Se puede observar en la Figura 1 las curvas obtenidas para las frutas y en la Figura 2 las curvas correspondientes para las verduras. En el eje vertical está la masa en por ciento y en el eje horizontal la temperatura en grados centígrados.

La mayoría de estos materiales tiene un comportamiento semejante. Así en la Figura 1, la primera curva es la de la pasa, en color azul. Como se sabe la pasa es una fruta que se obtiene del secado de un cierto tipo de uvas. La curva completa presenta una pérdida total de 61 % de su masa original y no parece haber llegado a un equilibrio a los 300 °C es decir, parece que perderá más masa a mayor temperatura. La curva muestra cuatro escalones perdiendo 11, 9, 36 y 5 % en cada etapa como se muestra en la

Tabla 1 y en la Figura 2. Las temperaturas asociadas a esas pérdidas son: 100, 160, 250 y 300 °C. En general estas temperaturas se aplicarán para todas la demás frutas aunque hay algunos casos donde solo se presentan dos o tres perdidas, como se muestra en la Tabla 1.

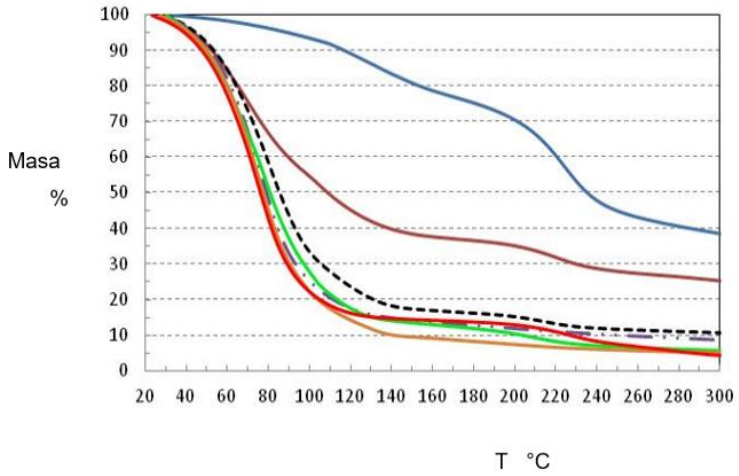


Tabla 1.

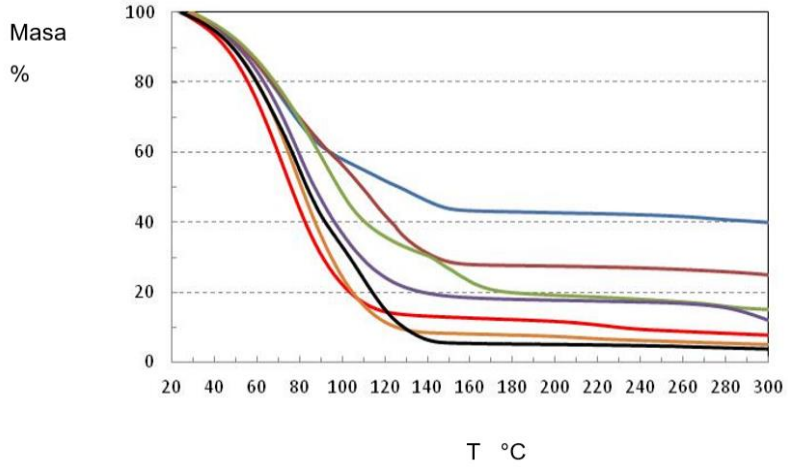
Azul	UVA PASA
Café	HIGO
Negra	PAPAYA
Morada	FRESA
Verde	TORONJA
Café C.	FRAMBUESA
Rojo	PERA

***Figura 1**. Pérdida de masa de las frutas.*

La segunda curva es la del higo, la línea en color café, la pérdida total es de 74 % y en este caso hay solo tres escalones muy claros y los valores de pérdida de masa son de 58,12 y 4 % respectivamente. Aquí también parece, por la pendiente final, que el higo aún podrá perder algo más de masa a mayores temperaturas.

A continuación está un grupo de frutas desde la papaya, línea negra e intermitente hasta la pera, línea de color rojo, con la mayor pérdida de masa, que alcanza un 95 % en comparación con la papaya que es de 88 %. Estas dos presentan tres escalones con los valores que se incluyen en la tabla 1. Mientras que la fresa, línea morada y discontinua, y la frambuesa, línea café más clara, solo presentan dos escalones, con las perdidas anotadas en la tabla 1. Hay que notar que el valor inicial de todas la curvas no es igual algunas se inician más pronto que otras pero dentro de un intervalo muy corto, las que primero empiezan a perder peso son por los 24 °C, como es para la pera y las más tardías inician por los 31 °C, como es el caso de la pasa. El resto de las frutas inician su pérdida de agua entre estas dos temperaturas.

En la figura 3 se muestra en detalle los escalones de la pérdida de agua para la pera en rojo y en verde el pimiento.



Azul	ACEITUNA
Café	AGUACATE
Verde	PIMIENTO
Morado	PAPA
Rojo	CEBOLLA
Café	ZANAHORIA
Negro	LECHUGA

***Figura 2**. Pérdida de masa de las verduras.*

En el caso de las verduras, Figura 2, hay un poco de más variedad en cuanto a pérdida total de agua como muestra en la Tabla 2. Encontramos con pérdidas desde 60 hasta 95 % de agua, pero casi todas varían entre sí. La primera es la aceituna, la línea es de color azul, (que solo se encontró en salmuera y rellena con pimiento, y cuyo análisis se presenta en la curva 3 de color verde), con tres escalones donde se pierden 39, 17 y 4 % haciendo un total de 60 % en la pérdida total de agua. La segunda curva es el aguacate que presenta dos etapas con 71 y 4 % respectivamente teniendo una pérdida total de 75 % como lo muestra la Tabla 2. La tercera curva la de color verde es la del pimiento que muestra 4 etapas con 68, 11, 4 y 1 %, consiguiendo un total de 84 %.

***Tabla 1**. Pérdida de masa de las frutas*

	EN %	TOTAL	1era	2da	3era	4a	Bibliografía
1	Aceituna	60	39	17	4	-	63
2	Aguacate	75	71	-	4	-	74
3	Pimiento	84	68	11	4	1	92*
4	Papa	90	81	3	6	-	78*
5	Cebolla	91	86	2	3	-	89*
6	Zanahoria	94	91	-	3	-	89*
7	Lechuga	95	94	-	1	-	96*

La papa es la línea de color morado con 3 etapas: 81, 3 y 6 % para dar un total de 90 %, aquí se observa claramente que se presentará otra etapa, ya que se muestra una gran pendiente en la parte final de la curva. La cebolla es la curva que sigue y la línea es de color rojo, con tres pérdidas de 86, 2 y 3 % para tener un 91 % total.

A continuación está la zanahoria, línea de color café claro, con solo dos escalones 91 y 3 % para obtener un 94 % de pérdida total y finalmente está la lechuga línea de color negro también con solo dos etapas 94 y 1 % para ser la de mayor pérdida con 95 %. De la misma forma que en las frutas, las verduras tampoco inician la deshidratación a la misma temperatura, en este caso casi comparten el inicio de su pérdida de agua: la lechuga, la papa y la zanahoria cerca de los 23.2 °C, mientras que el pimiento es el que inicia a mayor temperatura, por los 29.4 °C y el resto inicia entre estas dos temperaturas.

***Tabla 2**. Pérdida de masa de las verduras*

	EN %	TOTAL	1era	2da	3era	4a	Bibliografía
1	Pasa	61	11	9	36	5	70
2	Higo	74	58	12	4	-	80
3	Papaya	88	82	5	1	-	90
4	Fresa	91	84	-	7	-	91*
5	Toronja	94	86	5	3	-	90
6	Frambuesa	95	89	-	6	-	87
7	Pera	95	85	5	5	-	83

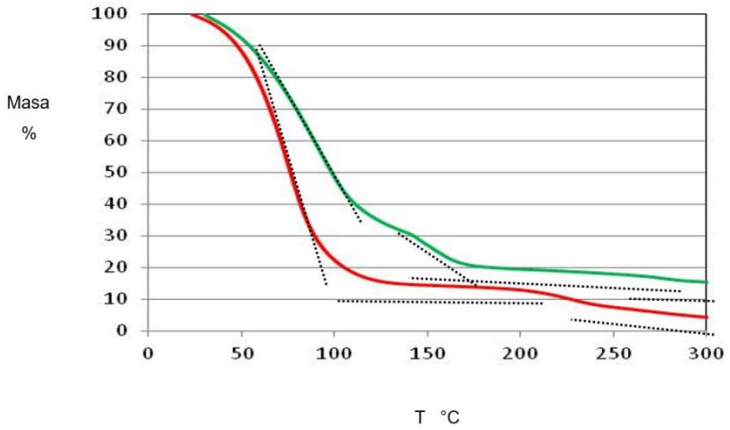


***Figura 3**. Se muestran tres escalones en la pérdida de masa de la pera, en rojo y pimiento en verde.*

DISCUSIÓN

En la literatura se pueden encontrar muy variados valores de pérdidas de agua. Encontramos que el mejor reporte es el de DH, (2013), desgraciadamente contiene muy pocos frutas y verduras, pero explica con mucho detalle las técnicas y procedimientos para la determinación de los componentes de las frutas y verduras. Por ejemplo, en el caso del agua, que ahí le nombran humedad, lo hacen a 102 °C con una mezcla con arena y por métodos gravimétricos, según las normas inglesas. Los valores obtenidos en ese trabajo se anotan con una estrella en las Tablas 1 y 2.

Normalmente en el caso de las arcillas se aceptan varias pérdidas de agua lo que se llama agua suelta o no estructural a menos de 100 °C, agua de estructura a menos de 200 °C y radicales OH a mayores temperaturas. En muchos trabajos de química se acepta que el agua se pierde entre 100 y 120 °C. En este trabajo las temperaturas se podrían colocar en valores más bajos para las 4 etapas como 100, 160, 250 y 300 °C, aunque con mucha variación para cada fruta y verdura.

En el estudio de DH, (2013), la pérdida de agua fue medida a 102 °C, de acuerdo a una noma inglesa, y en nuestro caso llegamos a los 300 °C, así que en general sus valores son menores a los nuestros salvo en un par de casos, como son el pimiento rojo que se extrajo del relleno de las aceitunas y estas estaban preparas en un tipo de salmuera.

Para saber si todas las pérdidas son causadas por el agua hay que hacer ciertas consideraciones. Para ello lo que se podría hacer es determinar la influencia en porciento de los otros componentes que no son el agua. Pero al hacerlo se encuentra que su contribución es muy pequeña cuando se compara con la del agua.

CONCLUSIONES

En este nuevo estudio se encontró que se repiten las etapas de la perdida de agua que en trabajo previo (de Ita *et al*., 2015), pero que se pueden encontrar frutas y verduras con más etapas para la perdida de agua, como son la uva pasa y el pimiento. Además existen vegetales y frutas que después de 300 °C aún pueden perder más masa como son la papa y la uva pasa y el higo.

Por otro lado, materiales pre - secados como la uva pasa no parecen haber perdido toda su agua de baja temperatura o quizá se rehidrataron con el tiempo.

Se encuentra que existe diferencia de contenido de agua entre el aguacate y la lechuga, como un resultado razonable, pero por otro lado, la diferencia de contenido de agua entre la sandía y la zanahoria es muy pequeña para mostrar tanta diferencia en su dureza total. Lo que indica que la estructura de ambas no solo depende del contenido de agua.

El comportamiento de muchas frutas es muy similar en cuanto a pérdidas totales de agua, no así en el caso de las verduras cuyo comportamiento es muy diferente en este aspecto.

Se requieren, por lo tanto, estudios con mayor profundidad en este campo, un ejemplo es la estabilidad térmica de cada componente presente en las frutas y verduras y su variación con la temperatura.

REFERENCIAS

De Ita A., Flores G., Franco F. (2015). Fruits and vegetables dehydration, VII International Congress of Engineering Physics, *IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series,* 582, 1-5 012065, doi:10.1088/1742-6596/582/1/012065.

Department of Health, (DH), U. K, (2013), Nutrient analysis of fruit and vegetables, www.dh.gov.uk/publications, consultado en enero 2015.

Harlan J. R, (1987). Les plantes cultivées et l'homme, Presses universitaires de France, Paris, Francia.

López R., de Ita A., Vaca M. (2007). Energy efficiency of drying of prickly cladodes in a forced convention tunnel. Proceedings 3th International Energy, Energy and Environment Symposium, Évora, Portugal, 1-5 July.

López R., de Ita A., Vaca M. (2009). Drying of prickly pear cactus cladodes (Opuntia ficus indica) in a forced convection tunnel, *Energy Conversion and Management,* 50: 2119 – 2126.

Lopez R., de Ita A., Vaca M., Lizardi A. (2010). Analysis of the specific energy in microwave drying of pickle pear cactus cladodes, 44th Annual Symposium of International Microwave Power Institute´s. Denver, Colorado, USA, Julio 14-16.

Pennington J. A., Spungen J. S. (2010). Bowes & Church's Food Values of Portions Commonly Used. Multimedia CD.

ÍNDICE DE AUTORES

VI Congreso Internacional de Docencia e Investigación Química 2015
Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

A

Acevedo Afanador Laura María · 434
Aduna Espinosa Enrique · 521, 531, 589, 607
Aguilar Alonso Patricia · 1071
Aguilar Lira Guadalupe Yoselin · 1255, 1264
Aguilar Pliego Julia · 552, 789, 1059
Aguilar Valencia Ana Patricia · 415
Alarcón-Hernández Ernesto · 1140
Albarrán Preza Esthela · 930
Aldana González Jorge Iván · 763, 773
Alfaro Fuentes Ricardo · 153
Alfaro Romo Ana Cristina · 1015
Almanza Hernández Fernando · 835
Almaraz Gómez Aarón · 803
Altamirano Torres Alejandro · 1344
Álvarez Hernández Alejandro · 972
Álvarez Morales Brandon Ignacio · 723
Álvarez Rodríguez Carmen · 1190, 1197
Álvarez Romero Giaan Arturo · 1247, 1255, 1264
Ángeles Beltrán Deyanira · 648, 659, 668, 676
Arce Estrada Elsa Miriam · 492, 753, 773
Arellano Collí Antonio Isaac · 803, 828
Arenas Ocampo Martha Lucía · 1233, 1240
Arenas Quevedo Miguel Gonzalo · 480, 796
Ariza Ortega Teresita de Jesús · 1002
Ariza Traslaviña Leidy Bibiana · 87
Arriaga Arana Emma Laura · 1128
Avalos Bravo Armando Tonatiuh · 623
Avalos Bravo Armando Tonatiuh · 18
Ávila Jiménez Miguel · 406, 723, 734, 1181, 1214
Ávila Moreno Javier · 213

B

Balmori Ramírez Heberto · 1344
Bandala Solano Yamir · 82
Barceló Quintal Dagmar Icela · 234, 244, 384, 395
Barragán Rodríguez Efraín · 82
Bautista Ramírez María Esther · 994, 1114, 1128, 1315
Beltrán Piña Blanca Gladiana · 355
Benítez Márquez Elia · 1171, 1176
Betanzos Corona Pedro Ángel · 270
Blanco Martínez Diego Alexander · 87
Bolaños Valerio Emma, · 350
Brambila Colombres Eduardo Miguel · 1071
Brito Arias Marco · 1122
Bustos Martínez Jaime Amadeo · 867, 876

C

Calvo Solano Oscar David · 143
Camacho Díaz Brenda Hildeliza · 1233, 1240
Camacho García Francisco · 492
Campos Carpio Iván · 811
Campos Mendiola Roberto · 1233
Campos-Contreras Jorge E. · 1205
Campoy Otero Emelia · 279, 1190
Cano Wendy · 143
Carbajal Pérez Víctor · 949
Cárdenas Bear César · 1046
Cardiel Blanco María Helena · 1273
Carranza Téllez Vladimir · 1021
Castañeda Briones María Teresa · 1181, 1214
Castañeda Martínez Olga Guillermina · 32
Castañeda Mendoza Adrián Isaí · 773
Castañeda Mercado Israel Emmanuel · 59
Castaños Núñez Alitzel · 1214
Castillo Mínguez Brianda Marcela · 912
Castro Lino Alejandra · 105, 255, 366, 989
Castro Sánchez Alejandro · 811, 818
Catillo Reyna Josefina · 82
Ceniceros Gómez Águeda Elena · 442
Cerdà Martín Víctor · 355
Cervantes Cuevas Humberto · 1015
Cetina A. Víctor M. · 384

Ch

Chávez Fonseca Dalia Paloma · 59
Chávez García María de Lourdes · 699, 707
Chávez Martínez Margarita · 173, 194, 406, 723, 734, 1156, 1181
Chen Lifang · 221, 227, 261, 501, 511
Chen Yu S. · 956
Chiñas López S. G. · 641

C

Contreras Contreras Ricardo · 450
Contreras Larios José Luis · 542, 648, 1181
Contreras María Esther · 68
Corona Becerril David · 930
Corral López Elpidio · 782
Cortés Cerna Jorge · 1021
Cortés Gerardo Marcos Orlando · 668
Cortés Salmerón Oscar Fernando · 707
Cortéz Suarez Víctor Jorge · 858
Crisóstomo Reyes Margarita Clarisaila · 117
Cruz Alejandro · 994, 1002, 1114
Cruz Colín María del Rocío · 406, 1181, 1214
Cruz Jiménez Luis · 465
Cruz Miguel Doralin · 1181
Cruz Ortega Norma Judith · 255, 366
Cruz-Bailón Harlem Haydee · 135
Cruz-Juárez Georgina · 1098
Cuevas Díaz María del Carmen · 1214

D

De Arrascaeta Disiervi José Ignacio · 305
de Ita de la Torre Antonio Silvio · 693, 1351
De la Torre-Zavala Susana · 1098
De Los Santos Camas Gerardo · 753
Del Ángel Aguilera Madai Areli · 568
Delgadillo Hernández Luis Ángel · 589, 607
Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio · 745, 1029
Delgado Cervantes Ángel Andrés · 270
Delgado Moreno Francisco Javier · 279
Delgado Reyes Francisco · 76
Díaz Cástulo Fernando · 125
Díaz Méndez Rosario Berenice · 194, 1156
Díaz Nava María del Carmen · 425
Díaz Ramos Uriel Eduardo · 194, 1156
Domínguez Olivares Melina · 270
Domínguez Soria Víctor Daniel · 789, 1059
Dorantes Sánchez Lorena Mayela · 270
Durán Valencia Cecilia · 1051

E

Elías-Santos Myriam · 1098, 1106
Elizalde Solís Octavio · 796
Escamilla Hernández Max Darío · 1190
Espinoza Tapia Julio César · 634, 903
Estrada Garza Edgar Allan · 1227
Estrada Guerrero José María Daniel · 782, 851
Ezeta Mejía Araceli · 492

F

Fernández Sánchez Lilia · 173, 406, 782, 851
Fernández-Peña Gabriela · 1106
Ferrer Trovato Laura Daniela · 355
Figueroa Lara José de Jesús · 858
Flores Bustamante Jesús Antonio · 941
Flores Gonzalo · 1071
Flores Gutiérrez Tyreese Humberto · 789
Flores Moreno Jorge Luis · 521, 531, 589, 607, 893, 1146
Flores Reyes Jorge Alberto · 471
Flores Saldaña Nayeli Deni · 1009
Flores Sergio Odín · 221, 227
Flores Valle Sergio O. · 300
Flores Valverde Erasmo · 458, 465
Flores-Ávila Carolina · 135
Flores-González María del Socorro · 1106
Fragoso Reséndiz Alfonso · 501
Francisca Franco Velázquez · 1351
Franco Hernández Marina Olivia · 1146

G

Galaviz-Silva Lucio · 1166
Gallegos Pérez América · 818
Gálvez González Héctor Miguel · 843
Gamma-González Silvia Citlalli · 135
García Albortante Julisa · 234, 244, 384, 395
García Báez Venancio Efrén · 314, 994
García Janet, Garduño Marta B. · 714
García Martínez Cirilo · 1039
García Mejía Tania Ariadna · 699, 707
García Méndez José Claudio Cenobio · 803
García Orozco Iván · 980
García Sánchez Miguel Ángel · 1088
García-Fabila María Magdalena · 68
García-Pérez Alejandro Daniel · 1329
Garduño Solórzano Gloria · 1205
Georgina Flores · 1351
Gijón Pedraza Guadalupe Paulina · 789
Gloria López Jiménez · 373
Gómez Espinosa Rosa María · 471
Gómez Lizárraga Karla Karina · 1080
Gómez y Gómez Yolanda de las Mercedes · 1114, 1128, 1315, 1322
González Cortés María del Carmen · 82
González García Julio · 261
González García Samuel · 867, 876
González Olvera Rodrigo · 648, 659, 668, 972
González Piñon Linda Alejandra · 59
González Reyes Leonardo · 641, 903
González Vélez Virginia · 789
González Villanueva Gilberto · 76
González Zimbrón Juan Pablo · 583
Goñi Cedeño Hermilo · 734

Gudiño Negrete Manuel · 287
Guereque Carballo Jesús Adriana · 63
Guerra González Roberto · 893
Guerrero Muñoz Gerardo · 1002
Guillén Guillén Marilia · 745, 1029
Gurian Patrick L. · 1171, 1176
Gutiérrez Arzaluz Mirella · 552, 560, 568, 851, 858
Gutiérrez Rueda Myriam G. · 406
Gutiérrez Ruiz Margarita · 442
Gutiérrez Segura Edith Erielia · 68, 296

H

Hamdan Partída Aída · 867, 876
Haydeé Huerta Robles Margarita Raquel · 153
Heeres Hero Jan · 884
Hernández Cortez J.G · 511
Hernández Gasca Miguel A. · 676
Hernández Hernández Yozelin · 542
Hernández López Roberto Tito · 634
Hernández López Susana · 930
Hernández Martínez Leonardo · 173, 194, 406, 723, 734, 782, 851, 1156
Hernández Monterde Eduardo Adrián · 279
Hernández Moreno Adolfo · 234, 244, 395
Hernández Moreno Edgar Josafat · 648, 659
Hernández Pérez Isaías · 576, 583, 598, 634, 903
Hernández Rodríguez Claudio Francisco · 23, 32
Hernández Romero Oscar Uriel · 616, 628
Hernández Sánchez Martin · 18
Hernández Simbron Erik Ricardo · 616, 628
Hernández Tanguma Alejandro · 1009
Hernández Torres Mario Alberto · 1227
Hernández Vargas Iván · 1051
Hernández-Cortez Jesús Gerardo · 480
Herrera Camacho Irma · 1071
Herrera Rojas Diana · 279
Holguín Quiñones Saúl · 97
Holguín Quiñones Saúl · 956
Holguín Quiñones Saúl · 966
Hurtado Mariles Alejandro · 1322

I

Ibáñez Hernández Miguel · 1122, 1134
Ibáñez-Hernández Miguel · 1140
Ibarra Alvarado I. Argel · 912
Ibaven López Mario · 59, 63
Illescas Martínez Francisco Javier · 425
Iruegas Buentello Francisco · 1166
Iturríos Santos María Isabel · 117
Iuga Cristina · 835

J

Jacobo-Herrera Nadia J. · 1300
Jaramillo Vigueras David · 803, 811, 828
Jiménez Aparicio Antonio Ruperto · 1233, 1240
Jiménez Hernández Abraham · 105, 989
Jiménez Matías Saraí · 270
Jiménez Zúñiga Marcos Ignacio · 1315
Juárez Juárez Minerva · 314, 350

K

Kaziev Garry Z. · 956, 966
Kirichenko Olga A. · 956

L

Labastida Jaimes Diana Laura · 1197
Lara Hernández Minerva · 634
Laura Ramos Casillas · 373
Leal Quezada Luz Olivia · 355
Lee Faviel Hilda del Carmen · 204
Lilia Fernández Sánchez · 1156
Lima Muñoz Enrique · 893
Loera Serna Sandra · 686, 714
Lomas Romero Leticia · 659, 668, 676
López Bonilla Argelia · 1233, 1240
Lopéz Chuken Ulrico Javier · 384
López Chuken Ulrico Javier · 244
López Goerne Tessy María · 867, 876
López Hernández Leiny Karla · 442
López López César · 818
López Medina Ricardo · 576, 583, 598, 641, 835, 903
López Morán Evoli Noemí · 1071
López Nájera Pamela Guadalupe · 63
López Olivares Guadalupe · 105, 255, 366, 989
López Pérez Lidia · 884, 920
López Ramírez Simón · 1051
López Rizo María Fernanda · 270
López Urrutia Eduardo R. · 1190
López-Santiago Norma Ruth · 135, 185, 442
Luis Martín Gónzález González Arispe · 723
Luna Morales María Elena · 125

M

Macías Salinas Ricardo · 796
Maldonado-Blanco María Guadalupe · 1098, 1106
Manrique Hernández Emilio J. · 395
Manríquez Ramírez María Elena · 261, 480, 492, 501, 511, 753, 796
Manzo Robledo Arturo · 753
María Teresa Ramírez Apan · 1300

Márquez Ahumada José Dolores · 59
Márquez López Daniel M. · 300
Martin Maye Geovanni · 1247
Martínez Delgadillo Sergio Alejandro · 576, 641
Martínez Domínguez Mario Iván · 287
Martínez García Martha · 1190
Martínez Jardines Luis Gerardo · 442
Martínez Jiménez Anatolio · 634, 843
Martínez M. Yosinia · 384
Martínez-García Martha · 1197, 1205
Martínez-Vázquez Mariano · 1300
Maubert Franco Ana Marisela · 576, 583, 598, 912
May Lozano Marcos · 576, 583, 598, 616, 628, 634, 641, 835
Medina Mendoza Manuel · 616, 628
Meléndez Balbuena Lidia · 105, 255, 366, 989
Meléndez Estrada Jorge · 204, 213
Melián-Cabrera Ignacio · 884, 920
Méndez García José Claudio Cenobio · 811, 828
Mendoza Espinosa Daniel · 972
Mendoza Jiménez Leslie · 1205
Mendoza Lozada Brenda Yazmín · 40, 51
Mendoza Ramos Laura Esmeralda · 699
Mendoza-Pérez Jorge A. · 300
Millán Pacheco César · 1088
Miranda Velásquez Lylia Graciela · 1221, 1339
Molina-Garza Zinnia Judith · 1166, 1221
Molina-González María Graciela · 1307, 1329
Monroy Mendieta Ma. Magdalena · 194
Monsalvo-Reyes Alejandro C. · 1205
Montaño Samaniego Mariela · 1134
Montero Matías Eva Daniela · 1128
Montes de Oca Yemha María Guadalupe · 763, 773
Mora Rodríguez Asiloé Jasmina · 745
Morales Irigoyen Erika Elizabeth · 1146
Morales Jaimes Marbella · 350
Morales Juárez Telesforo Jesús · 980
Morales Medina Julio César · 1071
Morales Sánchez Leticia Andrea · 97, 966
Morales Sánchez Virginia · 97
Morales Zamudio Enrique · 442
Moreno Montiel Noemí · 1046
Múgica Álvarez Violeta · 552, 560
Munguia-Robledo Susana · 1281
Muñoz Ávila Susana · 366
Muñoz-Morales Leslie Yareli · 1329
Muro Urista Claudia Rosario · 425

N

Nájera Castañeda Bruno · 1197
Natividad Martínez Graciela · 1197
Nava Álvarez Raquel · 314, 350
Negrón Silva Guillermo Enrique · 648, 659, 668, 676, 972
Nieto-Camacho Antonio · 1300
Noguez Mora Carlos · 941
Nolasco Fidencio Juan Jesús · 76
Núñez Francisco · 221, 227
Núñez González María Adrián · 1339

O

Olmos-García Ricardo Ernesto · 1329
Olvera García Juan Carlos · 763
Olvera Neria Óscar · 903
Ordorica Vargas Miguel Angel · 1291
Oreshkina Anastasia V. · 966
Ortega Aguilar Rosa Elena · 425
Ortiz Iniesta María Jesús · 884
Ortiz Islas Emma Elisa · 867, 876
Ortiz Romero Vargas María Elba · 305, 686, 714
Oseguera Guerra Berenice · 1122, 1134, 1140
Osorio Jorge · 828
Osornio Velázquez Cecilia · 972

P

Pacheco-Salazar Víctor Francisco · 68
Padilla Ramírez Amando José · 287, 941, 949
Páez Hernández María Elena · 1255, 1264
Palacios Grijalva Laura Nadxieli · 843
Palomar Pardavé Manuel Eduardo · 763, 773
Panamá Armendáriz Iván · 941, 949
Pantoja Neria Fabián Gabriel · 811, 818
Pardo-Ríos Sandra Guadalupe · 1329
Patiño Hernández Violeta Montserrat · 1205
Pavón Silva Thelma B. · 415
Pedraza Avella Julio Andrés · 434
Penieres Carrillo José Guillermo · 76
Peña Rosas Ulises A. · 1021
Peralta Cruz Javier · 1009
Peralta Robledo Ricardo Emmanuel · 300, 1046
Peralta-Zaragoza Oscar · 1134, 1140
Pereyra García Yazmín · 173
Pereyra Ramos Carlos · 782, 851
Pérez Magaña Blanca Elisa · 23, 32
Pérez Olvera Luis David · 616, 628
Pérez-Lima Carlos Enrique · 1329
Pinedo Hernádez Samantha Yadira · 296
Piña Barba María Cristina · 1080
Plascencia Barrera Gabriel · 803, 811, 818
Plascencia Gabriel · 828
Portilla Pineda Margarita · 82

Q

Quintana Vega Miriam Angelina · 1233
Quiroz-Martínez Humberto · 1106

R

Ramírez Angulo Javier · 82
Ramírez Cerón Guadalupe · 204
Ramírez Cortina Clementina Rita · 434
Ramírez Quirós Yara · 305, 714
Ramírez Ramírez Jeans Wills · 745, 1029
Ramírez Silva María Teresa · 763
Ramírez Sotelo María Guadalupe · 1315, 1322
Ramírez-Moreno Ernesto · 1273, 1281
Ramos Reyes Giovanni Manuel · 835
Rebollo Paz Jacqueline · 117
Reyes Guzmán Jecika F. · 560
Reyes Ortega Yasmin · 980
Reza San Germán Carmen · 480
Ríos Guerra Hulme · 76
Roa Limas Carlos · 173
Roa Morales Gabriela · 415
Rodas Suárez Oscar Rodolfo · 1009
Rodríguez Arzave Juan Antonio · 1166, 1221, 1227, 1339
Rodríguez Ávila José Antonio · 1255, 1264
Rodríguez de Santiago Mario · 18
Rodríguez Flores Verónica · 458
Rodríguez González Francisco · 1240
Rodríguez Rodríguez Sara del Carmen · 159, 165
Rodríguez Rosales Miriam G. · 395
Rodríguez Tzompantzi Victoria · 1021
Rodríguez-Guerra Raúl · 1098
Rojas García Elizabeth · 576, 583, 598, 628, 641, 835, 912
Rojas Hernández Alberto · 1255, 1264
Romero Coronel Graciela · 159, 165
Romero Hernández Adrián · 492, 501
Romero Romo Mario Alberto · 763, 773
Rosas Hernández Yuliana · 1240
Rosas Reyes Ricardo · 980
Rubio Argüelles Job Rafael · 623
Ruiz Loaiza Lorena · 1221

S

Salas Erik · 828
Salas Rojas Erick · 803
Salazar Peláez Mónica Liliana · 234, 244
Salazar Salazar Rodrigo · 616
Salcedo Luna M. Cecilia · 723
Salmones José · 542
Sánchez Barbosa Sandra · 1291
Sánchez Minero José Felipe · 623, 1046
Sánchez Repizo Otoniel · 23
Sánchez Rosas Teresa de Jesús · 903
Sánchez Ventura Yedid · 105
Sánchez-Cedillo Jorge · 1140
Sánchez-Monroy María. Beatriz · 1300
Sandoval-Coronado Carlos Francisco · 1098, 1106
Santana Cruz Alejandra · 589, 607, 893, 1146
Santoyo Stephano Martha Alicia · 1227
Schiavon Nieto Sandra · 1080
Serrano Rosas Iván · 1307
Serratos Álvarez Iris Natzielly · 1088
Solache Ríos Marco José · 296
Solís Correa Hugo Eduardo · 234, 244, 305, 384, 714
Sosa Pérez Bernardo · 1009
Sosa Rivadeneyra Martha · 255
Soteno Arano Susana Guadalupe · 521, 531, 589, 607
Soto López Ismael · 105, 366, 989
Soto Portas María Lídice · 178, 589, 607, 893
Soto Téllez María de la Luz · 173, 194, 734, 782, 851, 1156
Stash Adam I. · 956
Stepnova Anna F. · 966
Suarez Castillo Oscar R. · 972

T

Téllez Jurado Lucía · 1344
Téllez Montes Yazmín de las Nieves · 213
Tello Solís Salvador Ramón · 1080, 1088
Tobón Gómez Maurilio · 623
Tolentino Juan Eduardo · 63
Torres Hernández Yaret Gabriela · 1344
Torres Rodríguez Miguel · 552, 560, 568, 858
Torres Romero Lady Johana · 87
Trinidad Ramírez Itzel Anayelli · 1197
Trujillo García Pilar · 1021
Trujillo-Chávez Gonzalo · 1273, 1281
Tzompatzi Francisco · 221

U

Urbina Valle Efrén · 753
Urquiza Castro Claudia Ivette · 659
Urrutia Trejo Griselda Anahí · 63

V

Valdez Salazar Virginia Guadalupe · 480
Valero María José · 598
Valladares Rodríguez María Rita · 458, 465
van Eck Ernst · 920
Vargas Anaya Elizabeth · 255
Vázquez Rivas Elizabeth · 425
Vázquez Tamara · 542
Vázquez Villalobos José Carlos · 59
Vega Loyola Miriam · 450
Vega Paz Araceli · 395
Velázquez López Edgar · 552
Velázquez Monroy María de la Luz · 1291
Velázquez Rendón Elizabeth · 1009
Vicente Escobar Jonathan Osiris · 1088

Vigueras Santiago Enrique · 930
Villalobos Ezeta Jorge Luis · 279
Villaseca Eddy Abraham Alonso · 450

W

Wang Jin An · 221, 227, 261, 501, 511

Z

Zamora Celis Blanca · 40, 51
Zamora Suárez Andrés · 1255
Zeifert Beatriz · 542
Zentella-Dehesa Alejandro · 1300
Zúñiga Moreno Abel · 796