ISSN: en trámite
Publicación anual

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

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

Universidad Autónoma Metropolitana
Casa abierta al tiempo Azcapotzalco

CBI DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
UAM - AZCAPOTZALCO

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. Salvador Vega y León
RECTOR GENERAL

M. en C. Q. Norberto Manjarrez Ávila
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

Dra. María de Lourdes Delgado Núñez
DIRECTORA DE LA DIVISIÓN

M. en C. Teresa Merchand Hernández
SECRETARIA ACADÉMICA

Fis. Luisa Gabriela del Valle Díaz Muñoz
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS BÁSICAS

M. en C. Roberto Alcántara Ramírez
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE ELECTRÓNICA

Dra. Margarita M. González Brambila
JEFA DEL DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

Dr. Francisco González Díaz
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE MATERIALES

Dr. Jesús Isidro González Trejo
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE SISTEMAS

...

C. P. Rosa María Benítez Mendoza
JEFA DE LA OFICINA DE PRODUCCIÓN EDITORIAL Y DIFUSIÓN DE EVENTOS

D. C. G. Azalea Idalid Martínez Pérez
DISEÑO DE PORTADA

...

Dra. María Teresa Castañeda Briones
M. en C. Margarita Chávez Martínez
Dra. Marisol Espinoza Castañeda
M. en C. Hermilo Benito Goñi Cedeño
M. en C. María Rita Valladares Rodríguez
COMITÉ EDITORIAL

REVISTA TENDENCIAS EN DOCENCIA E INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA. Año 2, Número 2, enero-diciembre de 2016, 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, Ciudad de México y Av. San Pablo 180, Edificio H, 1er. Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México, Tel. 53189011 EXT. 104. Editora Responsable: Dra. María Teresa Castañeda Briones. Certificado de Reserva de Derechos al Uso Exclusivo del 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, Unidad Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, Edificio G, 2°Piso, Col. Reynosa Tamaulipas, Delegación Azcapotzalco, C.P. 02200, Ciudad de México; fecha de la última modificación: 31 de diciembre de 2016. Tamaño del archivo 41 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.

COMITÉ CIENTÍFICO EVALUADOR

No.	EVALUADOR	INSTITUCIÓN
1	Dr. Julio Bastos Arrieta	Enginyeria Química Campus UPC-Sud.08028 Barcelona, España
2	Dr. Alejandro Ibarra Palos	Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad Morelia, UNAM
3	Dr. Gerzon Eusebio Delgado Arciniegas	Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela, Departamento de Química, Facultad de Ciencias
4	Dra. María del Pilar Gutiérrez Amador	Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Escuela Superior de Apan, Hidalgo, México
5	Dr. Marcos Flores Álamo	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, (USAI)
6	M. en C. Nayeli López Balbiaux	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, (USAI)
7	Dra. María de Lourdes Chávez García	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
8	Q. María Kenia Zamora Rosete	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
9	Dra. Carmela Crisóstomo Lucas	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
10	M. en C. José Francisco Gómez García	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
11	M. en C. Víctor Fabián Ruíz Ruíz	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
12	M. en C. Imelda Velázquez Montes	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear

13	Dr. Jorge Morgado Moreno	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química. Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
14	Dr. Alfonso García Márquez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
15	Dra. Ana Laura Maldonado Hermenegildo	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Química Inorgánica y Nuclear
16	Mtro. Rafael Ibarra Contreras	Universidad Nacional Autónoma de México, México. Facultad de Química Departamento de Idiomas
17	Dr. Gustavo Tavizón Alvarado	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Física y Química Teórica
18	Fernando Colmenares Landín	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Física y Química Teórica
19	Dra. Kira Padilla Martínez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Física y Química Teórica
20	Dr. Carlos Cosio Castañeda	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Física
21	Dr. Mariano Pérez Camacho	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química Departamento de Ingeniería Química
22	Dr. José Alfredo Vázquez Martínez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
23	Dr. Fernando León Cedeño	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
24	Dr. Blas Flores Pérez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
25	M. en C. Margarita Romero Ávila	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica

26	Dr. Héctor García Ortega	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
27	Dr. Lino Joel Reyes Trejo	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Facultad de Química, Departamento de Química Orgánica
28	Dr. Carlos Ignacio Mendoza Ruiz	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Instituto de Investigaciones en Materiales Departamento de Polímeros
29	M. en C. José Raziel Álvarez	Universidad Nacional Autónoma de México, C.U. Instituto de Investigaciones en Materiales Laboratorio de Materiales Cerámicos, México
30	M. en C. Blanca Zamora Celis	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
31	Dr. Carlos Gómez Yañez	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
32	Dra. Elsa Miriam Arce Estrada	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
33	Dra. Rosa de Guadalupe González Huerta	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
34	Dr. Luis Alejandro Galicia Luna	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
35	Dr. Enrique Rico Arzate	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
36	Dr. Gregorio Zacahua Tlacuatl	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
37	Dr. José Javier Castro Arellano	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
38	M. en C. Margarito Coronado Maldonado	Instituto Politécnico Nacional

		Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
39	Dr. Miguel Ángel Valenzuela Zapata	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
40	Dr. Enrique Aguilar Rodríguez	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
41	M. en C. Efrén Urbina Valle	Instituto Politécnico Nacional Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, México
42	Dra. Gloria Caminal Saperas	Institut de Química Avançada de Catalunya. IQAC.CSIC, España
43	Dra. Libertad Leal Lozano	Universidad Autónoma de Nuevo León. Departamento de Biología Celular y Genética, Facultad de Ciencias Biológicas, México
44	Dra. Margarita Bernabe Pineda	Universidad de la Cañada. Oaxaca, México
45	Dra. Patricia Aguilar Alonso	Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México
46	Dra. Teresa Vicent Huget	Universitat Autonoma de Barcelona, Departament d'Enginyeria Química. España
47	Dra. Virginia Robinson Fuentes	Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de Ciencias Médicas y Biológicas, México
48	IBQ Patricia Robles Madrigal	Instituto Politécnico Nacional, CECyT "Miguel Othón de Mendizábal", Academia de Técnico Laboratorista Químico, México
49	M en C. María Margarita Pérez Arrieta	Instituto Politécnico Nacional, CECyT "Miguel Othón de Mendizábal", México
50	Q. Elvia del Socorro Reynoso Herrera	Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Análisis Térmico
51	Dra. Adda Jeanette García Chéquer	Unidad de Investigación Médica en Enfermedades Infecciosas. Centro Médico Nacional Siglo XXI, IMSS, México
52	M. en C. Rosa Elena Ortega Aguilar	Instituto Tecnológico de Toluca, México
53	M. en C. María del Socorro Alpízar Ramos	Universidad Nacional Autónoma de México
54	Dr. Jorge Meléndez Estrada	Instituto Politécnico Nacional, México
55	Dra. Francisca Blanquez	Escola d'Enginyeria. Barcelona, España

56	Dr. Sergio Andrés Águila Puentes	Universidad Nacional Autónoma de México, Centro de Nanociencias y Nanotecnología
57	Dra. Patricia Castilla Hernández	Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Xochimilco, México
58	M. en C. Beatriz King Díaz	Universidad Nacional Autónoma de México
59	Dr. Rogelio Rodríguez Sotres	Universidad Nacional Autónoma de México
60	Dra. Sylvie Le Borgne	Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Cuajimalpa, México
61	Dra. Carmen Magdalena Reza San Germán	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería e Industrias Extractivas, México
62	Dra. Erika Rodríguez Sevilla	Universidad Nacional Autónoma de México
63	Dr. Armando Ramírez Serrano	Facultad de Química, UAEMex
64	Dr. David Corona Becerril	Facultad de Química, UAEMex
65	Dr. Roberto Machuca Velasco	Universidad de Chapingo, México
66	Dra. América María Ramírez Arteaga	Universidad de Chapingo, México
67	Dra. Ma. Amparo Borja De La Rosa	Universidad de Chapingo, México
68	Dra. María Elena Bravo Gómez	Facultad de Medicina, UNAM, México
69	Dra. Martha Lilia Domínguez Patiño	Universidad Autónoma del Estado de Morelos, México
70	M. en C. Luz Alejandra Castillo Alanis	Facultad de Medicina, UNAM, México
71	M. en C. Victor Manuel Feregrino Hernández	ESIQIE, IPN, México
72	M. en Ed. María Andrea Suárez García	FES Acatlán, UNAM, México
73	M. en Q. Jesús Alejandro López Gaona	DCBI, UAM Iztapalapa, México
74	Mtra. Ana Margarita Arrizabalaga Reynoso	Facultad de Química, UAEMex
75	Mtra. Ana María Palma Tirado	Instituto Tecnológico de Celaya, México
76	Mtra. Frazzi Gómez Martínez	Facultad de Química, UAEMex
77	Dr. Francisco Javier López Muñoz	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México
78	Mtra. Ruth Velásquez García	Universidad Pedagógica Nacional Unidad 63, México

79	Dr. Jorge Alberto Mendoza Pérez	Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Sistemas Ambientales
80	Mtro. Alejandro Anaya Durán	Universidad La Salle A.C, México
81	Mtro. Alfredo Rutilio Márquez López	Facultad de Química, BUAP, México
82	Mtro. José Clemente Reza	ESIQIE, IPN, México
83	Dr. Benito Samano Nájera	Facultad de Química, UAEMex
84	Dr. Gilberto G. Cardeña Pérez	Universidad Hispano, México
85	Dr. Iván García Orozco	Facultad de Química, UAEMex
86	Dra. Araceli Amaya Chávez	Facultad de Química, UAEMex
87	Dra. Liliana Ivette Ávila Córdova	Facultad de Ingeniería, UAEMex
88	Dra. Margarita Rosa Gómez Moliné	Facultad de Química, UAEMex
89	Dra. Martha Díaz Flores	Facultad de Química, UAEMex
90	Dra. Rosalva Leal Silva	Facultad de Química, UAEMex
91	Ing. Q. Sandra Luz Rodríguez Hernández	Instituto Tecnológico de Querétaro, México
92	M. en C. Alfredo Velásquez Márquez	Facultad de Ingeniería, UNAM, México
93	M. en C. Daniel Gerardo Bencomo Trejo	Instituto Tecnológico Superior de Nuevo Casas Grandes, Chih. México
94	M. en C. Luis Ernesto Guerlach Barrera	Universidad de Sonora, México
95	Dra. Marilú Chávez Castillo	Universidad Autónoma del Estado de Morelos
96	M. en C. Juan José Espejel Montes	Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Laboratorio Calidad de Suelos. Depto. de Ingeniería en Sistemas Ambientales, México
97	M. en C. Pedro Pablo Ku Pech	Universidad Autónoma de Campeche. Facultad de Ciencias Químico Biológicas, México
98	Dra. Guadalupe Virginia Nevárez Morillón	Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, México
99	M. en C. Gumercinda Corona Alvarez	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México
100	Dra. Beatriz Rocha Gutiérrez	Universidad Autónoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas, México
101	M. e C. Jorge Martín Alférez Chávez	Universidad Autónoma de Aguascalientes, Departamento de Bioquímica, México

102	M en C. Francisco Rojo Callejas	Universidad Nacional Autónoma de México, Fac. Química, Depto. Química Analítica
103	I.B.Q. Francisco Javier Ramírez Castellanos	Instituto Politécnico Nacional. Escuela Nacional de Ciencias Biológicas. Laboratorio Calidad de Suelos. Depto. de Biofísica, México
104	Dr. José Luz González Chávez	Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Departamento de Química Analítica
105	M. en C. Graciela Romero Coronel	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Departamento de Química Inorgánica, México
106	Dra. Yolanda Caballero Arroyo	Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias. Química Orgánica
107	M en C. Silvia Bello Garcés	Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química
108	Dr. Juan Jáuregui Rincón	Universidad Autónoma de Aguascalientes, Departamento de Química, México
109	M. en C. Claudia Ivette Hernández García	Instituto Politécnico Nacional, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, México
110	Dra. Elizabeth Toríz García	Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Campus Estado de México

SECCIONES POR TEMÁTICA

Sección 1. Ciencias Afines

Ciencias Afines

Sección 2. Educación Química

Educación Química

Sección 3. Química Ambiental

Higiene y Seguridad en Química

Legislación Ambiental

Química Analítica

Química del Agua

Química del Aire

Química del Suelo

Química Verde

Residuos Peligrosos

Toxicología Química

Sección 4. Química de Materiales

Catálisis

Cerámicos

Cristaloquímica

Electroquímica

Fisicoquímica

Ingeniería Química

Microscopía

Metalurgia

Minerales

Nanoquímica

Polímeros

Química Inorgánica

Química Orgánica

Química del Petróleo

Química Teórica

Sección 5. Química de la Vida

Bioquímica

Biotecnología

Microbiología

Química de Alimentos

Química de Medicamentos y Salud

Química de Productos Naturales

CONTENIDO

SECCIÓN 1. CIENCIAS AFINES CA1

Modelado de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas a altas concentraciones _____ CA2
Predicción de la formación de los hidratos de gas utilizando ecuaciones de estado cúbicas (RK, PR) ___ CA7
Composición química de la madera de Morus celtidifolia Kunth _____ CA15
Dos propiedades mecánicas de la madera Tamarindus indica L. impregnada y sin impregnar _____ CA20
La química a través de la lente de la ciencia forense: validación de pruebas a la gota para la identificación presuntiva de sustancias controladas _____ CA25
ÍNDICE DE AUTORES CA32

SECCIÓN 2. EDUCACIÓN QUÍMICA.....EQ1

Diseño de una estrategia para la evaluación del factor de aceptabilidad ambiental en experimentos de química en la UAM-I _____ EQ2
Asimilación de contenidos y aprendizaje mediante el uso de video tutoriales en los procesos de recubrimiento electrolítico _____ EQ10
La actitud de los alumnos hacia el conocimiento de Química, en el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE-IPN_____ EQ15
La actitud hacia la clase de Química de los alumnos del primer nivel de la Carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE -IPN _____ EQ22
Construcción y validación de ítems para evaluación diagnóstica de estudiantes de Metodología Científica II de la carrera de Biología, FESI, UNAM _____ EQ30
Diagnóstico del nivel de conocimientos de estudiantes que ingresan a Metodología Científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, UNAM _____ EQ40
Estrategia didáctica en la enseñanza de la nomenclatura química inorgánica _____ EQ47
Desarrollo de competencias mediante la experimentación en asignaturas de química _____ EQ52
ÍNDICE DE AUTORES.....EQ59

SECCIÓN 3. QUÍMICA AMBIENTAL.....QA1

Química Ambiental QA3
Deslignificación del bagazo de agave mediante procesos de ozonización _____ QA4
Calidad del agua en humedales costeros del Golfo de México _____ QA11
Química Analítica QA16
Caracterización de jales mineros para recuperación de elementos estratégicos (Ga, In, Ge y tierras raras) _____ QA17
Estudio de biodegradación por Chlorella vulgaris de aminas alifáticas usadas como agentes de flotación _____ QA23
Efecto de la adición de aminas usadas como colectores en el crecimiento de Chlorella vulgaris _____ QA32
Evaluación fisicoquímica del suelo como indicador en la calidad y extracción de ácidos húmicos (AHs) en Hidalgo, México _____ QA40
Química del Agua QA47
Evaluación de la calidad del agua de la laguna de Chignahuapan, Almoloya del Río, Edo. de México _____ QA48
Obtención de Quitosano a partir de jaiba por un método químico y la formación de perlas para retención de colorante _____ QA59
Arsenic Contamination Associated to Hydrologic Confinement a Case Study Report _____ QA67
Propuesta de tratamiento al agua del pozo de extracción "Santa María Amajac" en San Salvador, Hidalgo _____ QA71
Bioadsorción de Pb (II) utilizando bagazo de coco y olote de maíz del municipio de Zacualpan de

Amilpas, Morelos _____ *QA77*
Adsorción de Cu (II) utilizando bagazo de coco y olote de maíz del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos _____ *QA83*
Evaluación de contaminantes en agua y sedimentos del canal "Río de la Compañía" al Oriente del Estado de México _____ *QA90*
Química del Suelo ***QA96***
Metales tóxicos en polvos de una avenida de alto aforo vehicular de la Ciudad de México _____ *QA97*
Problemática a la salud y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas organofosforados por plantación de hortalizas en Vega de Metztitlan, Hidalgo _____ *QA102*
Química Verde ***QA108***
Producción verde de un poliéster alifático _____ QA109
Síntesis de nanopartículas de plata usando como agente reductor extracto de epazote: Efecto antimicrobial en el fruto del annono. _____ *QA116*
Síntesis verde de nuevas iminas quirales halogenadas _____ *QA120*
Síntesis verde de una nueva imina quiral y su complejo con Pd(II) _____ *QA124*
Toxicología Química ***QA127***
Efecto tóxico de la acrilamida en ratas Wistar hembra _____ *QA128*
ÍNDICE DE AUTORES ***QA135***

SECCIÓN 4. QUÍMICA DE MATERIALES **QM1**
Catálisis ***QM4***
Síntesis de materiales catalíticos de cobalto y cerio _____ *QM5*
Sistemas CaO-CuO y MgO-CuO para la adsorción de dióxido de carbono _____ *QM10*
Determinación de las propiedades ácidas en materiales de Al_2O_3 y TiO_2 sulfatados _____ *QM16*
Síntesis de β-nitro estirenos en presencia de MCM-41/Al _____ *QM23*
Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxido doble laminar Fe/Mg _____ *QM27*
Estabilidad de catalizadores Ni soportados en ZrO_2 durante la hidrogenación selectiva de CO_2 hacia metano _____ *QM31*
Síntesis y medición de acidez superficial de catalizadores soportados en SBA-15 _____ *QM37*
Degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5 (RB-5) empleando zeolitas naturales modificadas térmicamente _____ *QM42*
Síntesis y evaluación catalítica de la zirconia sulfatada soportada en MCM-41 y SBA-16 _____ *QM49*
Estudio de catalizadores monolíticos de Ag/Al_2O_3 y catalizadores monolíticos bimetálicos de $Pt-Ag/Al_2O_3$ promovidos con WOx _____ *QM56*
Efecto del catalizador $Pd/\square$-Al_2O_3 en el hidrotratamiento de ácido oleico _____ *QM66*
Síntesis y caracterización de $ZnTiO_3$ hexagonal mediante el método sol-gel _____ *QM70*
Síntesis de hidrotalcitas Cu/Al y su uso como catalizadores en la síntesis de triazoles _____ *QM74*
Cerámicos ***QM80***
Síntesis de películas de ZnO:Ag obtenidas mediante sol-gel cristalizadas con infrarrojo _____ *QM81*
Síntesis de polvos de $SnO_2:Sb_{3+}$ _____ *QM86*
Síntesis y estudio de material luminiscente $PbTiO_3Sm_{3+}$ _____ *QM91*
Cristaloquímica ***QM98***
Estudio estructural de un derivado metálico del ácido α-hidroxicarboxílico _____ *QM99*
Caracterización estructural del ácido 2-amino-2-oxoacético _____ *QM105*
Electroquímica ***QM110***
Preparación y caracterización del complejo polianilina-fluconazol, como pigmento en un recubrimiento anticorrosivo _____ *QM111*
Evaluación electroquímica del efecto antioxidante de extractos de semillas de naranja y limón sobre la oxidación de adenina y uanina _____ *QM119*
Fisicoquímica ***QM125***
Estructura de fluidos coloidales binarios _____ *QM126*

*Cinética de reacciones químicas a través de observables*_____*QM131*
Ingeniería Química ***QM137***
*Síntesis sustentable de 2-metílpiridina y piridina a partir de acetol: análisis termodinámico*_____*QM138*
Microscopía ***QM144***
*Estudio de MEB, de estatosporas fósiles de crisofíceas del suelo lacustre del Municipio de Lerma de Villada, Edo. de México*_____*QM145*
*Efecto del ultrasonido en la síntesis de TiO_2*_____*QM151*
Mineralogía ***QM156***
*Estudio y caracterización de Turmalina de Suaqui Grande, Sonora México*_____*QM157*
Nanoquímica ***QM167***
Efecto del método de síntesis y activación de la MOF HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno
_____QM168
*Síntesis de MWCNTs a partir de materiales híbridos metal- orgánicos y su aplicación al almacenamiento de hidrógeno*_____*QM177*
Polímeros ***QM183***
*Espectrofotometría del PET y PVC basado en Transmitancia*_____*QM184*
Química Inorgánica ***QM189***
*Síntesis y caracterización de 12-tungstoborato del ácido nicotínico*_____*QM190*
*Síntesis y caracterización de 12-molibdofosfato de 6-azepan–2–ona $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$*_____*QM195*
*Estabilidad de compuestos de coordinación en reacción de sustitución de ligando: a) en solución y temperatura; y b) mecanoquimicamente, para obtener Libetenita*_____*QM200*
*A tetraiodo cuprate NHC-MIC biscarbene proligand: coordination chemistry and preliminary catalysis*_____*QM206*
*Síntesis de Películas delgadas de $LuVO_4$: Eu^{3+}, Bi^{3+} con propiedades luminiscentes*_____*QM212*
*Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales*_____*QM219*
Química Orgánica ***QM231***
*Bromación regioselectiva de 6-(2´-cloro-6´-fluorofenil)-5,6-dihidrobenzoimidazo[1,2-c]-quinazolina. Asignación y correlación estructural de dos compuestos bromados obtenidos*_____*QM232*
*Síntesis de Iminas*_____*QM236*
*Óxido de grafito funcionalizado con derivados y análogos de o-fenilendiamina, síntesis y caracterización*_____*QM240*
*Síntesis Diastereoselectiva de Propargilaminas Catalizadas por Cu-MCM-41*_____*QM246*
*Síntesis multicomponente de 2-oxa-10,12,14 triazatetraciclo [7.5.1.$0_{1,9}$.$0_{10,13}$]pentadeca-2,4,6,11-tetraeno: un caso particular de efecto estereoelectrónico*_____*QM250*
*Estudio de la reacción de Cannizzaro de aldehídos aromáticos monosustituidos mediante irradiación de microondas*_____*QM254*
Química del Petróleo ***QM260***
*Efecto de la temperatura de reacción en el hidrotratamiento de aceite Ku-Maloob-Zaap utilizando un heteropoliácido ($H_3PMo_{12}O_{40}$)*_____*QM261*
Química de Superficies ***QM266***
*Síntesis y caracterización de aerogel de sílice mediante la técnica Sol-Gel*_____*QM267*
Química Teórica ***QM272***
*Cálculo de la coordenada intrínseca de la reacción (IRC) para obtener ácido isocianídrico (HNC) a partir del ácido cianídrico (HCN)*_____*QM273*
*Mecanismo de reacción para la obtención del propen-2,3-diol a partir de la deshidratación catalizada de glicerol*_____*QM280*
*Análisis topológico de los efectos cooperativos en conglomerados de agua $(H_2O)_n$, n=2—6*_____*QM286*
ÍNDICE DE AUTORES ***QM292***

SECCIÓN 5. QUÍMICA DE LA VIDA **QV1**
Bioquímica ***QV3***

Efecto del 2,4-Dinitrofenol sobre el fenotipo de resistencia en bacterias multirresistentes a antibióticos _____ *QV4*

Determinación de las interacciones no-covalentes del complejo base libre de tetrasulfoftalocianina-Lisozima _____ *QV9*

Elucidación de la irreversibilidad en la desnaturalización térmica de la mioglobina _____ *QV16*

Inmunoexpresión de enzimas antioxidantes en embriones de rata en cultivo en presencia de una elevada concentración de glucosa y poliaminas _____ *QV23*

Biotecnología QV33

Biorremediación de suelo contaminado con hidrocarburos totales de petróleo (HTP´s) _____ *QV34*

Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas de oro para su uso en biosensores _____ *QV40*

Microbiología QV45

Electrotransformación del gen gfp en E. coli W3110 _____ *QV46*

Evaluación del efecto antimicrobiano de saponita de Cu y Cu/Mg _____ *QV55*

Prevalencia de Borrelia burgdorferi sensu lato en garrapatas de venado cola blanca (Odocoileus virginianus), venado bura (Odocoileus hemionus) y borrego cimarrón (Ovis canadiensis) en dos localidades de Sonora _____ *QV61*

Evaluación de la actividad tripanosomicida de 4 extractos metanólicos de plantas con uso medicinal __ *QV65*

Microbial induced corrosion by ferric–reducing bacteria isolated from an oil separation tank _____ *QV69*

Química de Alimentos QV77

Determinación del índice de Saponificación de once margarinas de mesa mediante un método a microescala _____ *QV78*

Análisis térmico de los carbohidratos _____ *QV82*

Química de Medicamentos y Salud QV87

Country level associations among diarrhea, pneumonia in children, and environmental factors _____ *QV88*

Embrioprotección por ácido fólico en ratas SHR tratadas con nifedipino _____ *QV94*

Daño histológico renal sin alteración de parámetros bioquímicos, en ratas gestantes tratadas con L-NAME, y reversión con vitamina C _____ *QV102*

Química de Productos Naturales QV110

Evaluación fitoquímica, fisicoquímica y farmacológica de Maguey Morado (Rhoeo discolor) _____ *QV111*

ÍNDICE DE AUTORES QV122

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

SECCIÓN 1.
CIENCIAS AFINES

ÍNDICE

Modelado de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas a altas concentraciones ____ *CA2*

Predicción de la formación de los hidratos de gas utilizando ecuaciones de estado cúbicas (RK, PR) ____ *CA7*

Composición química de la madera de Morus celtidifolia Kunth ____ *CA15*

Dos propiedades mecánicas de la madera Tamarindus indica L. impregnada y sin impregnar ____ *CA20*

La química a través de la lente de la ciencia forense: validación de pruebas a la gota para la identificación presuntiva de sustancias controladas ____ *CA25*

ÍNDICE DE AUTORES CA32

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Modelado de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas a altas concentraciones

García García Martín, Zúñiga Hinojosa María Antonieta, Macías Salinas Ricardo*

ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: rms@ipn.mx

Recibido:

4/junio/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Soluciones electrolíticas, Energía libre de Gibbs de exceso, Altas concentraciones

Keywords

Electrolyte solutions, Excess Gibbs free energy, High concentration

RESUMEN

En este trabajo se presenta un modelo matemático para el cálculo de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas acuosas a partir de una expresión para la energía libre de Gibbs de exceso. Dicha expresión está compuesta por tres contribuciones las cuales representan las interacciones moleculares principales entre las especies iónicas y el solvente: (1) fuerzas de corto alcance modeladas por la ecuación de Margules, (2) efectos de solvatación de las especies iónicas representadas por la ecuación de Born-modificada y (3) fuerzas electrostáticas o de largo alcance reproducidas por el modelo primitivo de MSA "Mean Spherical Approximation". El modelo propuesto se aplicó a 11 sistemas acuosos (simétricos 1-1 y asimétricos 2-1) en la reproducibilidad de datos experimentales reportados tales como coeficiente de actividad promedio de las especies iónicas y coeficientes osmóticos a 25°C y 1 atm. Los resultados indican un buen ajuste entre los datos experimentales y los datos calculados generados por el presenten modelo.

ABSTRACT

A mathematical model for calculating thermodynamic properties of aqueous electrolyte solutions from an expression for the excess Gibbs free energy is presented. This expression is obtained of three contributions which represent the main molecular interactions between the ionic species and the solvent: (1) short-range forces based by the equation Margules, (2) effects of solvation of ionic species represented by the equation Born-modified and (3) electrostatic forces or long-range reproduced by the primitive model of Mean Spherical Approximation (MSA). The model was applied to 11aqueous systems (symmetrical and asymmetrical 1-1 2-1) in reproducibility of experimental data reported mean ionic activity coefficient and osmotic coefficient at 25°C and 1 atm. The results indicate a good agreement between the experimental data and the calculation from present model.

Introducción

Las soluciones electrolíticas se encuentran de manera habitual en los procesos industriales, e.g., destilación, tratamiento de aguas residuales, destilación extractiva, cristalización fraccionada, incrustaciones en tuberías y el lavado del gas (Lin et al., 2007; Loeje *et al.*, 1997). En el caso particular de la producción de aceite y gas, los sistemas en equilibrio que contienen electrolitos se estudian para inhibir la formación de hidratos de gas, prevenir corrosión e incrementar la recuperación de aceite y gas (Ichekel *et al.*, 2008). Por otro lado, en la industria bioquímica, la concentración de sales es un factor importante en los procesos de purificación y precipitación de proteínas (Cameretti *et al.*, 2005). Asimismo, en la industria farmacéutica es de suma importancia la comprensión del comportamiento de los electrolitos en el cuerpo humano para mejorar el transporte de fármacos en el cuerpo (Tan *et al.*, 2005).

Diversos modelos semi empíricos se han publicado en la literatura; sin embargo, la aplicación de éstos se limita con respecto a varias variables, e. g., concentración, temperatura, presión o la naturaleza misma de la solución electrolítica. El modelado formal del comportamiento termodinámico de soluciones electrolíticas enfrenta grandes retos debido a la complejidad de las diferentes interacciones moleculares existentes, ya sea del tipo Lennard-Jones o electrostáticas. Una estrategia ampliamente empleada para la modelación, es la derivación de algunas propiedades termodinámicas de las soluciones electrolíticas a partir de una expresión analítica para la energía libre de Gibbs de exceso, G^{EX}, de la mezcla (Pitzer, 1973, Pitzer y Simonson, 1986, Chen et al., 1982). En general, la expresión final para G^{EX} está compuesta por dos principales contribuciones, las cuales representan el tipo de interacciones existentes en la solución: uno de largo alcance o electrostático y el otro de corto alcance o de van del Waals. La ecuación de Debye-Huckel usualmente se emplea para representar las interacciones electrostáticas de largo alcance entre las especies con carga como los iones; mientras que, una expansión virial (Pitzer, 1973, Pitzer y Simonson, 1986; Clegg y Pitzer, 1992) o un modelo de solución se utiliza para representar a los no electrolíticos (Sander et al., 1986; Lu y Maurer, 1993) o un modelo de hidratación (Ghosh y Patwardharn,1990) puede incorporarse para describir la interacciones de corto alcance entre el solvente y los iones. El uso de un modelo basado en una expresión para G^{EX} permite el cálculo directo de coeficientes de actividad promedio de las especies iónicas disueltas, así como los coeficientes osmóticos. Sin embargo, la aplicabilidad de este tipo de modelos es limitado debido a que no es posible determinar propiedades volumétricas de la solución, aunado al hecho de que el poder predictivo del modelo disminuye drásticamente a altas temperaturas y presiones, particularmente, cerca del punto crítico del solvente.

El propósito de este trabajo es proponer un modelo de G^{EX} simple que correlacione las propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas altamente concentradas (hasta 29m) y con el menor número posible de parámetros ajustables.

Metodología

El modelo termodinámico desarrollado en este trabajo se basa en una expresión analítica para la energía libre de Gibbs de exceso G^{EX} (T, P, n). Esta expresión representa la suma de tres contribuciones requeridas para formar la solución iónica a la temperatura y concentración n de interés:

$$G^{EX} = (\mathrm{T},\mathrm{P},\mathrm{n}) = \mathrm{G}^{EX\ \mathrm{Margules}}(\mathrm{T},\mathrm{P},\mathrm{n}) + G^{EX\ \mathrm{Born}}(\mathrm{T},\mathrm{P},\mathrm{n}) + G^{EX\ \mathrm{MSA}}(\mathrm{T},\mathrm{P},\mathrm{n}) \qquad \text{(Ec. 1)}$$

El vector de número de moles n incluye las siguientes especies: cationes, aniones y solvente; por lo tanto, la consideración de disociación total prevalece a cualquier T, P, y n. La contribución $G^{EX\mathrm{Margules}}$ representa las interacciones de corto alcance ion-solvente, las cuales se describen mediante el uso de un modelo de solución para no electrolíticos: Ecuación de Margules de un parámetro.

$$\frac{G^{EX\ \mathrm{Margules}}}{\mathrm{RT}} = \frac{(\mathrm{n}_+ + \mathrm{n}_-)}{\mathrm{n}_t^2}\beta_{sw}(\mathrm{n}_w - \mathrm{n}_t) \qquad \text{(Ec. 2)}$$

Donde n es el número de moles, los subíndices +, -, *t* y *w* corresponden al catión, anión, mezcla total y solvente, respectivamente. β_{sw} es el parámetro de interacción binaria entre la sal y el solvente. Es importante notar que la expresión de Margules se ha normalizado de acuerdo a la convención no-simétrica para los coeficientes de actividad de las especies iónicas (estado de referencia: dilución infinita, $\gamma_i \to 1$, $n_i \to 0$). El segundo término en la (Ec. 1) captura los efectos de hidratación de las especies iónicas, es por ello que el modelo primitivo propuesto por Born se utiliza.

$$\frac{G^{EX\ \text{Born}}}{\text{RT}} = \frac{N_a e_0^2}{n_t RT}\left(\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_w}\right)\Sigma\frac{n_i Z_i^2}{\sigma_i} \qquad \text{(Ec. 3)}$$

Donde N_a es el número de Avogadro, Z_i es la carga iónica, σ_i es el diámetro iónico hidratado (mayor que el diámetro cristalino de Pauling del ion), ε es la constante dieléctrica del solvente (agua), la cual se calcula mediante el modelo de Uematsu y Franck (1980). Asimismo, e_0 se defini e de la siguiente manera:

$$e_0^2 = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)} \qquad \text{(Ec. 4)}$$

Dondee es la unidad de carga eléctrica, mientras que, ε_0 es la permitividad a condiciones de vacío. Cabe señalar que, en el modelo primitivo de Born, el solvente se considera como un dieléctrico continúo caracterizado por su constante dieléctrica ε_w; mientras que, los iones se visualizan como esferas rígidas cargadas. Finalmente, la tercera contribución en la (Ec. 1), $G^{EX\ \text{MSA}}$, describe las interacciones de largo alcance entre las especies con carga. Por lo tanto, el modelo primitivo de MSA "Mean Spherical Approximation" se emplea para modelar las interacciones ion-ion:

$$\frac{G^{EX\ \text{MSA}}}{\text{RT}} = \frac{2\Gamma^3 V_w}{3\pi N_a n_t} * (1 + 1.5\sigma\Gamma) \qquad \text{(Ec. 5)}$$

En la versión original del modelo MSA, el factor de "*screening*" Γ requiere de una solución implícita a partir de una ecuación complicada. En este trabajo, se emplea una aproximación del modelo de MSA explícita en Γ, la cual es propuesta por Harvey et al. (1988):

$$\Gamma = \frac{1}{2\sigma}\left[(1 + 2\sigma\kappa)^{(1/2)} - 1\right] \qquad \text{(Ec. 6)}$$

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e_0^2 N_a^2}{(\varepsilon RTV_w)} * \Sigma n_i Z_i^2 \qquad \text{(Ec. 7)}$$

En esta aproximación explícita se asume que todos los iones tienen un mismo diámetro efectivo definido por:

$$\sigma = \frac{\sum n_i \sigma_i}{\sum \sigma_i} \qquad \text{(Ec. 8)}$$

El parámetro κ en la (Ec. 7) representa el recíproco de la longitud de Debye-Hückel; por lo tanto, el modelo de MSA se reduce a la expresión de Debye-Hückel en el límite de $\sigma \to 0$. A diferencia de la ecuación de Debye-Hückel, el modelo de MSA toma en cuenta los tamaños finitos de la partícula siendo aplicable a mayores concentraciones del soluto. Es importante notar que los modelos primitivos de Born y MSA se desarrollaron dentro del formalismo de McMillan-Meyer, donde las variables independientes son la temperatura T, el volumen V, el número de moles n y el potencial químico del solvente μ_w. Por lo tanto, una inconsistencia se presenta, ya que las propiedades termodinámicas obtenidas dentro de este formalismo, no son idénticas a las obtenidas bajo el formalismo de Lewis-Randall (cuyas variables independientes son T, P y n) utilizado en este estudio. Por otro lado, de acuerdo a Cardoso y O'Connell (1987), tal inconsistencia no tiene un efecto significativo sobre la expresión propuesta para G^{EX} (Ec. 1) debido a que es posible determinar directamente las siguientes propiedades termodinámicas típicas de una solución electrolítica:

$$\ln\gamma_i = \left(\frac{\left(\delta n_t \cdot G^{EX}/\text{RT}\right)}{(\delta \cdot \text{n}_i)}\right)_{\text{T,P,n}_j(i)} \qquad \text{(Ec. 9)}$$

$$\ln\gamma_{\pm} = \frac{(\nu_+ \ln\gamma_+ + \nu_- \ln\gamma_-)}{(\nu_+ + \nu_-)} \qquad \text{(Ec. 10)}$$

$$\ln\gamma_{\pm,m} = \ln\gamma_{\pm} - \left[1 + 0.001 M_w(\nu_+ + \nu_-)m\right] \qquad \text{(Ec. 11)}$$

$$\phi = \frac{-n_w}{n_+ + n_-}\ln(x_w\gamma_w) \qquad \text{(Ec. 12)}$$

Donde γ_i es el coeficiente de actividad de cada especie, $\gamma_{\pm}$ es el coeficiente de actividad iónico promedio (base fracción mol), $\gamma_{\pm m}$ es el coeficiente de actividad iónico promedio (base molal), ϕ es el coeficiente osmótico, ν es el número de iones que se forman en solución, M_w es peso molecular del agua y m molalidad de la solución.

Resultados y discusión

El modelo de solución propuesto inicialmente se aplicó a varios sistemas acuosos simétricos (i.e., por cada catión le corresponde un anión,1-1) y un asimétrico (i.e., por cada catión le corresponde dos aniones,2-1), en la representación de datos experimentales reportados tales como el coeficiente de actividad promedio de las especies iónicas, $\gamma_{\pm m}$, y el coeficiente osmótico, ϕ, a 25 °C y 1 atm. Los parámetros ajustables de modelo son, el diámetro del catión $\sigma_+ = \sigma^+ + \alpha n_{+'}$ para la expresión de Born (Ec. 3) y el parámetro de interacción binaria entre la sal y el agua β_{sw} en la ecuación de Margules (Ec. 2).

La elección del diámetro del catión, σ_+ como parámetro ajustable se justifica basándose en la evidencia experimental de que el catión se hidrata en mayor proporción que el anión en soluciones acuosas. De acuerdo a esto, el valor del diámetro del anión, σ_- utilizado en el modelo corresponde al diámetro cristalino de Pauling. En la Tabla 1 se presentan los valores de los parámetros ajustados para las 11 soluciones consideradas en este trabajo junto con las desviaciones absolutas promedio (AAD) obtenidas entre los datos experimentales y los valores calculados a partir del modelo desarrollado.

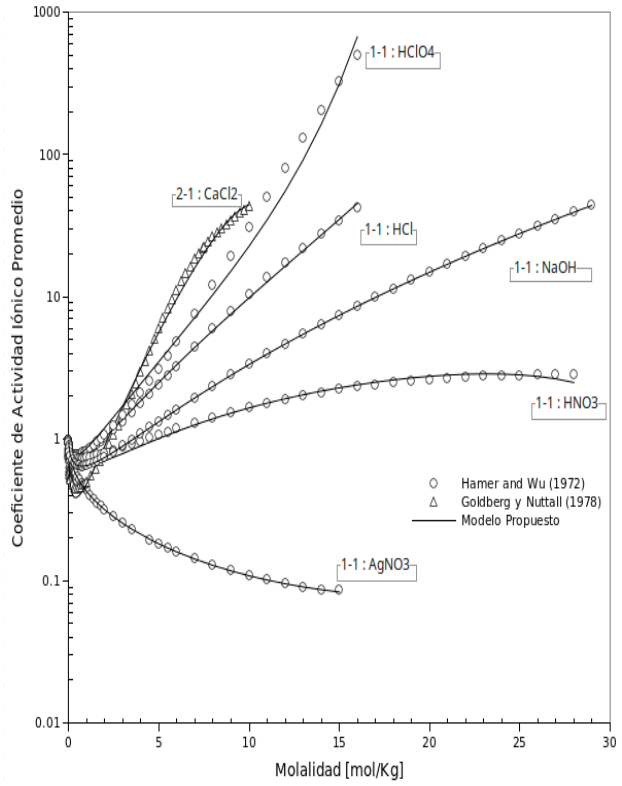


Figura 1. Coeficiente de actividad iónico promedio vsmolalidad (mol/kg) para los electrólitos, e.g., $CaCl_2$, $HClO_4$, HCl, NaOH, HNO_3 y $AgNO_3$ a 25°C y 1 atm.

Tabla 1. Parámetros ajustados a 25°C y 1 atm.

Electrolito	σ_+ Å	σ_- Å	N	m_{max}ref	m_{max}mod	δ_{+-}	ADD$\gamma_{\pm}$%	ADDϕ%
$AgNO_3$	1.26	3.78	37	15	15	2.32	0.748	0.994
$CaCl_2$	1.98	3.62	65	10	10	-18.7	13.07	7.194
HCl	1.20	3.62	39	16	15	-5.82	3.34	1.6361
$HClO_4$	1.20	4.72	39	16	15	-5.82	10.19	3.8274
HNO_3	1.20	3.78	51	28	14	-3.41	8.56	4.117
KF	2.66	2.72	40	17	17	-3.65	3.81	2.082
KOH	2.66	2.80	43	20	14	-4.34	11.39	4.907
LiBr	1.20	3.90	43	20	15	-5.95	12.27	4.321
$LiNO_3$	1.20	3.78	43	20	17	-4.6	3.291	1.527
NaOH	1.90	2.80	52	29	10	-4.91	13.045	5.810
NH_4NO_3	2.96	3.78	48	25	22	0.853	4.42	4.96
Global			500				7.660	3.761

Como puede observarse en la Tabla 1la representación global para los coeficientes de actividad iónico promedio es de 7.66% y con un 3.76% para los coeficientes osmóticos. Cabe mencionar que, a pesar de que las desviaciones son altas se tiene una buena concordanciaentre los valores obtenidos con el modelo desarrollado y los valores experimentales al acercarse a la reproducibilidad de las sales a altas concentraciones como lo muestran las columnas $m_{max}mod$ y m_{max} *ref*. En la Figura 1 se presenta la reproducibilidad de los coeficientes de actividad iónico promedio utilizando el modelo propuesto para varios sistemas acuosos conteniendo electrolitos a 25°C y dentro de un amplio intervalo de molalidades; mientras que en la Figura 2 se muestra una comparativa con el modelo reportado por Macías-Salinas (2003), el cual presenta un modelo que expresa propiedades termodinámicas a partir de una G^{EX}. En esta Figura se observa que las capacidades correlativas del modelo propuesto en este trabajo tienen un mejor ajuste que los valores obtenidos a partir del modelo propuesto por Macías-Salinas (2003) a 25°C y 1 atm.

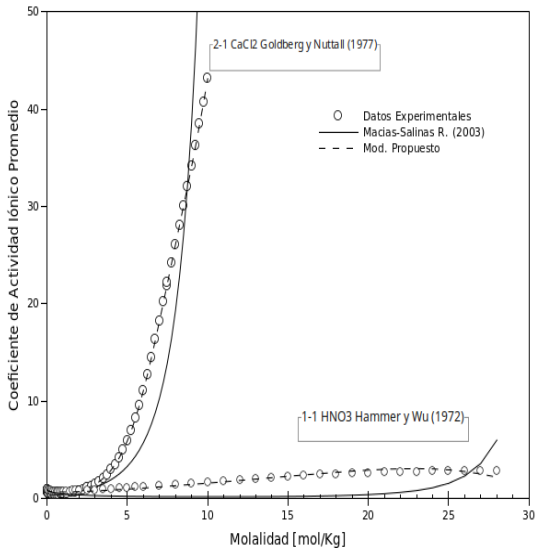


Figura 2. Coeficiente de actividad iónico promedio vs molalidad (mol/kg) para los electrólitos, e.g., $CaCl_2$ y HNO_3 a 25°C y 1 atm.

Conclusiones

Un modelo matemático sencillo se desarrolló a partir de una expresión para la energía libre de Gibbs de excesopara el cálculo de propiedades termodinámicas de soluciones electrolíticas acuosas simétricas (1,1) y antisimétricas (2,1), la cual se aplicó en un amplio

intervalo de molalidades, a 25°C y 1 atm. Dicho modelo presentó una concordancia satisfactoria entre los valores reportados experimentalmente y los valores obtenidos con el modelo desarrollado.

Agradecimientos

García-García M. agradece a CONACYT por la beca de doctorado número 550010.

Referencias

Cameretti, L., Sadowski, G., Mollerup, J. (2005). Modeling of Aqueous Electrolyte Solutions with Perturbed-Chain Statistical Associated Fluid Theory. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 9: 3355-3362.

Chen C., Britt, H., Boston, J, Evans, L. (1982). Local composition model for excess Gibbs energy system. Part 1: Single solvent, single completely dissociated electrolyte systems. *AIChE J.*, 28: 588-596.

Clegg, S., y Pitzer K. (1992). Thermodynamics of multicomponent, miscible, ionic solutions: generalized equations for symmetrical electrolytes. *J. Phys. Chem.*, 96: 3005.

Ghosh S. y Patwardhan V. (1990). Aqueous solution of single electrolytes: a correlation based on ionic hydration. *Chem. Eng. Sci.*, 45: 79-87.

Ichekel, R., de Hemptinne J., Furst W. (2008). The simultaneous representation of dielectric constant, volume and activity coefficients using an electrolyte equation of state. *Fluid Phase Equil*. 271: 19-27.

Lin, Y., Thomsen, K., Heptinne, J. (2007). Multicomponent equation of state for electrolytes. *AIChE J.*, 53, 4, 989-1005.

Loehe, J. R. y Donohue, M. D. (1997). Recent advances in modeling thermodynamic properties of aqueous strong electrolytes systems. *AIChE J.*, 43, 180-195.

Lu X. y Maurer G. (1993). Model for describing activity coefficients in mixed electrolyte aqueous solutions, *AIChE J.*, 39, 9, 1527-1538.

Macias-Salinas, R. (2003). Un modelo de exceso simple para soluciones acuosas conteniendo electrolitos Fuertes. *AMIDIQ,* 1158-1163.

Pitzer, K. S. y Simonson, J. M. (1986). Thermodynamics of Multicomponent, Miscible, Ionic Systems: Theory and Equations. *J. Phys. Chem.*, 90, 13: 3005-3009.

Pitzer, K. S. (1973). Thermodynamics of electrolytes I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.*, 77, 2: 268-277.

Sander, B., Fredenslund, A., Rasmussen, P. (1986). Calculation of vapor-liquid equilibria in mixed solvent/salt systems using an extended UNIQUAC equation. *Chem. Eng. Sci.*, 41, 1171-1183.

Tan, S., Adidharma, H., Radosz, M. (2005). Statistical associating fluid theory coupled with restricted primitive model to represent aqueous strong electrolytes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 19: 4442-4452.

Uematsu M., Franck E. (1980). Static dielectric constant of water and steam. *J. Phys. Chem.*, 9, 4: 1291-1306.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Predicción de la formación de los hidratos de gas utilizando ecuaciones de estado cúbicas (RK, PR)

Zúñiga Hinojosa María Antonieta[1*], García García Martín[1], García Sánchez Fernando[2], Macías Salinas Ricardo[1]

[1]ESIQIE, Departamento de Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México. C.P. 07738. México.
[2]Gerencia de Ingeniería de Recuperación Adicional, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Ciudad de México. C.P. 07730. México.

*Autor para correspondencia: mzunigahinojosa@yahoo.com.mx

Recibido:

4/junio/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Hidratos de Gas, Ecuaciones de Estado Cúbicas, Modelo van der Waals-Platteeuw

Keywords

Gas Hydrates, Cubic Equations of State, van der Waals-Platteeuw Model

RESUMEN

En este trabajo se aplicó el modelo de van der Waals-Platteeuw (vdW-P) y las ecuaciones de estado cúbicas Redlich-Kwong (RK) y Peng-Robinson (PR) para predecir y calcular el comportamiento de fases de la formación de los hidratos de gas con gases hidrocarburo (e.g. metano, etano, propano, isobutano) utilizando el método simplex. El modelo vdW-P describe la fase hidrato utilizando las constantes de adsorción Langmuir para considerar las interacciones entre la molécula de gas y el agua en la rejilla del hidrato, mientras que las EdERK y PR se utilizan para modelar las fases fluidas Los resultados de la formación de hidratos a diferentes temperaturas y presiones fueron comparados con datos experimentales reportados en la literatura. La comparación mostró una concordancia satisfactoria en las fases IHV y LwHV. Asimismo, se observó que la presión de formación de hidratos disminuye conforme la cadena del gas hidrocarburo se incrementa.

ABSTRACT

In this work, van der Waals-Platteeuw (vdW-P) model and cubic equations of state Redlich-Kwong (RK) and Peng-Robinson (PR) coupled to simplex method were used to predict and calculate the phase behavior of the gas hydrates formation with hydrocarbon gases (e.g. methane, ethane, propane, isobutane).The vdW-P model was used to describe hydrate phase by using Langmuir adsorption constants to consider gas-water interactions in the inner hydrate cavities, while the RK and PR EoS were used to model fluid phases.The results of hydrate formation at different temperatures and pressures were compared with experimental data from literature. A good agreement between model prediction and experimental data reported in literature was observed in the hydrate formation for the IHL and LwHV phases. Likewise, it was showed that hydrate formation pressure is less as hydrocarbon gas chain increases.

Introducción

Las mezclas multifásicas de los fluidos de yacimientos en aguas profundas son frecuentes en tuberías submarinas, donde las distancias de un campo petrolero a la planta de procesamiento son grandes, de tal manera que una caída de temperatura del agua marina (~4°C) puede presentarse. A medida que la presión en la tubería se incrementa hasta alcanzar muy altas presiones, las condiciones en la tubería pueden promover la formación de hidratos de gas. (Sloan y Koh, 2008) Puesto que la formación de hidratos de gas puede conducir al taponamiento de las tuberías y como consecuencia parar la producción, es por ello de suma importancia valorar el riesgo de la formación de los hidratos de gas. (Tariq et al., 2014. Deepstar, 2001) Por otra parte, cuando el agua se aproxima a su punto de congelamiento, es posible la formación de rejillas de agua con cavidades en su interior, las cuales no son estables a menos que algunas de éstas se encuentren llenas de moléculas de gas. Los hidratos de gas son estructuras cristalinas que constan de moléculas de agua que en su interior albergan molécula(s) de gas; siendo su formación favorecida a bajas temperaturas y altas presiones. Cabe señalar que los hidratos de gas presentan dos tipos de estructura, tipo I y tipo II; el tipo de estructura depende del tamaño de la molécula de gas que se alberga en su interior. (Sloan, 1998) En general, la estructura de los hidratos de gas presenta una apariencia similar a la de la nieve o al hielo, pero puede mantenerse en tal estado a temperaturas muy por arriba del punto de congelamiento del agua. Para el modelamiento de los hidratos de gas actualmente se sigue utilizando el modelo de van der Waals-Platteeuw (1959), así como alguna de sus modificaciones (Parrish y Prausnitz, 1972, Holder et al., 1980, Ng y Robinson, 1980, Sloan, 1998, Klauda y Sandler, 2000, 2003, Ballard, 2002, Folas et al., 2007).

Metodología

Los hidratos pueden formarse cuando el estado del hidrato es favorable energéticamente en comparación a un estado no hidrato (agua líquida o hielo). La transformación de agua a partir de un estado no hidrato a un estado hidrato puede visualizarse que consiste en dos etapas:

1. Agua líquida o hielo (α)→Rejilla de hidrato vacía (β)

2. Rejilla de hidrato vacía (β)→Rejilla de hidrato llena (H)

α, β y H identifican cada uno de los estados considerados. El estado β es hipotético y se considerasólo para facilitar los cálculos del hidrato, mientras que el estado energéticamente favorable (H o α) es aquel con menor potencial químico. El criterio de equilibrio se basa en $\mu_H = \mu_W$, donde μ_H es el potencial químico en la fase hidrato y μ_W es el potencial químico del agua ya sea en la fase líquida o en la fase hielo. Utilizando μ_β , el potencial químico de una rejilla vacía como estado de referencia, la condición para el equilibrio puede reescribirse como:

$$\Delta\mu_W = \Delta\mu_H \qquad \text{(Ec. 1)}$$

$$\Delta\mu_W = \mu_\beta - \mu_W \qquad \text{(Ec. 2)}$$

$$\Delta\mu_H = \mu_H - \mu_\beta \qquad \text{(Ec. 3)}$$

Cálculo de $\Delta\mu_W$

Saito et al. (1964) utilizaron el modelo de van der Waals-Platteeuw (1959) para predecir el equilibrio de fases de los hidratos de manera sistemática, donde se asume una relación de solución ideal entre el agua y la fase de gas disuelta. Para una solución ideal la siguiente relación puede obtenerse,

$$\Delta\mu_W = \Delta\mu_W'(x_W = 1.0) - RT\ln x_W \qquad \text{(Ec. 4)}$$

x_W es la fracción mol del agua en la fase líquida y $\Delta\mu_W'$ es sólo función de la presión y la temperatura, reescribiéndose como

$$d\left(\frac{\Delta\mu_W'}{RT}\right) = -\left(\frac{\Delta h_W'}{RT^2}\right)dT + \left(\frac{\Delta v_W'}{RT}\right)dP \qquad \text{(Ec. 5)}$$

$\Delta h_W'$ y $\Delta v_W'$ son las diferencias de la entalpía molar y el volumen molar, respectivamente, entre la rejilla de hidrato vacía y la fase de hielo puro (T<273.15K) o la fase de agua líquida (T>273.15K).

Posteriormente, Parrish y Prausnitz (1972) desarrollaron un algoritmo para generalizar método de cálculo, además de sugerir una dependencia de temperatura y presión en $\Delta\mu_W$:

$$\frac{\Delta\mu_W(T,P)}{RT} = \frac{\Delta\mu_W^0}{RT_0} + \int_0^{P_0}\frac{\Delta v_W'}{RT_0}dP - \int_{T_0}^{T}\frac{\Delta h_W'}{RT^2}dT + \int_{P_0}^{P_R}\frac{\Delta v_W'}{RT_0}dP_R + \int_{P_R}^{P}\frac{\Delta v_W'}{RT}dP - \ln x_W \qquad \text{(Ec. 6)}$$

El primer término a la derecha $\Delta\mu_W^0$ es $\Delta\mu_W^{'}$, el cual representa la diferencia del potencial químico entre la rejilla del hidrato vacía y agua pura a la temperatura de referencia de 273.15K y una presión absoluta de cero. Este término corresponde al potencial químico de referencia, y debe ser determinado experimentalmente. El segundo término corrige el potencial químico del agua pura desde una presión cero a la presión de disociación de un hidrato de referencia a una temperatura T_0. El tercer y el cuarto término ($\Delta h_W^{'}$) y ($\Delta v_W^{'}$) son las diferencias de entalpía y volumen entre la rejilla del hidrato vacía y las fases de hielo puro o agua líquida; éstos términos corrigen el potencial químico de los cambios de temperatura y presión a lo largo de la curva del hidrato de referencia. El quinto término corrige el potencial químico desde la presión de disociación del hidrato de referencia hasta la presión final, P. Finalmente, el último término corrige el potencial químico desde una fase de agua pura o hielo puro a una solución rica en agua. Cabe señalar que, a temperaturas menores de 273.15 K, x_W es la unidad.

Holder et al. (1980) presentaron un método más sencillo, mismo que se utilizó para la realización de este trabajo, para calcular $\Delta\mu_W$

$$\frac{\Delta\mu_W}{RT}=\frac{\Delta\mu_W^0}{RT_0}-\int_{T_0}^{T}\frac{\Delta h_W^{'}}{RT^2}dT+\int_{P_0}^{P}\frac{\Delta v_W^{'}}{RT}dP-\ln\gamma_W x_W \qquad \text{(Ec. 7)}$$

Para el caso de la dependencia de la temperatura en el término de entalpía, $\Delta h_W^{'}$, está dado por:

$$\Delta h_W^{'}=\Delta h_W^0+\int_{T}^{T_0}\Delta Cp_W^{'}dT \qquad \text{(Ec. 8)}$$

Δh_W^0 es la diferencia de la entalpía de referencia entre la rejilla del hidrato vacía y la fase de agua pura a la temperatura de referencia (273.15 K). $\Delta Cp_W^{'}$ Es la diferencia de la capacidad calorífica entre la rejilla del hidrato vacía y el agua pura, cuya dependencia a la temperatura puede evaluarse de la siguiente relación

$$\Delta Cp_W^{'}=\Delta Cp_W^0+b(T-T_0) \qquad \text{(Ec. 9)}$$

ΔCp_W^0 es la diferencia de la capacidad calorífica de referencia determinada experimentalmente y b es una constante ajustada a los datos experimentales. Las propiedades de referencia utilizadas en este trabajo para calcular $\Delta\mu_W$ se ubican en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros macroscópicos ajustados para la formación de hidratos (Sloan, 1998).

	Estructura I	**Estructura II**
$\Delta\mu_W^0$ (J/mol)	1263.0	883.8
Δh_W^0 hielo (J/mol)	1389.0	1025.0
Δh_W^0 líquido (J/mol)	-4620.5	-4984.50
Δv hielo(cm^3/mol)	3.0	3.4
Δvlíquido (cm^3/mol)	4.598	4.998
$\Delta Cp^{\alpha\text{-}L}$ (J/mol·K)	38.12-0.141(T-273.15)	

Por otro lado, el coeficiente de actividad para el agua γ_W se considera de 1.0 sin error apreciable, exceptuando en dos casos: 1) cuando inhibidores se encuentran presentes, o 2) cuando el gas hidrocarburo *k* que forma al hidrato tiene considerable solubilidad en la fase acuosa (e.g. dióxido de carbono o ácido sulfhídrico).Por otra parte, se toma en consideración que la concentración del agua es cercana a la unidad debido a la baja solubilidad de los gases hidrocarburo en el agua. Cabe señalar que, la solubilidad de la molécula del gas hidrocarburo *k* en la fase acuosa se toma en cuenta en el último término de la (Ec. 7), donde se utiliza la expresión de corrección de la constante de la ley de Henry propuesta por Krichevsky y Kasarnovsky (1935).

$$x_W=1-x_k \qquad \text{(Ec. 10)}$$

$$x_k=\frac{f_k}{H_{kW}\exp\left(\frac{PV^{\infty}}{RT}\right)} \qquad \text{(Ec. 11)}$$

Donde la constante de la ley de Henry se ajusta a datos de solubilidad como una función de la temperatura (Ec. 10), siendo las unidades de ésta en atmosferas y de la constante universal de los gases en $cal\cdot K^{-1}mol^{-1}$.

$$-\ln H_{kW}=H_{kW}^{(0)}/R+H_{kW}^{(1)}/RT+H_{kW}^{(2)}/R\ln T+H_{kW}^{(3)}T/R \qquad \text{(Ec. 12)}$$

Tabla 2. Parámetros para el cálculo de la constante de Henry para los hidratos de estructura I y II.8. (Krichevsky y Kasarnovsky, 1935).

	$H_{kW}^{(0)}$	$H_{kW}^{(1)}$	$H_{kW}^{(2)}$	$H_{kW}^{(3)}$
Metano	-365.183	18,106.7	49.7554	-0.0000285
Etano	-533.392	26,565.0	74.6240	-0.004573
Propano	-628.866	31,638.4	88.0808	0.0
Isobutano	190.982	-4,913.0	-34.5102	0.0

Cálculo de $\Delta\mu_H$

En el modelo desarrollado por van der Waals-Platteeuw (1959) basado en la termodinámica estadística, se realizan las siguientes consideraciones:

1) Cada cavidad contiene al menos una molécula de gas.

2) Todas las cavidades se asumen esféricas.

3) La molécula de gas puede rotar libremente dentro de la cavidad.

4) No existe interacción entre las moléculas de gas de las distintas cavidades de alrededor, las moléculas de gas sólo interactúan con las moléculas de agua más cercanas.

5) La contribución de energía de las moléculas de agua es independiente de los gases contenidos en la cavidad (i.e., el gas no distorsiona la rejilla del hidrato).

Asimismo, este modelo predice el comportamiento termodinámico de los hidratos de gas ($\Delta\mu_H$) en función de la presión y temperatura basándose en la termodinámica estadística. El término $\Delta\mu_H$ puede visualizarse como el efecto de la estabilización en la rejilla del hidrato vacía causado por la adsorción de las moléculas del gas. La diferencia entre el potencial químico del agua en la rejilla del hidrato vacía y en la llena se calcula de la expresión:

$$\Delta\mu_H = -\mathrm{RT}\sum_{\mathrm{i}=1}^{\mathrm{N_{cav}}} \nu_{\mathrm{i}} \ln\left(1 - \sum_{k=1}^{\mathrm{N}} Y_{ki}\right) \qquad \text{(Ec. 13)}$$

ν_i es el número de cavidades del tipo i por molécula de agua, Y_{ki} denota la posibilidad de que una cavidad i sea ocupada por una molécula de gas del tipo k, N_{cav} es el número de cavidades por cada celda en la rejilla del hidrato y N es el número de compuestos gaseosos, los cuales son susceptibles de entrar en una cavidad de la rejilla de hidrato. La probabilidad Y_{ki} se calcula utilizando la teoría de adsorción de Langmuir,

$$Y_{ki} = \frac{C_k f_k}{1 + \sum_{j=1}^{\mathrm{N}} C_{ji} f_j} \qquad \text{(Ec. 14)}$$

f_k es la fugacidad del componente k y C_{ki} es la constante de adsorción dependiente de la temperatura para la cavidad del tipo i y para el componente gas k, la cual considera las interacciones agua-gas en la rejilla del hidrato. Esta constante ha sido evaluada por diferentes autores (van der Waals y Platteeuw, 1959; Parrish y Prausnitz, 1972; Anderson y Prausnitz, 1986) a partir de un modelo del potencial de Kihara (Kihara, 1951), de la forma

$$C_{ki} = \frac{4\pi}{k_B \mathrm{T}} \int_0^{\infty} \exp\left(\frac{-w(r)}{k_B \mathrm{T}}\right) r^2 dr \qquad \text{(Ec. 15)}$$

$w(r)$ es la función del potencial del huésped k dentro de la cavidad i en la distancia radial r a partir del centro de la molécula, T es la temperatura y k_B es la constante de Boltzman. Generalmente, la función $w(r)$ es modelada utilizando un par potencial de Kihara de centro esférico, el cual es función de r, R y tres parámetros de Kihara específicos para cada componente huésped. Para la realización de este trabajo se calcularon las constantes de Langmuir por medio de la siguiente relación

$$C_{ki} = (A_{ki}/\mathrm{T})\exp(B_{ki}/\mathrm{T}) \qquad \text{(Ec. 16)}$$

A_{ki} y B_{ki} son los valores ajustados por Parrish y Prausnitz(1972), cuyo intervalo de validez es de 260K a 300K (ver Tabla 3).

Tabla 3. Parámetros para calcular las constantes de Langmuir, (Parrish y Prausnitz, 1972).

	Cavidad de la estructura I			
Gas	Cavidad pequeña (°K)		Cavidad grande (°K)	
	$A_{ki} \times 10^{3}$	$B_{ki} \times 10^{-3}$	$A_{ki} \times 10^{3}$	$B_{ki} \times 10^{-3}$
Metano	3.7237	2.7088	1.8372	2.7379
Etano	0.0	0.0	0.6906	3.6316
Propano	0.0	0.0	0.0	0.0
Isobutano	0.0	0.0	0.0	0.0
	Cavidad de la estructura II			
Metano	2.9560	2.6951	7.6068	2.2027
Etano	0.0	0.0	4.0818	3.0384
Propano	0.0	0.0	1.2353	4.4061
Isobutano	0.0	0.0	1.5730	4.4530

Cálculo de la formación del hidrato

En el equilibrio, cada componente tendrá la misma fugacidad en todas las fases. Por consiguiente, las condiciones de la formación del hidrato simulado dependerán de las fugacidades de los componentes que forman el hidrato en las fases hidrocarburo líquido y/o hidrocarburo gas en equilibrio con la fase hidrato. Las fugacidades de los componentes en las fases formadas por hidrocarburos en equilibrio con la fase hidrato, se determinaron, a partir de las ecuaciones de estado cúbicas RK y PR.

Cuando una fase hidrato (H) existe en equilibrio con una fase de agua fluida (α), el siguiente criterio de equilibrio debe satisfacerse:

$$\mu_W^H = \mu_W^\alpha \qquad \text{(Ec. 17)}$$

Combinando las Ecs. (13) y (7), y eligiendo la temperatura de referencia igual a 273.15K, se obtiene:

$$-\sum_{i=1}^{N_{cav}} \nu_i \ln\left(1 - \sum_{k=1}^{N} Y_{ki}\right) = \frac{\Delta\mu_W^0}{RT_0} - \int_{T_0}^{T} \frac{\Delta h_W'}{RT^2} dT + \int_{P_0}^{P} \frac{\Delta v_W'}{RT} dP - \ln \gamma_W x_W$$

(Ec. 18)

La (Ec. 18) se utilizó para calcular la presión de formación del hidrato a la temperatura T, por medio de la optimización de la presión utilizando el método Simplex (Nelder y Mead, 1965) cuya función objetivo es

$$F.O. = \left(\frac{\Delta\mu_H}{RT} - \frac{\Delta\mu_W}{RT}\right)^2 \qquad \text{(Ec. 19)}$$

Cuando la Ec. (18) es satisfecha, entonces el potencial químico del agua en el estado α iguala al potencial químico del agua en la fase hidrato.

Cálculo de la fugacidad

En este trabajo para calcular la fugacidad del gas hidrocarburo *k* se utilizaron las ecuaciones de estado cúbicas: Redlich-Kwong (1949) y Peng-Robinson (1976).

Resultados y discusión

Se estudiaron con las EdERK y PR tres gases hidrocarburo (i.e., metano, etano, propano e isobutano) en dos fases ILH y LwHV. Esto permitió observar el efecto de la disminución de la presión de formación del hidrato al aumentar el tamaño de la cadena del gas hidrocarburo.Asimismo, conocer los intervalos de presión y temperatura en los que el modelo desarrollado predice la formación de los hidratos y, por ende, en qué fase se presenta.

Para la predicción de la formación de los hidratos fue necesario conocer el gas hidrocarburo que alberga el hidrato en su interior para determinar el tipo de estructura que forma la cavidad de la rejilla del hidrato. Cabe señalar que para los gases hidrocarburo metano y etano se determinó la estructura tipo I, mientras que para los gases propano e isobutanola estructura II, lo anterior se estableció por información de difracción de rayos X, en donde se señala que las dimensiones de la cavidad estructura de la rejilla de hidrato no cambian como una función del gas hidrocarburo (Sloan, 1998) Asimismo, fue necesario conocer la temperatura y la composición molar del componente del gas hidrocarburo. Las Figuras 1 y 2 muestran las predicciones de la formación de hidratos con distintos gases hidrocarburos (i.e., metano, etano, propano, isobutano) utilizando las EdE RK y PR; asimismo, la fase en la que se presentan. En la Figura 1 se observa que en el intervalo de temperatura de (260 a 315)K, existe una concordancia satisfactoria entre los datos experimentales y los valores calculados con el modelo de la formación de hidratos, utilizando tanto la EdE RK, como la EdE PR. En la Figura 2 se presentan los gases hidrocarburo etano, propano e isobutano.

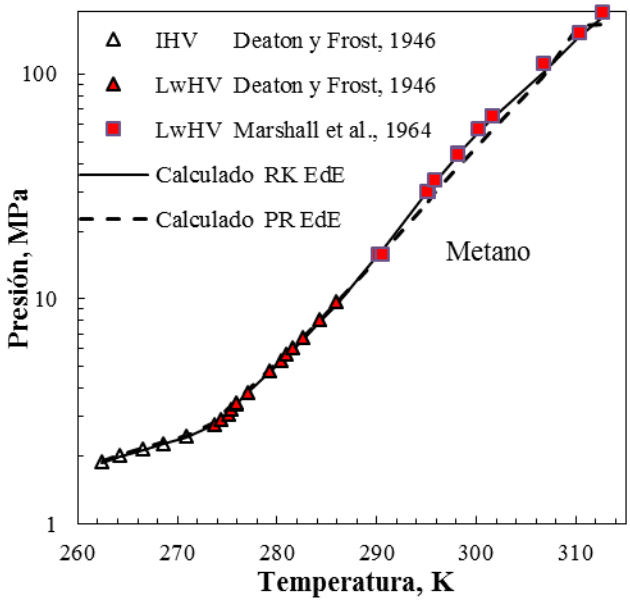


Figura 1. Formación del hidrato experimental y calculado (RK y PR) con el gas hidrocarburo metano en dos fases (IHV y LwHV) a diferentes presiones y temperaturas.

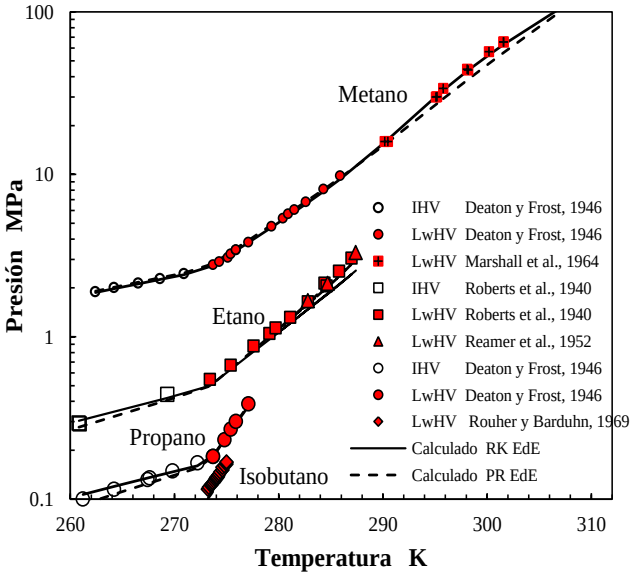


Figura 3. Formación del hidrato experimental y calculado (RK y PR) con el gas hidrocarburo metano, etano, propano e isobitano en dos fases (IHV y LwHV) a diferentes presiones y temperaturas.

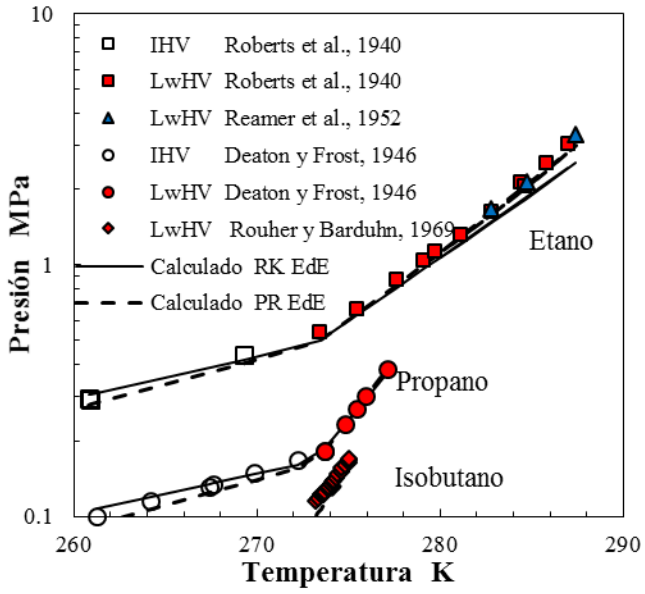


Figura 2. Formación del hidrato experimental y calculado (RK y PR) con el gas hidrocarburo etano y propano en dos fases (IHV y LwHV) e isobutano en una fase (LwHV) a diferentes presiones y temperaturas.

En esta Figura se observa una concordancia satisfactoria entre los datos experimentales y los valores obtenidos con el modelo desarrollado (EdE RK y PR) en un intervalo de (274 a 288)K, es decir en la fase LwHV, mientras que en el intervalo de (260 a 270)K, es decir en la fase IHV la concordancia es menor en los gases etano y propano utilizando la EdE PR. Una posible explicación de este comportamiento pueda deberse a que en la EdE RK no se considera el dentro del cálculo de la fugacidad el factor acéntrico, mientras que la EdE PR sí se considera; y por ende, a mayor tamaño del gas hidrocarburo y un tamaño de rejilla fija, el modelo no es capaz de reproducir el efecto de distorsión de la rejilla en la fase IHV.

En la Figura 3 se presentan los cuatro gases hidrocarburos estudiados en este trabajo y se observa de manera puntual la satisfactoria concordancia que éstos presentan en la fase LwHV, es decir, el modelo predice adecuadamente la fase LwHV independientemente del largo de la cadena del hidrocarburo que se estudia utilizando la EdE RK, mientras que una concordancia menor se presenta con la EdE PR. También se observa en la Figura 3, que conforme la cadena del gas hidrocarburo aumenta, la presión de la formación de los hidratos es menor. Posiblemente este efecto se deba a que en el cálculo de

la constante de adsorción C_{ki} (constantes de Langmuir) (Parrish y Prausnitz, 1972) para el componente gas *k*, la cual considera las interacciones agua-gas en la rejilla del hidrato depende de la función $w(r)$, la cual se modela utilizando un par potencial de Kihara de centro esférico que, a su vez se encuentra en función de tres parámetros de Kihara específicos para cada componente huésped (cuyos valores aumentan conforme aumenta el largo de la cadena del componente del gas hidrocarburo *k*) *r* y *R* son la distancia del gas *k* desde el centro de la cavidad y el radio de la cavidad de la rejilla del hidrato (estructura I o estructura II), respectivamente .Entonces, al aumentar el largo de la cadena del gas hidrocarburo, la distancia del componente gas *k* desde el centro de la cavidad se incrementa, y a su vez la función $w(r)$, es decir, las interacciones entre agua-gas en la rejilla del hidrato son mayores. Por otro lado, al aumentar el largo de la cadena del gas hidrocarburo *k*, la cavidad de la rejilla del hidrato es mayor –los gases metano y etano forman la cavidad de la estructura I y el gas propano e isobutanoforman la cavidad de la estructura II–, por lo tanto, a un mayor volumen de la rejilla del hidrato, la presión en la formación de ésta es menor. Es decir, el radio de la cavidad de la rejilla (*R*) para el metano y el etano es el mismo; sin embargo, la distancia del componente gas *k* desde el centro de la cavidad de la rejilla es mayor, y por ende, la presión de formación de la rejilla del hidrato es menor en el gas etano que en el gas metano. Asimismo, la presión de formación de la rejilla del hidrato es menor en el gas propano que en el gas etano debido al incrementarse la distancia *r* y *R*, ya que el gas propano forma la cavidad de la estructura tipo II, la cual es mayor en volumen que la cavidad de la estructura tipo I, por lo tanto, a mayor volumen menor presión en la formación de la rejilla del hidrato, este mismo efecto es el que se presenta entre el gas propano e isobutano. Cabe señalar que en este trabajo no se considera la distorsión de la rejilla del hidrato.

Conclusiones

Se desarrolló un modelo termodinámico que utiliza el modelo de van der Waals-Platteeuw y las EdERK o PR para predecir la formación de hidratos en las fases IHV y LwHV con los gases hidrocarburo metano, etano, propano e isobutano. El modelo calcula la formación del hidrato en dos etapas: Agua líquida o hielo (α)→Rejilla de hidrato vacía (β), $\Delta\mu_W$, y Rejilla de hidrato vacía (β)→Rejilla de hidrato llena (H). $\Delta\mu_H$.

En general, las predicciones obtenidas con el modelo mostraron en la mayoría de los gases hidrocarburos, una satisfactoria concordancia con los datos experimentales en la fase LwHV, mientras que en la fase IHV se presentó una menor concordancia entre los datos experimentales y los valores obtenidos con el modelo desarrollado utilizando la EdE PR.

Por otro lado, el modelo fue capaz de reproducir el efecto de la disminución de la presión de formación de los hidratos, según el tamaño de la cadena del gas hidrocarburo.

Agradecimientos

Zúñiga-Hinojosa M. A. agradece a CONACyT por el financiamiento del proyecto Modelado de la Formación e Inhibición de los Hidratos de Gas utilizando Modelos Termodinámicos. Garcia-Garcia M. agradece a CONACyT por la beca de doctorado No. 570010.

Referencias

Anderson, F. E. y Prausnitz, J. M. (1986). Inhibition of gas hydrates by methanol. *AIChE Journal*, 32, 8: 1321-1333.

Ballard, A. L. (2002). A Non-Ideal Hydrate Solid Solution Model for a Multiphase Equilibria Program.Ph D. Thesis, Colorado School of Mines, Golden, CO, USA.

Deaton, W. M., Frost, E. M., Jr. (1946). Gas Hydrates and Their Relation to the Operation of Natural-Gas Pipelines, U. S. Bureau of Mines Monograph 8: 8-99.

Deepstar IV Project DSIV CTR 4203b-1, (2001). Flow Assurance Design Guideline. 9.1-9.215.

Folas, G. K., Froyna, E. W., Lovland, J., Kontogeorgis, G. M., Solbraa, E. (2007). Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas. *Fluid Phase Equilib*. 252: 162-174.

Holder, G. D., Corbin, G., Papadopoulos, K. D. (1980). Hydrate dissociation pressures of (methane+ethane+water). Existence of a locus of minimum pressures. *Ind., and Eng. Chem. Fund.*, 19: 282-286.

Kihara, T. (1951). The Second Virial Coefficient of Non-Spherical Molecules, *J. Phys. Soc. Japan*, 6, 5: 289-296.

Klauda, J. B. y Sandler, S. I. (2000). A fugacity model for gas hydrate phase equilibria, *Ind. Eng. Chem. Res*., 39: 3377-3386.

Klauda, J. B. y Sandler, S. I. (2003). Phase behavior of clathrate hydrates: A model for single and multiple gas component hydrates, Chem. Eng. Sci., 58: 27-41

Krichevsky, I. R. y Kasarnovsky, J. S. (1935). Thermodynamical Calculations of Solubilities of Nitrogen and Hydrogen in Water at High Pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, 57: 2168-2171.

Marshall, D. R., Saito, S., Kobayashi, R. (1964). Hydrates at High Pressures. Methane-water and Argon-Water Systems.*AIChE Journal*. 10: 202-205.

Nelder, J. y Mead, R. (1965).A Simplex Method for Function Minimization. *Comput. J.*, 7: 308-313.

Ng, H. J. y Robinson, D. B. (1980). A Method for predicting the equilibrium gas phase water content in gas-hydrate equilibrium. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 19: 33-36.

Parrish, W. y Prausnitz, J. (1972). Dissociation Pressures of Gas Hydrates Formed by Gas Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 11: 26-35.

Redlich, O. y Kwong, J. N. S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of Gaseous Solutios. *Chem. Rev*., 44, 1: 233-244.

Reamer. H. H., Selleck, F. T. Sage, B. H. (1952). Some Properties of Mixed Paraffinic and Olefinic Hydrates*. J. Petrol. Tech.* 4, 8: 197-202.

Roberts, O. L., Brownscombe, E. R., Howe, L. S. (1940). Methane and ethane hydrates, *Oil & Gas J.*, 39, 30: 37-43.

Rouher, O. S. Barduhn, A. J. (1969). Hydrates of iso- and normal butane and their mixtures. *Desalination*, 6: 57-73.

Saito, S., Marshall, D. R., Kobayashi, R. (1964).Hydrates at high pressures: Part II. Application of statistical mechanics to the study of hydrates of methane, argon, and nitrogen, *AIChE Journal*, 10, 5: 734-740.

Sloan, E. D. (1998). Clathrate Hydrates of Natural Gases. 2ª Ed., Marcel Dekker, New York, p. 227-290.

Sloan, E. D., Koh, C. A. (2008). Clathrate Hydrates of Natural Gases, 3ª Ed., CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton FL, p. 45-90, 2008.

Tariq, M., Rooney, D., Othman, E., Aparicio, S., Atilhan, M., Khraisheh. (2014). Gas Hydrate Inhibition: Areview of the Role of Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res*., 53: 17855-17868.

van der Waals, J. H., Platteeuw, J. C. (1959). Clathrate Solutions, *Adv. in Chem. Phys.*, 2: 1-57.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Composición química de la madera de *Morus celtidifolia* Kunth

Ávila Calderón Luz Elena Alfonsina*, Hernández Servín Alondra de Jesús, Sedano Mendoza Miriam

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Francisco J. Mújica s/n, Morelia, Michoacán. C.P. 58030. México.

*Autor para correspondencia: lavila@umich.mx

Recibido:

5/junio/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Cenizas, extraíbles, lignina

Keywords

Ash, extractives, lignin

RESUMEN

Se realizó un análisis químico para determinar cuatro componentes presentes en la madera (albura y duramen) de *Morus celtidifolia* Kunth (mora). Se determinó el contenido de las sustancias inorgánicas (cenizas) y se hizo el análisis de las mismas, las sustancias extraíbles, la holocelulosa y la lignina. Las cenizas se calcularon en apego a la norma TAPPI y los extraíbles se determinaron por extracción sucesiva con solventes polares. La lignina se determinó por el método Runkel. Se encontró que los componentes químicos variaron como sigue: cenizas de 0,06% a 0,69%, extraíbles totales de 7,24% a 13,47%, holocelulosa de 75,86% a 80,00% y lignina de 20,0% a 24,14%. El ANOVA indicó que la cantidad de componentes químicos es igual entre los materiales, excepto en extraíbles totales y cenizas (P<0,01). Los valores de componentes químicos determinados fueron consistentes con lo reportado para otras especies mexicanas.

ABSTRACT

A chemical analysis was performed on the sapwood and heartwood of *Morus celtidifolia* Kunth (mora) to identify its four chemical components. Ash, ash analysis, extractives, holocellulose and lignin content were determined. Mineral content was calculated in accordance with the TAPPI standard. To determine the total content of extractives, sequential extractions were performed. The results ranged of 0,06% to 0,69% for ash, 7,24% to 13,47% total extractives, 75,86% to 80,00% for holocellulose and 20,0 % to 24,14 % for lignin. The variance analysis of the results indicated that the number of chemical components is statistically equal between types of wood and bark except total extractives and ash (P<0.01). The chemical composition of wood from the specie studied here are consistent with literature data for Mexican wood.

Introducción

Morus es un género de las plantas angiospermas de la familia de Moraceae, generalmente conocido como moras. Son nativas de regiones templadas y subtropicales de Asia, África, Europa y América (Singhal et al. 2010). Los frutos de la especie *Morus celtidifolia* son utilizados para la obtención de tintes (Trueba-Sánchez, 2009) y las hojas han sido ampliamente empleadas en la medicina tradicional desde la antigüedad; recientemente se ha encontrado actividad antibacterial, citotóxica y antioxidante en los extractos de las hojas de Morus (Viveros-Valdez et al., 2015).

La corteza de esta especie ha sido tradicionalmente empleada para elaborar papel amate, cuyas cualidades son mejores que papeles elaborados con corteza de otras especies, debido a la estructura poco lignificada, abundancia de almidones, pectinas y carbohidratos solubles en agua hacia la periferia que pueden estar relacionados con la manufactura, propiedades de adherencia y aglutinamiento (Quintanar et al., 2004).

Maiti et al., (2016) reportan la descripción anatómica de la madera de Morus celtidifolia. No se contó con información de los componentes químicos de esta especie, sin embargo, Venkataraman (1972) identifica algunos flavonoides y realiza un análisis del uso de componentes fenólicos en quimiotaxonomía de la familia Moraceae a la que pertenece la especie en estudio

Dada la poca información que se tiene de los componentes químicos de las maderas mexicanas, son necesarios estudios que, además de aportar elementos para su mejor aprovechamiento, permitan establecer interrelaciones con propiedades físicas, mecánicas y tecnológicas de este valioso recurso

El objetivo de este trabajo es determinar el contenido y tipo de sustancias inorgánicas, el contenido de extraíbles, de holocelulosa y de lignina en la albura y el duramen de *Morus celtidifolia* Kunth, procedente del municipio de Morelia, Michoacán.

Metodología

Colecta y preparación del material

Para el estudio se seleccionó un árbol de *Morus celtidifolia* Kunth, éste fue colectado en el municipio de Morelia, Michoacán, México.

Del ejemplar se tomó, a la altura de 1,3 m del tocón, una muestra de 30 cm de espesor, de la cual se obtuvieron muestras representativas de la zona del duramen y de la albura. El material obtenido fue astillado, secado al aire y molido en un equipo Wiley. La harina obtenida se clasificó con tamices, para el análisis químico se empleó la fracción que pasó por la malla 40 (425 μm) y que fue retenida en la malla 60 (250 μm). Posteriormente se determinó el porcentaje de humedad por el método de deshidratación a 105°C ± 3°C de acuerdo con T 264 cm-97 (TAPPI, 2000). Las determinaciones se realizaron por duplicado.

Análisis químico

Sustancias inorgánicas

El contenido de las sustancias inorgánicas se calculó gravimétricamente, después de quemar cuidadosamente la harina de madera sin extraer, para posteriormente calcinar en una mufla a 525°C, utilizando crisoles de níquel, en apego a la norma T 211 om-93 (TAPPI, 2000).

Para la identificación de los elementos presentes en las sustancias inorgánicas se realizó su microanálisis en un espectrómetro de Rayos X, acoplado a un Microscopio Electrónico de Barrido marca Jeol modelo JSM-6400. Las condiciones de operación para los análisis fueron 20 kV y 8,5 segundos (Téllez et al., 2010), obteniéndose los espectros respectivos en puntos aleatorios eliminándose el carbono y oxígeno que pudieran haber quedado como residuo de los componentes orgánicos.

Sustancias extraíbles

Para determinar la cantidad total de sustancias extraíbles en 4 g de harina de madera se aplicó una extracción sucesiva sólido-líquido en equipo Soxhlet con 200 ml de los siguientes disolventes: ciclohexano, acetona y metanol, finalmente agua caliente bajo reflujo. Los periodos de extracción fueron de cuatro horas. Los disolventes se recuperaron en un rotavapor aplicando vacío y el extracto respectivo se colocó en un desecador, con gel de sílice como agente desecante, hasta peso constante. El contenido de extraíbles para cada disolvente se calculó dividiendo el peso del extracto anhidro entre el peso de la harina anhidra referido porcentualmente. Los extraíbles totales se calcularon con la suma de los porcentajes de los extraíbles de cada disolvente.

La harina de madera, después de la extracción sucesiva, se designó como harina libre de extraíbles y se empleó para determinar lignina y holocelulosa.

Lignina

El contenido de lignina en la harina de madera libre de extraíbles se determinó de conformidad con la técnica Runkel y Wilke (1951). A un 1 g de muestra de harina de madera libre de extraíbles se le adicionaron 50 ml de ácido sulfúrico al 72% y 5 ml de ácido bromhídrico al 40%, agitándola y dejándola reposar por 2 horas. Posteriormente, se le agregaron 200 mL de agua destilada y se llevó a ebullición por 5 minutos. Finalmente, se filtró en embudos Büchner empleando papel filtro Whatman No. 40 y las muestras se lavaron en repetidas ocasiones hasta eliminar los residuos de ácido. Para finalizar se llevaron a peso constante en un horno a 103ºC. El contenido de lignina se calculó dividiendo el peso de la muestra anhidra entre el peso de la harina libre de extraíbles anhidra referido porcentualmente.

Holocelulosa

La holocelulosa se calculó por diferencia entre el peso de la muestra anhidra libre de extraíbles y el contenido de lignina.

Análisis estadísticos

Los valores de los componentes químicos se procesaron mediante un análisis de varianza con un factor y dos niveles (albura y duramen) con el programa Statistica ver. 7.0. El valor de probabilidad (α) establecido para calificar como significativas a las diferencias encontradas en la fuente de variación fue de 0,01.

Resultados y discusión

Los resultados promedio y la desviación estándar de los componentes químicos para cada uno de los materiales se presentan en la tabla 1. Junto a estos valores se incluyen letras minúsculas, éstas representan la comparación entre el tipo de madera; los valores con la misma letra indican que no existe diferencia significativa ($P < 0,01$).

Tabla 1. Composición química de la madera de *Morus celtidifolia*. (Elaboración propia, 2016).

Determinación	Albura	Duramen	*P*
Sustancias inorgánicas[1]	0,69(±0,01)a	0,06(±0,01)b	**
Extraíbles totales [1]	7,24(±0,26)a	13,61(±0,19)b	**
Ciclohexano[1]	0,29(±0,02)a	0,20(±0,05)a	ns
Acetona[1]	1,79(±0,20)a	1,66(±1,87)a	ns
Metanol[1]	2,87(±0,47)a	9,95(±3,46)a	ns
Agua caliente[1]	2,28(±0,02)a	1,8(±1,33)a	ns
Lignina[2]	24,14(±0,41)a	20,00(±1,94)a	ns
Holocelulosa	75,86(±0,41)a	80,00(±1,94)a	ns

[1]Contenido con base en madera libre de humedad
[2]Contenido con base en madera libre de humedad y extraíbles
P: probabilidades límites en ANOVA con un factor. **: $P < 0,01$; ns: $P > 0,05$

El resultado del microanálisis de las cenizas mediante Rayos X se presenta en la tabla 2 y la figura 1.

Tabla 2. Sustancias inorgánicas (en porcentaje) en la madera de *Morus celtidifolia*. (Elaboración propia, 2016).

Elemento	Albura	Duramen
Magnesio	3,47	11,90
Fósforo	6,97	7,68
Potasio	34,48	7,53
Calcio	21,48	32,20
Flúor	33,56	nd
Silicio	0,01	1,42
Azufre	0,03	0,27
Níquel	nd	39,00

nd: no detectado

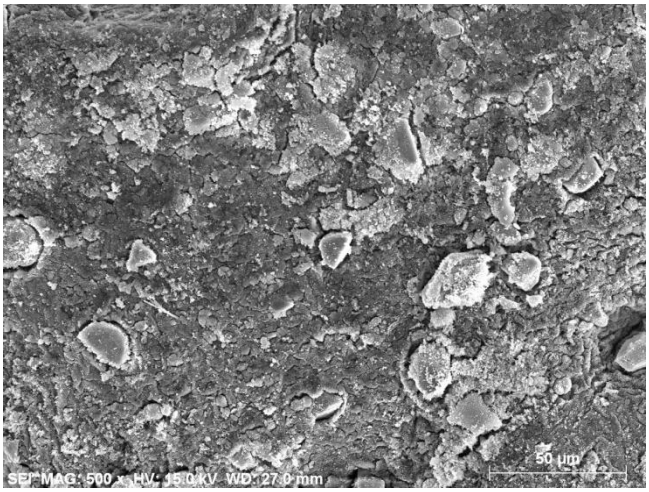


Figura 1. Microfotografía de las sustancias inorgánicas de duramen de *Morus celtidifolia* 500X.

Los resultados de las sustancias inorgánicas se encuentran dentro del rango reportado para especies de clima templado (0,1 – 0,5%) (Fengel y Wegener, 1989).

Se sabe que el calcio, el potasio y el magnesio son los principales elementos presentes en la madera (Fengel y Wegener, 1989) lo que coincide con lo determinado para la especie en estudio.

Algunos autores consideran que el silicio, en una concentración de entre 1,0 y 3,0%, representa problemas para la transformación de la madera, principalmente en el desafilado de las herramientas de corte (Honorato y Hernández, 1998), siendo la rapidez de desafilado en la sierra banda en función del contenido de silicio en la madera (Kirlov, 1980). Sin embargo, la cantidad de este elemento químico detectada en las maderas señaladas puede considerarse de bajo impacto en el desafilado de herramientas de corte al procesar este material.

La menor cantidad de extraíbles se obtuvo con ciclohexano en un intervalo de 0,20% a 0,29%, seguido de los obtenidos con acetona, agua caliente y metanol. Este patrón de menor solubilidad con los disolventes no polares, seguida de mayor solubilidad con disolventes de polaridad media y disminuyendo nuevamente en la extracción acuosa fue observado también en los resultados de la extracción sucesiva en el duramen de *Andira inermis* (Téllez-Sánchez et al., 2010) y en el duramen de *Enterolobium cyclocarpum* (Ramos-Pantaleón et al., 2011).

De manera general, el duramen contiene una mayor cantidad de extraíbles que la albura (Fengel y Wegener, 1989) lo que coincide con los datos obtenidos para la especie en estudio. Altos contenidos de extraíbles solubles en metanol respecto al resto de los solventes también fueron reportados para el duramen de *Prunus hintonii* y *Pseudobombax ellipticum* (Ávila y Rutiaga, 2015).

Los contenidos de holocelulosa determinados en madera se encuentran en el intervalo publicado para las especies de climas templados (49,2% a 85,8%) (Rowell, 1984) al igual que los contenidos de lignina (21,3% a 39,2%) (Fengel y Wegener, 1989).

Conclusiones

Los valores de los componentes químicos determinados fueron consistentes con lo reportado en la literatura para otras especies mexicanas.

El análisis de varianza de los resultados, indicó que la cantidad de componentes químicos es igual estadísticamente entre los dos tipos de material, a excepción de los extraíbles totales y las sustancias inorgánicas ($P<0,01$).

Se considera que la baja cantidad de silicio presente, tanto en albura como duramen, no afecta el corte y maquinado de la madera.

Mediante la extracción sucesiva aplicada, la mayor solubilidad de la madera fue en metanol y la menor en ciclohexano. El alto contenido del extracto metanólico puede ser analizado con la intención de aislar los polifenoles presentes; por un lado, usar los componentes fenólicos en la taxonomía de Morus celtidifolia como lo sugiere Venkataraman (1972). Por otro lado, probar el empleo de los extractos de residuos de duramen de la especie en estudio para su uso como tinte con la intención de dar mayor valor agregado a los productos obtenidos de la especie en estudio.

Agradecimientos

Se agradece a la Coordinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana el apoyo al Proyecto CIC, dentro de la cual se desarrolló este estudio. Al maestro en ciencias Xavier Madrigal Sánchez y a la bióloga Lydia I. Guridi Gómez la donación del material de estudio del proyecto “Los árboles del municipio de Morelia, Michoacán, México” CONACYT-UMSNH.

Referencias

Ávila-Calderón L.E.A., Rutiaga-Quiñones J.G. (2015). Wood chemical components of three species from a medium deciduous forest. Wood research 60 (3): 479-486.

Fengel D., Wegener. G. (1989). Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter. Berlín. 415 p.

Honorato-Salazar A., Hernández-Pérez, J. (1998). Determinación de componentes químicos de la madera de cinco especies de encino del estado de Puebla. Madera y Bosques, 4(2): 79-93.

Kirlov A. (1980). Toward the re-appraisal of the influence of basic wood characteristics on sawblade potential. Holz Roh Werkst, 38: 145-149.

Maiti R., Rodriguez H.G., Kumari, A. (2016). Qualitative and Quantitative Characterization of Wood Fibers of Shrubs and Tree Species of the Tamaulipan Thorn Scrub, Northeastern Mexico and Its Possible Relation to Wood Quality and Utilization. American Journal of Plant Sciences, 7: 1046-1057.

Quintarar A., Zárate Castrejón J. L., López C., Salgado-Ugarte I. H. (2004). Anatomía e histoquímica de la corteza de cinco especies de Moraceae. Polibotánica, 17: 15-31.

Ramos-Pantaleón D., Ávila-Calderón L., Ochoa-Ruíz H., Rutiaga-Quiñones J.G., (2011). Extractives content in Enterolobium cyclocarpum Wood (Jacq.) Griseb. (Leguminosae). Ciencia Nicolaita, 53: 7-19.

Rowell R., ed. (1984). The chemistry of solid wood. American. Chemical Society. Advances in chemistry. Washington. D. C. 614 p.

Runkel R., Wilke, Y.K.D. (1951). Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. Holz Roh Werkstoff, 9:260-270.

TAPPI (Technical Association for Pulp and Paper Industry). (2000). TAPPI Test Methods (1994-1995). TAPPI Press. Atlanta, GA.

Téllez-Sánchez C., Ochoa-Ruíz H.G., Sanjuan-Dueñas H.G., Rutiaga-Quiñones J. G. (2010). Componentes químicos del duramen de Andira inermis (W. Wright) DC. (Leguminosae). Revista Chapingo Serie Ciencias Forestales y del Ambiente, 16(1): 87-93.

Trueba-Sánchez S. (2009). Plantas tintóreas utilizadas en artesanías textiles de lana de Soledad Atzompa, Veracruz. Consejo Veracruzano de Arte Popular (COVAP). Xalapa, Veracruz. 37 p.

Venkataraman, K. (1972). Wood phenolics in the chemotaxonomy of the Moraceae. Phytochemistry, 11(5): 1571-1586.

Viveros-Valdez E., Oranday-Cárdenas A, Rivas-Morales C., Verde-Star M. J., Carranza-Rosales P. (2015). Biological activities of Morus celtidifolia leaf extracts Pak. J. Pharm. Sci. 28(4): 1177-1180.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Dos propiedades mecánicas de la madera *Tamarindus indica* L. impregnada y sin impregnar

Magaña Magaña Miriam Belén, Ávila Calderón Luz Elena Alfonsina*, Herrera Ferreyra Marco Antonio, Herrera Fernández Ana Cristina

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera. Francisco J. Mújica s/n, Morelia, Michoacán. C.P. 58000. México.

*Autor para correspondencia: lavila@umich.mx

Recibido:

5/junio/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Azoles, boro, tamarindo

Keywords

Azoles, boron, tamarindo

RESUMEN

El daño potencial a la salud humana asociado con la presencia de arsénico en los preservantes de madera ha dado lugar a la utilización de formulaciones menos tóxicas, como las sales de boro y de cobre azol. El objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto de dos métodos de impregnación de la madera de *Tamarindus indica* L., utilizando los preservantes mencionados, en su resistencia mecánica. Lotes de tres a cinco probetas impregnadas por los métodos de inmersión simple y baño caliente-frío y cinco más sin tratamiento se ensayaron para evaluar dos propiedades mecánicas de la madera: compresión paralela a la fibra (ISO 3787) y flexión estática (ISO 3133). Los resultados del análisis estadístico muestran que en todos los esfuerzos calculados la madera impregnada y madera sin impregnar no tuvieron diferencia significativa. Se concluye que el mejor método de impregnación fue el de inmersión. La madera impregnada podría ser utilizada en elementos estructurales sin detrimento de su resistencia mecánica.

ABSTRACT

The human's health damage associated with the presence of arsenic in wood preservatives has resulted in the use of less toxic formulations, among them are boron salts and copper azole. The aim of this study was to evaluate the effect of two impregnation methods using the two preservatives already referred in the wood mechanical strength of *Tamarindus indica* L. Sets of three to five specimens impregnated with each preservative by the methods of simple immersion and hot-cold bath and five as control (without treatment) were tested for two of the wood mechanical properties: compression parallel to grain (ISO 3787) and static bending (ISO 3133). A variance analysis of the data indicated that the mechanical strength was statistically equal between impregnated and non-impregnated wood. The best impregnation method was immersion. Impregnated wood could be used in structural elements without loss of its mechanical strength.

Introducción

Debido a la demanda de productos maderables, se ha ejercido un agotamiento en los bosques naturales y en determinadas especies de alta durabilidad; esto ha originado la búsqueda de especies opcionales y métodos como la preservación para obtener un producto de igual o mayor durabilidad, que cumplan con las cualidades y usos que demanda el mercado (JUNAC, 1988). Las principales sustancias preservantes empleadas en México para la impregnación de maderas son la creosota y sus mezclas, el pentaclorofenol y las sales CCA (Ávila et al. 2012). Aún cuando son de fácil adquisición en el mercado, su uso está restringido a aplicaciones específicas; entre otras causas, debido al impacto nocivo que ocasionan a los seres vivos y al ambiente (Lebow et. al, 2004). Se han empleado sustancias preservantes para usos de la madera en contacto con seres vivos, tales como sales de boro, azoles de cobre, extractos naturales, entre otros.

Además, la resistencia de la madera está relacionada a su estructura química y anatómica. Se puede alterar por los compuestos preservadores e ignífugos usados para prevenir la degradación natural de la madera. En algunos casos, la pérdida en las características mecánicas causadas por estos tratamientos, puede ser considerable en el material tratado y se puede suponer ya no iguales que el material sin tratar. La madera tratada puede resistir a la degradación ambiental, pero puede ser inferior estructuralmente al material sin tratar, referido a su resistencia (Rowell, 2005).

En otro contexto, México produce tamarindo con finalidades comerciales, con una superficie plantada de 6.36 mil hectáreas y una producción anual de 29.6 mil toneladas (2004), exporta pulpa tratada en pequeñas cantidades a países del Centro, Sudamérica, y a los EEUU (Silva et al., 2006).

El duramen de *Tamarindus indica* es duro, resistente y difícil de trabajar, pero toma buen pulimento. Se utiliza para cimbras, pilares, vigas, ebanistería, muebles, prensas, postes, cercas, durmientes, chapa, construcción de botes, ruedas, rodillos, traviesas, marcos, pilones de arroz, almazaras y trapiches (CONABIO,2011).

Una vez que los árboles de tamarindo de las huertas terminan su etapa de producción de fruto, la madera se puede emplear en elementos estructurales de vivienda que presentan baja durabilidad natural pero que pueden incrementar su vida útil con un proceso de impregnación.

En este trabajo se analizó el efecto de la impregnación con azoles de cobre y sales de cobre en la flexión estática y en la compresión paralela de la madera de *Tamarindus indica* L.

Metodología

Habilitación del material

El material en estudio se obtuvo de tres localidades del municipio de Nuevo Urecho, Michoacán: Ichachico, Villa Eréndira e Ibérica. Las trozas colectadas se aserraron y secaron al aire; de las tablas obtenidas se prepararon probetas con medidas de 2cm x 2cm x 30cm a las que se selló la testa con pintura vinílica. Los preservantes, sales de boro y de cobre azol (CA-B), se prepararon con apego a la Norma Mexicana NMX-C-178-ONNCCE-2014 a una concentración de 1.5% (p/v). El contenido de humedad al que se acondicionaron las probetas fue al 13%.

Métodos de impregnación

Los métodos de impregnación se basaron en la propuesta de Ávila y Herrera (2010) con duración de 48 horas para el método de inmersión y para el método de baño caliente frío (16 horas para el baño caliente y 32 horas para el baño frío). Al finalizar el proceso se calcularon las absorciones y retenciones de acuerdo a JUNAC (1988).

Ensayos mecánicos

Lotes de tres a cinco probetas impregnadas con cada preservador por los métodos de inmersión simple (no se ensayó compresión) y baño caliente-frío y 3 probetas como testigo (sin tratamiento) se ensayaron para evaluar dos de las propiedades mecánicas de la madera de acuerdo a la Norma ISO 3787 Compresión paralela a la fibra (ISO, 1976) y Norma ISO 3133 Flexión estática (ISO, 1975) con la máquina universal de pruebas mecánicas marca Shimadzu de 10000 kg de capacidad máxima.

Análisis estadístico

Se verificó la existencia de diferencia estadística entre madera impregnada y madera no impregnada realizando un diseño experimental simple de la carga máxima (Pmax), esfuerzo máximo (Ơw) y el módulo de elasticidad (Ew) en compresión paralela, referente a los resultados de flexión estática se realizó un análisis experimental simple entre la madera impregnada y la madera no impregnada de la carga máxima (Pmax), esfuerzo máximo (Ơw) y el módulo de elasticidad (Ew).

Resultados y discusión

Absorción y retención

En la tabla 1 se muestran los resultados de la absorción y la retención obtenidos en este ensayo. El método de inmersión resultó más efectivo en la impregnación de la madera de *Tamarindus indica* que el método de baño caliente-frío.

Tabla 1. Absorción y retención de la madera impregnada de *Tamarindus indica*. (Elaboración propia, 2016).

		Inmersión	Baño caliente-frío
Azoles de cobre	Absorción kg/m³	173,3 (±11,0)	56,5 (± 13,1)
	Retención kg/m³	2,6 (± 0,2)	0,8 (± 0,2)
Sales de boro	Absorción kg/m³	241,0 (± 31,8)	69,4 (± 19,8)
	Retención kg/m³	3,6 (± 0,5)	1,0 (± 0,3)

Resistencia mecánica

Los resultados promedios de las propiedades mecánicas se muestran en las tablas 2 y 3.

Tabla 2. Resultados en compresión paralela (P_{max}, σ'_w y E_w) y flexión estática (P_{max}, σ'_w y E_w) de la madera de *Tamarindus indica* sin impregnar e impregnadas con sales de boro. (Elaboración propia, 2016).

Propiedades mecánicas		Madera sin impregnar	Madera impregnada	
			Inmersión	Baño caliente-frío
Compresión paralela	P_{max} (N)	25916.62	--	24679.16
	σ'_w (MPa)	71.74		64.18
	Ew (MPa)	7761.71		3959.06
Flexión estática	P_{max} (N)	1977.59	2069.91	2184.39
	σ'_{bw} (MPa)	117.31	79.43	133.23
	Ew (GPa)	2583.11	3579.02	2845.65

La tabla 4 muestra que la madera no impregnada e impregnada de Tamarindus indica no presentó efecto significativo en los esfuerzos a flexión estática y compresión paralela.

Los resultados del efecto de la impregnación en la compresión paralela son contrarios a lo reportado por Tinoco Rocha et al. (2015) quienes determinan una disminución en la carga máxima ($P < 0,01$), esfuerzo máximo ($P < 0,01$) y módulo de elasticidad ($P < 0,01$) en compresión paralela a la fibra en madera impregnada de Quercus candicans con las mismas sales preservantes y por los mismos métodos de impregnación.

Tabla 3. Resultados en compresión paralela (P_{max}, σ'_w y E_w) y flexión estática (P_{max}, σ'_w y E_w) de la madera de *Tamarindus indica* sin impregnar e impregnadas con azoles de cobre. (Elaboración propia, 2016).

Propiedades mecánicas		Madera sin impregnar	Madera impregnada	
			Inmersión	Baño caliente-frío
Compresión paralela	P_{max} (N)	25916.62	--	26764.37
	σ'_w (MPa)	71.74		68.63
	Ew (MPa)	7761.71		14562.67
Flexión estática	P_{max} (N)	1977.59	2047.59	1676.82
	σ'_{bw} (MPa)	117.31	129.09	106.63
	Ew (GPa)	2583.11	2748.31	25085.03

Tabla 4. Valores F y *p* del análisis de varianza en compresión paralela (P_{max}, σ'_w y E_w) y flexión estática (P_{max}, σ'_w y E_w) de la madera de *Tamarindus indica* sin impregnar e impregnadas con azoles de cobre (Elaboración propia, 2016).

Propiedad mecánica	Esfuerzo	F	P
Compresión paralela	P_{max}	1.0875	0.321571
	σ'_w	1.0998	0.318992
	Ew	0.1964	0.667051
Flexión estática	P_{max}	0.0854	0.775590
	σ'_{bw}	0.0095	0.923952
	E_w	0.1694	0.688588

Por su parte, Díaz López et al. (2015) reportan que hubo un efecto negativo en la resistencia en el límite elástico y en el módulo de elasticidad de la madera impregnada ($P < 0,01$) y un efecto positivo en la resistencia máxima ($P < 0,01$) en la madera de Quercus rugosa Neé sometida a compresión paralela. Por otro lado, se encontró que no existe diferencia significativa en el esfuerzo máximo ($P = 0,9651$), ni en el módulo de elasticidad ($P = 0,2492$) entre la madera impregnada y no impregnada sometida a flexión estática; sin embargo, la resistencia en el límite elástico fue menor en la madera impregnada ($P < 0,01$).

La disminución en la resistencia mecánica puede deberse a las reacciones químicas que existen entre las sustancias preservantes y los compuestos que existen en la madera al momento del tratamiento (Hunt y Garrant, 1967; Boding y Jayne, 1982). Como consecuencia de las reacciones que se originan, las sales son capaces de degradar la madera por medio de una hidrólisis parcial de la celulosa, esto varía por diferentes factores como son el nivel de retención, la distribución y la composición de la sal (Winandy et al., 1983).

Conclusiones

El método de inmersión presentó valores más altos de absorción y retención en la madera impregnada de *Tamarindus indica* con las sales de boro y el cobre azol respecto al baño caliente-frío. Este resultado implica una ventaja en el contexto del aprovechamiento de los árboles de tamarindo que terminan su etapa de producción de fruto, al considerar que el método de inmersión es más simple metodológicamente y económico, por lo que puede replicarse de manera sencilla en piezas de madera estructural.

Además, el que no haya efecto significativo en los resultados de los esfuerzos en flexión estática y en compresión paralela a la fibra, entre la madera impregnada y madera sin impregnar, implica que no se presentará una disminución en la resistencia mecánica de la madera impregnada que deba ser considerada en el cálculo estructural. No obstante, deberán hacerse nuevas pruebas para determinar si el nivel de retención de sales empleadas afecta la resistencia mecánica y sí la naturaleza química de las sustancias preservantes empleadas actúan de manera diferente a las tradicionales.

Agradecimientos

Se agradece a la Coordinación de la Investigación Científica de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo el apoyo al Proyecto CIC 2016 LEAAC, dentro de la cual se desarrolló este estudio.

Referencias

Ávila Calderón L.E.A., Herrera Ferreyra M.A. (2010). Manual de prácticas de preservación de la madera. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México. 45 p.

Ávila Calderón L.E.A., Herrera Ferreyra M.A., Raya González D. (2012). Preservación de la madera en México. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. México. 152 p.

Boding J., Jayne B.A. (1982). Mechanics of wood and wood composites. Van Nostrand Reinhold Company. New York. 712 p.

CONABIO (Comisión Nacional para el Conocimiento y Uso de la Biodiversidad). (2011). *Tamarindus indica.* Recuperado el 20 de junio de 2016, de http://www.conabio.gob.mx/conocimiento/info_especies/arboles/doctos/22-legum52.pdf

Díaz López J.A., Ávila Calderón L.E.A., Herrera Farreyra M. A. (2015). Efecto de la impregnación en la resistencia mecánica de la madera *Quercus rugosa* Née. Congreso Internacional de Recursos Forestales. Memorias. p. 65.

Hunt G.M., Garrant G.A. (1967). Wood preservation. McGraw-Hill. New York. 433 p.

ISO (International Organization for Standardization). (1975). Wood-determination of ultimate strength in static bending. ISO 3133. UDC 674.03: 539.384. Switzerland.

ISO (International Organization for Standardization). (1976). Wood-test methods-determination of ultimate stress in compression parallel to grain. ISO 3787. UDC 674.03: 620.172.242. Switzerland.

JUNAC (Junta del Acuerdo de Cartagena). (1988). Manual del Grupo Andino para la preservación de maderas. Carvajal. Perú. 300 p.

Lebow S., Cooper P., Lebow P. (2004). Variability in evaluating environmental impacts of treated wood. Res. Rap. FPL-RP-620. Madison, WI: U. S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory. U.S.A. 9 p.

ONNCCE (Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación). (1999). Norma Mexicana NMX-C-410-ONNCCE-1999. Industria de la Construcción – Vivienda de madera – Retención y penetración de sustancias preservantes de madera – Métodos de prueba. México.

ONNCCE (Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y Edificación) (2014). Norma Mexicana NMX-C-178-ONNCCE-2014 Industria de la Construcción – Preservadores para Madera – Clasificación y Requisitos. México.

ONNCCE (Organismo Nacional de Normalización y Certificación de la Construcción y la Edificación). (2014). Norma Mexicana NMX-C-322-ONNCCE-2014. Industria de la construcción – Madera preservada a presión – Clasificación y requisitos. México.

Rowell R. (2005). Handbook of wood chemistry and wood composites. Taylor & Francis. United States of America. 473 p.

Silva Echeverría R, Lucatero Campos, S. (2006). Diagnóstico de la cadena del sistema producto tamarindo (*Tamarindus indica* L.) en el estado de Colima. Consejo estatal de productores de tamarindo del estado de Colima, A.C.133 p.

Tinoco Rocha R., Ávila Calderón L.E.A., Herrera Ferreyra M.A. (2015). Resistencia mecánica en compresión paralela de madera de *Quercus candicans* impregnada con azoles de cobre y sales de boro. Congreso Internacional de Recursos Forestales. Memorias. p. 67.

Winandy J.E., Bendtsen B.A, Boone R.S. (1983). Effect of delay between treatment and drying on toughness of CCA-treated southern pine. *Forest Products Journal.* 33(6): 53-58.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

La química a través de la lente de la ciencia forense: validación de pruebas a la gota para la identificación presuntiva de sustancias controladas

Gavilán García Irma C.*, Reyna Pérez J. Antonio, López Santiago N., Ruth, Cano Díaz G. Susana

Facultad de Química, Unidad de Gestión Ambiental. Av. Universidad 3000, Delegación Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: irmac@unam.mx

Recibido:

5/junio/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Química forense, drogas, validación

Keywords

Forensic chemistry, drugs, validation

RESUMEN

Un químico forense es un profesional que analiza la evidencia que se obtiene de una escena de crimen y llega a una conclusión basada en su alto nivel de conocimiento analítico y su capacidad de manejo instrumental y de los respectivos métodos de validación. Desde el punto de vista didáctico, es posible aplicar principios químicos de una manera clara y accesible en el área forense e investigación criminal como medio del proceso enseñanza y aprendizaje. En este trabajo se presenta una propuesta para el desarrollo de protocolos experimentales para la identificación de drogas mediante pruebas a la gota, así mismo presenta una propuesta para validar la cuantificación de dichas pruebas utilizando el software SigmaScan®.

ABSTRACT

A forensic chemist is a profesional analyzing the evidence obtained from a crime scene and reaches a conclusion based on its high level of analytical knowledge and ability to instrumental management and the respective validation methods. From the educational point of view, it is possible to apply chemical principles in a clear and accessible way in forensics and criminal investigation as a means of teaching and learning process. In this work aproposal for the development of experimental protocols for drug identification tests is presented and a proposal to validate the quantification of such tests using the software SigmaScan®.

Introducción

La ciencia forense tiene como objetivo la aplicación del método científico a una situación que involucra un crimen, para tomar decisiones basadas en el análisis de las evidencias obtenidas con el fin de ayudar en la resolución de dicho crimen; para ello se sirve de diferentes áreas del conocimiento, como la Química, Medicina, Biología, etc.

Luego entonces, la Química enfocada en el quehacer forense, aporta una de las herramientas más poderosas utilizadas en cualquier investigación: el análisis químico, aplicando las técnicas de identificación y cuantificación de una gran variedad de pruebas tanto químicas como físicas y el químico forense es un profesional que analiza la evidencia obtenida en una escena del crimen y llega a una conclusión basada en una gran variedad de análisis.

Una de las más importantes líneas de la química forense, se centra en la identificación y cuantificación de sustancias prohibidas encontradas en distintas matrices, lo que es crucial en casos de posesión, producción, venta y/o abuso de drogas; siendo el abuso de este tipo de sustancias lo que constituyen los llamados delitos contra la salud y se encuentra tipificado en el Código Penal Federal (artículos 193 a 199), la Ley General de la Salud (artículos 234 a 256) y en el Código Penal del Distrito Federal (Artículo 171, F. II). (Jiménez, 2011).

Uno de los métodos más socorridos para la identificación de drogas es el uso de pruebas a la gota, que consisten en reacciones químicas cualitativas, sencillas e inmediatas, basadas en la formación de compuestos coloridos que indican la presencia o ausencia de diversos grupos funcionales en una muestra analizada y sirven como identificación preliminar.

La validación de los métodos analíticos y la calibración del equipo son elementos importantes de la garantía de calidad de los laboratorios y los resultados que estos emiten (UNODC, 2010). Hoy en día existe la posibilidad de validar métodos de análisis con ayuda de softwares, como SigmaScan®, permitiendo establecer pruebas confirmatorias para la cuantificación de estas sustancias, bajo el presupuesto de que la reacción se lleva a cabo con un solo grupo funcional perteneciente a una sustancia de regulación federal, utilizando fotografías de las distintas tonalidades obtenidas tras las reacciones con diferentes sustancias que se sospechan son drogas.

El uso de softwares como potentes herramientas matemáticas ofrece la opción de convertir la reflectancia de imágenes en algoritmos, dado un tratamiento para separar el color. La exactitud del análisis digital, permite a los investigadores la validación de pruebas a la gota mediante una curva de calibración y con el uso de referencias de color, como cartas o pantones, es posible la cuantificación de muestras sin la necesidad de equipo especializado y minimizando la medida subjetiva por apreciación visual de la que el sesgo humano es presa.

Objetivo general

Este trabajo tiene como objetivo elaborar una propuesta de protocolo experimental de Química Forense como opción para estudiantes de la licenciatura en Química, para la identificación y cuantificación de sustancias controladas mediante pruebas a la gota y la validación de dichas pruebas por medio del programa SigmaScan®.

Objetivos particulares

- Aplicar las bases de Química Orgánica para explicar el principio de las pruebas propuestas.
- Realizar el procedimiento general de las pruebas a la gota para la identificación de los principales grupos funcionales presentes en sustancias controladas.
- Desarrollar un método para la cuantificación de sustancias análogas a drogas, basado en pruebas coloridas, llevado a cabo la validación de éstas por medio del programa SigmaScan®.

Metodología

La metodología que se siguió consistió en los siguientes pasos:

1. Identificación de las estructuras químicas de las diferentes sustancias prohibidas y las pruebas a la gota más utilizadas para su identificación.

2. Identificación de los grupos funcionales relevantes ante las pruebas a la gota propuestas y selección del grupo funcional a estudiar.

3. Optimización de pruebas a la gota para la identificación del grupo funcional a estudiar.

4. Elaboración de la curva de calibración para cada tipo de prueba.

5. Validación de las pruebas mediante el uso del SigmaScan.

Resultados y discusión

A continuación, se describe el avance de las actividades desarrolladas.

Identificación de las estructuras químicas de las diferentes sustancias prohibidas y las pruebas a la gota más utilizadas para su identificación

En primera instancia se tomó como punto de partida una clasificación que abarcara, en un número pequeño de grupos, a la gran mayoría de las sustancias controladas y en la cual se viera reflejada la similitud estructural de éstas, optando por agruparlas en base al efecto que producen en el sistema nervioso central, puesto que en muchos casos estas clasificaciones engloban a compuestos derivados naturales o sintéticos. En base a esta clasificación se tomó como sustancia de partida, de cada agrupación, una sustancia de gran importancia a nivel mundial y que tuviera, en cierta medida, similitudes estructurales con otras de la misma clasificación. Para nuestro estudio seleccionamos a la Morfina, perteneciente a la categoría de narcóticos; se escogió esta sustancia por ser el principal constituyente del opio, ya que se encuentra en un rango de entre 4 y 21% (Dutelle, 2014) y se consume en la forma natural en que se encuentra en la planta de la Amapola *(Papaver somniferum L.)* y es la base para la producción de otras sustancias controladas, como la codeína o heroína (Figura 1), por lo que comparte muchas similitudes estructurales con estas.

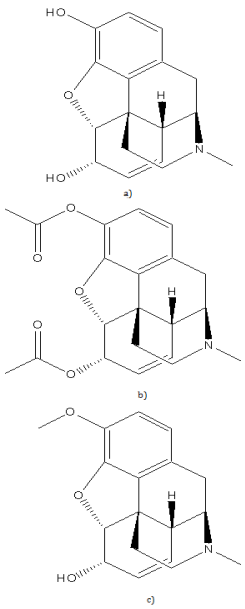


Figura 1. Comparación estructural de a) Morfina, b) Heroína y c) Codeína.

Posteriormente se realizó la búsqueda de las pruebas a la gota reportadas para la identificación de dicha sustancia y aquellas que, basadas en la estructura, pudieran servir como pruebas de identificación, el resumen de la información se presenta en la tabla 1.

Identificación de los grupos funcionales relevantes ante las pruebas a la gota propuestas y selección del grupo funcional a estudiar

En base a las pruebas reportadas para la identificación de morfina, la sustancia de estudio de este trabajo, se seleccionó el grupo funcional de mayor relevancia, basándonos en el número de pruebas cuya acción se lleva a cabo en dicho grupo. Por esta razón (Figura 2) se escogió como grupo funcional a estudiar al fenol, puesto que, como se puede ver en la tabla 2, es allí donde se llevan a cabo gran parte de las reacciones de identificación propuestas.

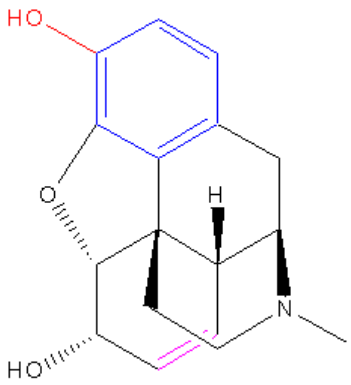


Figura 2. Grupos funcionales en los que se llevan a cabo las pruebas de identificación para morfina.

Una vez definido el grupo funcional objetivo, se seleccionaron compuestos cuya estructura contuviera el grupo funcional deseado, siendo el fenol la sustancia control para la optimización de las pruebas de identificación de morfina. En este caso se utilizó acetaminofén, sustancias que se reporta reacciona con las pruebas propuestas para la identificación de morfina, vainillina y 2-fenilfenol (Figura 3).

Tabla 1. Clasificación de sustancias controladas y ejemplos.

Clasificación	Definición	Ejemplo	Pruebas de identificación reportadas
Narcóticos, opiáceos u opioides.	El término abarca una serie de sustancias depresoras del sistema nervioso que alivian el dolor, producen estados de euforia y evitan los síntomas del cansancio; entran en esta clasificación el opio y sus derivados.	Morfina	Mandelin, Marquis, Mecke, de ácido nítrico, de cloruro férrrico.
Estimulantes	Son aquellas sustancias que revierten los efectos de la fatiga mental y física y aumentan los estados de alerta, como la cafeína, la nicotina, la cocaína y las anfetaminas.	Cocaína	Mandelin, Scott, de tiocianato de cobalto, de cloruros, de conversión en ácido hidroxámico
Depresores o somníferos	Estas sustancias son utilizadas para inducir sueño, aliviar el estrés y calmar la ansiedad. El alcohol y productos farmacéuticos legales desviados al mercado negro entran en esta clasificación.	Diazepam	Zimmermann, Vitall-Morins, de ácido clorhídrico
Cannabinoides	Este término es utilizado para nombrar a lasprovenientes de la planta *Cannabis sativa*, y producen cambios en la percepción del tiempo, genera estados de relajación, distorsión de la vista, producen alteración de la capacidad motora y hasta alucinaciones.	Δ-9-tetrahidro canabinol (THC)	Duquenois-Levin, Fast Blue BB, Ghamrawy
Alucinógenos	Estas sustancias alteran la percepción y el humor de quien los consume, aunque no siempre producen alucinaciones. Son ejemplos el LSD, la mescalina, el MDMA o éxtasis y la ketamina,	MDMA (3,4-metilendioxi metanfetamina)	Simon, ácido sulfúrico, ácido yodico en mezcla sulfonítrica,

Tabla 2. Pruebas de identificación reportadas para la identificación de Morfina.

Prueba	Grupo funcional	Color reportado	Posible referencia
Ácido nítrico	Fenol	Amarillo-naranja brillante	Paracetamol
Cloruro férrico	Fenol	Verde oscuro	Paracetamol, bicarbonato de sodio
Mecke	Fenol	Azul-verde oscuro	Azúcar, Contac
Mandelin	Alqueno	Rojo grisáceo	Contac, paracetamol, aspirina
Marquis	Anillo aromático	Morado	Aspirina, azúcar

Puesto que el objetivo de este trabajo es generar un protocolo experimental para la identificación de sustancias controladas otro de los motivos para escoger las sustancias mencionadas anteriormente fueron que no están sujetas a ningún tipo de control federal, son de fácil acceso y no presentan ningún tipo de peligro para que los alumnos trabajen con ellas.

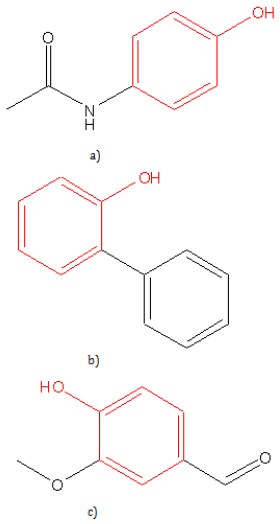


Figura 3. Estructuras de las sustancias control utilizadas, a) Acetaminofén, b) 2-fenilfenol y c) Vainillina.

Optimización de pruebas a la gota para la identificación del grupo funcional a estudiar

Debido a que la meta del trabajo es generar protocolos experimentales, fue necesario ensayar las pruebas para delimitar parámetros importantes como la concentración mínima que deben tener los reactivos para que el color producido sea distinguible; comprobar que sí se lleve a cabo la reacción con las sustancias control propuestas y corroborar de esta manera que el grupo funcional reportado es en realidad el que sufre la identificación; establecer un límite de detección para las distintas pruebas tanto en sólido como en disolución. Todo con el fin de ocupar la menor cantidad de reactivos posible y por ende generar la menor cantidad de residuos y que las pruebas puedan ser reproducidas por los alumnos. La optimización hasta el momento se ha hecho para las pruebas de ácido nítrico y de cloruro férrico y se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3. Optimización de las pruebas de ácido nítrico y de cloruro férrico.

		Ácido nítrico	**Cloruro férrico**
Concentración óptima		30%	0.1 M
Cantidad máxima utilizada de reactivo		2 gotas	2 gotas
Tiempo máximo de espera		3 minutos	2 minutos
Color obtenido	Vainillina	Naranja	Azul-verde
	Acetaminofén	Rojo-naranja	Azul-violeta
	2-Fenilfenol	Rojo-café	Verde (disuelto en etanol)
Límite de detección en sólido	Vainillina	80 µg	------
	Acetaminofén	10 µg	150 µg
	2-Fenilfenol	130 µg	Sin reacción
Límite de detección disuelto en agua	Vainillina	------	------
	Acetaminofén	27 µg	------
	2-Fenilfenol	Sin reacción	Sin reacción
Límite de detección disuelto en etanol	Vainillina	No perceptible	------
	Acetaminofén	25 µg	------
	2-Fenilfenol	110 µg	------

La concentración óptima del reactivo se obtuvo después de comparar la intensidad del color obtenido para una masa de 500 µg de sustancia control con diferentes concentraciones de reactivos; la cantidad, en gotas, es la mínima requerida de reactivo para obtener un cambio perceptible en el color y el tiempo es el requerido para que no haya variación en el color obtenido. Los límites de detección son aquellos en los que con la mínima cantidad de muestra se logró percibir un cambio en el color respecto al fondo y al reactivo; las muestras se obtuvieron por dilución de una disolución patrón de 5µg/mL para la prueba de cloruro férrico y de 10 µg/mL para la prueba de ácido nítrico, agregando 100 µL cada vez.

Elaboración de la curva de calibración para cada tipo de prueba.

La finalidad de realizar curvas de calibración de las pruebas a la gota es utilizar una prueba cualitativa como una cuantitativa, en la medida de lo posible. Hasta el momento se han hecho algunas pruebas para las muestras tanto en sólido como en disolución y se ha comprobado que la relación entre la cantidad de

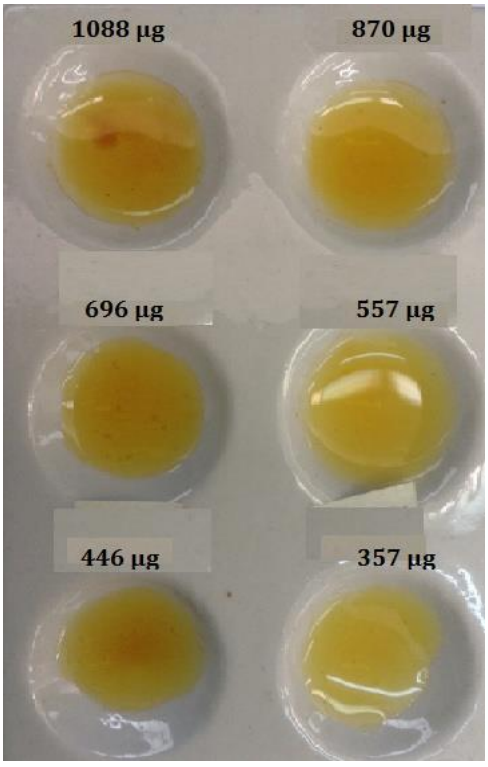


Figura 4. Curva de calibración de acetaminofén en agua con cloruro férrico.

Muestra analizada y la tonalidad del color directamente proporcional. Dicha relación puede observarse en las figuras 4 y 5

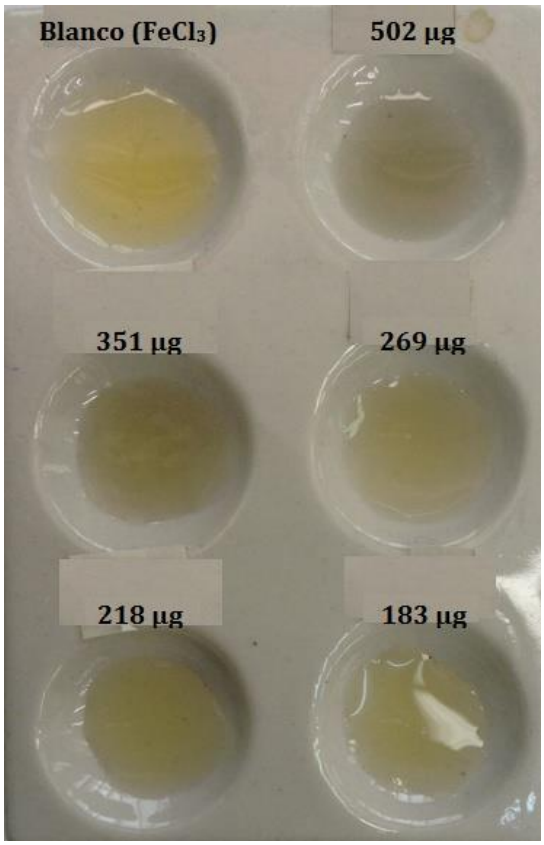


Figura 5. Curva de calibración de acetaminofén en agua con ácido nítrico.

La parte de especial interés de la elaboración de curvas de calibración es poder reportar un intervalo de concentración para la muestra analizada por la simple comparación del color obtenido y una carta de color referencia, producto de la validación de las curvas de calibración y el análisis con el programa SigmaScan®.

Validación de las pruebas mediante el uso del SigmaScan®

Un aspecto importante a cubrir para la utilización de cualquier método de análisis es la validación de éste, con el fin de poder dar resultados fiables sobre el análisis. Se pretende utilizar el software SigmaScan® para relacionar la cantidad de muestra analizada, en sólido o disuelta, con un tono de color específico de una carta de referencia producto de la estandarización de la información estadística obtenida por la transformación de las imágenes obtenidas de las curvas de calibración.

Los parámetros que se buscan abarcar con la validación de las pruebas a la gota para la cuantificación de sustancias que contengan el grupo funcional a identificar son los siguientes:

- Especificidad/selectividad
- Límite de detección
- Linealidad
- Precisión

Conclusiones

Se determinaron los parámetros óptimos para realizar y repetir las pruebas de ácido nítrico y cloruro férrico para la identificación de sustancias con grupos fenólicos en su estructura, se determinó que la intensidad del color obtenido tras la reacción cambian conforme cambia la cantidad de muestra utilizada pero en general, el tono del color obtenido es muy similar para los tres compuestos estudiados al hacerlos reaccionar con el mismo reactivo: tonos rojizos para la prueba de ácido nítrico y azules para la de cloruro férrico. Las características referidas a los colores y tonalidades nos permiten suponer que es posible realizar curvas de calibración para la cuantificación basada en las pruebas a la gota estudiadas, dado que es posible relacionar la cantidad de muestra con el cambio en la intensidad del color. Con los resultados obtenidos hasta el momento será posible realizar la validación de las curvas de con el programa SigmaScan®.

Agradecimientos

Este trabajo fue realizado gracias al apoyo del proyecto PAPIME con clave PE201516 de la DGAPA de la UNAM.

Referencias

Bell, S. (2012). Forensic chemistry. Pearson Higher Ed.

Caro, P. M., Aversa, S., Cerolini, R., Doro, G. (2004). Manual de química forense. Buenos Aires, Argentina, Ediciones la Rocca, 2.

Dutell, A. W. (2014). An Introduction to crime scene investigation. 2ª Ed. Jones and Bartlett Publichers.

Evans, E. H. (2010). Forensic Analysis-Pre-Laboratory Exercises and Laboratory Manual.

Feigl, F. (1966). Spot Test in Organic Analysis. 7ª Ed. Elsevier Publishing Company.

Jiménez, M. I. (2011) Medicina y química forense. 1ª Ed. Ubijus.

Johll, M. E. (2008). Química e investigación criminal: una perspectiva de la ciencia forense. 1ª Ed. Reverté.

Justice, U. S. D. O. (2000). Color test reagents/kits for preliminary identification of drugs of abuse. Washington, DC

Khan, J. I., Kennedy, T. J., Christian Jr, D. R. (2011). Basic principles of forensic chemistry. Springer Science& Business Media.

Kovar, K., Laudszun, M. (1989). Chemistry and reaction mechanisms of rapid tests for drugs of abuse and precursors chemicals. Federal Republic of Germany.

Mirakovits, K., Londino, G. (2015). The Basics of Investigating Forensic Science: A Laboratory Manual. Crc Press.

ONU, Oficina de la Naciones Unidas contra la Droga y el Delito. (2010). Directrices para la validación de métodos analíticos y la calibración del equipo utilizado para el análisis de drogas ilícitas en materiales incautados y especímenes biológicos. Nueva.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

ÍNDICE DE AUTORES

A

Ávila Calderón Luz Elena Alfonsina · CA15, CA20

C

Cano Díaz G. Susana · CA25

G

García García Martín · CA2, CA7
García Sánchez Fernando · CA7
Gavilán García Irma C. · CA25

H

Hernández Servín Alondra de Jesús · CA15
Herrera Fernández Ana Cristina · CA20
Herrera Ferreyra Marco Antonio · CA20

L

López Santiago N · CA25

M

Macías Salinas Ricardo · CA2, CA7
Magaña Magaña Miriam Belén ·CA 20

R

Reyna Pérez J. Antonio · CA25

S

Sedano Mendoza Miriam · CA15

Z

Zúñiga Hinojosa María Antonieta · CA2, CA 7

SECCIÓN 2.
EDUCACIÓN QUÍMICA

ÍNDICE

Diseño de una estrategia para la evaluación del factor de aceptabilidad ambiental en experimentos de química en la UAM-I _____ *EQ2*
Asimilación de contenidos y aprendizaje mediante el uso de video tutoriales en los procesos de recubrimiento electrolítico _____ *EQ10*
La actitud de los alumnos hacia el conocimiento de Química, en el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE -IPN _____ *EQ15*
La actitud hacia la clase de Química de los alumnos del primer nivel de la Carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE -IPN _____ *EQ22*
Construcción y validación de ítems para evaluación diagnóstica de estudiantes de Metodología Científica II de la carrera de Biología, FESI, UNAM _____ *EQ30*
Diagnóstico del nivel de conocimientos de estudiantes que ingresan a Metodología Científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, UNAM _____ *EQ40*
Estrategia didáctica en la enseñanza de la nomenclatura química inorgánica _____ *EQ47*
Desarrollo de competencias mediante la experimentación en asignaturas de química _____ *EQ52*

ÍNDICE DE AUTORES……EQ59

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Diseño de una estrategia para la evaluación del factor de aceptabilidad ambiental en experimentos de química en la UAM-I

Gavilán García Irma C.[1*], Mendieta Márquez Enrique[2], Birrichaga Bonilla Nadya Ivette[2]

[1]Facultad de Química, Unidad de Gestión Ambiental. Av. Universidad 3000, Delegación Coyoacán, Ciudad de México, 04510. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Biológicas y de la Salud. San Rafael Atlixco 186, Delegación Iztapalapa, Ciudad de México. C.P. 09340. México.

*Autor para correspondencia: irmac@unam.mx

Recibido:

29/abril/2016

Aceptado:

09/agosto/2016

Palabras clave

Química verde, sustentabilidad de una reacción, factor de aceptabilidad ambiental

Keywords

Green chemistry, a reaction sustainability, environmental factor

RESUMEN

Este estudio propone la evaluación e implementación de experimentos de química orgánica desde la perspectiva de sustentabilidad. Se evaluó la técnica tradicional (aquella que se realiza en los laboratorios de docencia de la UAM-I) y una alternativa para la síntesis de un mismo compuesto comparando los resultados de ambas y juzgando la idoneidad de cada ruta según los parámetros cuantitativos utilizados. Esta comparación se llevó a cabo en cinco tipos de reacciones químicas las cuales forman parte importante de la formación profesional de los alumnos dentro de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Se puede asegurar que, al introducir en el aula este tipo de enfoques, se va familiarizando al alumnado con el tema ambiental ya que se puede analizar y determinar qué tan limpia es cada técnica experimental.

ABSTRACT

This study proposes the evaluation and implementation of Organic Chemistry experiments from the perspective of sustainability. We assess the traditional technique (that which is done in laboratories teaching UAM-I) and an alternative for the synthesis of the same compound by comparing the results of both techniques and judging the adequacy of present each route according to the quantitative parameters that were used. This comparison will take place in five of types chemical reactions, which form an important part of vocational training of students in the Division of Biological Sciences and Healthin of the Universidad Autonoma Metropolitana- Iztapalapa. You can be sure that, by introducing into the classroom such approaches, it will familiarize students with environmental issues since you can analyze and determine how clean each experimental technique is.

Introducción

Los problemas ambientales actuales se han agravado de manera progresiva en los últimos años, afectando la calidad de vida de los habitantes del planeta y la integridad de su patrimonio natural, lo cual ha generado la necesidad de promover acciones tendientes a preservar el ambiente (Kirchoff, 2005). Gran parte de estos problemas se genera debido a procesos químicos, uso indiscriminado de recursos naturales, manejo inadecuado de residuos sólidos urbanos, residuos peligrosos y residuos de manejo especial. Por consiguiente, ha surgido un conjunto de acciones encaminado a reducir el deterioro ambiental, denominado "química verde" (Centi y Perathonerm, 2003; Kirchoff, 2005; García, 2009). Desde su inicio conceptual en 1991, la química verde ha crecido de forma continua nacional e internacionalmente, con la creación de organismos, redes, instituciones, revistas y programas educativos (Kirchoff, 2005; Anastas y Kirchhoff, 2002).

La UNESCO (1987), con objeto de alcanzar el desarrollo sostenible, planteó en consecuencia con lo anterior, tres objetivos principales para la educación ambiental:

1) Fomentar el conocimiento de la interdependencia entre los elementos económicos, sociales, políticos y ecológicos para estimular una actitud de compromiso;
2) Proporcionar a cada persona oportunidades de adquirir conocimiento, valores, actitudes, responsabilidad y las herramientas necesarias para proteger y mejorar el ambiente;
3) Crear nuevos modelos de comportamiento de los individuos, grupos y la sociedad en su conjunto, hacia el ambiente.

La ONU declaró al periodo 2005-2014 "La década de la educación por el desarrollo sostenible". Su objetivo es integrar los principios, valores y prácticas del Desarrollo Sostenible en todos los aspectos de la educación y el aprendizaje, con el objetivo de fomentar cambios de comportamiento necesarios para preservar en el futuro la integridad del ambiente y la viabilidad de la economía, y para que las generaciones actuales y venideras gocen de justicia social. La educación por sí sola no será suficiente para lograr un futuro más sostenible, sin embargo, sin la educación y el aprendizaje para el desarrollo sostenible, no se podrá lograr esta meta.

El papel de la educación en el logro de la sostenibilidad es fundamental ya que es necesario un cambio educativo (ONU, 2002).

Desarrollo

Justificación

Es imprescindible un cambio de enfoque de la enseñanza experimental sustituyendo el viejo objetivo que, por décadas, se centró en reproducir técnicas partiendo de los recursos disponibles por la nueva visión de formar profesionistas que trabajen en el desarrollo de procesos y materiales sustentables, fomentando con esto una conciencia y responsabilidad ambiental.

Cuando se analizan los textos y/o manuales que tradicionalmente han sido utilizados en los cursos experimentales de la Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, se detecta la ausencia de aspectos como eficiencia de masas, gasto energético, factor de aceptabilidad ambiental y toxicidad, etc.

Para superar estas carencias se propondrán diversos tipos de acciones, las cuales, se limitan únicamente a los laboratorios experimentales de la UAM - Iztapalapa.

Planteamiento del problema

¿Se puede evaluar el factor de aceptabilidad ambiental en experimentos de docencia en los laboratorios Universidad Autónoma Metropolitana- Iztapalapa desde un enfoque de química limpia?

Objetivo general

Diseñar una estrategia para la evaluación del factor de aceptabilidad ambiental para la enseñanza experimental de la química bajo la perspectiva de la sustentabilidad.

Objetivos particulares

1. Identificar los experimentos que se lleven a cabo en los cursos de química en los que sea factible realizar la evaluación del factor de aceptabilidad ambiental

2. Evaluar el factor de aceptabilidad ambiental de los experimentos seleccionados.

3. Realizar el comparativo de una técnica tradicional vs técnica limpia y sus respectivos factores de aceptabilidad ambiental.

Metodología

Revisión bibliográfica para poder evaluar la sustentabilidad de una síntesis química mediante el análisis de todos sus parámetros, tales como economía atómica, eficiencia de masas, consumo energético y factor de aceptabilidad ambiental, entre otros (Tabla 1) Estos se aplican actualmente en la industria con el fin de obtener procesos totalmente optimizados y mejorar su competitividad. (Gavilán et al., 2015; Birrichaga, 2014; Sheldon, 1992; Trost, 1991; Curzons, et. al. 2005; Constable y Jiménez-González, 2012)

Tabla 1. Parámetros de evaluación

Parametro	Fórmula
Economía atómica teórica	**%EAt**= PM del promedio deseado / Suma de los PM de todos los reactivos x100 Valor deseable: 100%
Economía atómica experimental	**%EAe**= masa teorica del promedio deseado / Suma de entrada x100 Valor deseable: 100%
Eficiencia de masas	**EM** = masa exp. del promedio deseado / Suma masas de entrada Valor deseable: 1
Factor de aceptabilidad ambiental	**E** = masa del residuo / masas del producto deseado Valor deseable: cero
Rendimiento teórico	Para una reacción de tipo: A+B→C R= ([A] moles del reactivo limitante) x (proporción de estequiometra [C/A]) x (PM del producto deseado [C]) Donde: PM: peso molecular; unidades g/mol
Rendimiento experimental	**%R** = (masa real del promedio/masateoria del producto) x 100 Valor deseable: 100%

Selección de experimentos de los cursos experimentales en los que se pueda ejemplificar el enfoque de aceptabilidad.

Se revisaron los diferentes programas curriculares de los cursos de laboratorio de Química Orgánica I y II de la División de Ciencias Biológicas y de la Salud que pertenece a la unidad Iztapalapa y se identificaron aquellos que tuvieran un potencial de evaluación entre la técnica tradicional, la que se imparte en los laboratorios, y una técnica alternativa más limpia (Tabla 2).

Tabla 2. Matriz de experimentos con potencial para la evaluación de aceptabilidad ambiental.

	Experimento de estudio	Potencial de evaluación
1	Síntesis de la aspirina	No uso de energía externa
2	Síntesis de ácido fumárico	Tiempo de reacción
3	Síntesis de un éster	Disminución de pasos intermedios
4	Síntesis de paracetamol	Reducción de pasos
5	Síntesis de un heterociclo	Reacción en estado sólido

Llevar a cabo las técnicas experimentales seleccionadas para evaluar su aceptabilidad ambiental.

Resultados y discusión

Síntesis de aspirina

Esta reacción se realiza en los laboratorios de docencia de Química Orgánica II, por tratamiento del ácido salicílico con anhídrido acético produciéndose el ácido acetilsalicílico, compuesto tan eficaz como el salicilato sódico, pero de reducidos efectos secundarios.

El ácido acetilsalicílico es un éster de ácido acético y ácido salicílico (este último actúa como "alcohol"). Aunque se pueden obtener ésteres de ácido por interacción directa del ácido acético con un alcohol o un fenol, se suele usar un sustituto del ácido acético, (anhídrido acético), como agente acetilante. Éste permite producir ésteres de acetato con velocidad mucho mayor, que por la acción directa del ácido acético.

La reacción que tiene lugar es:

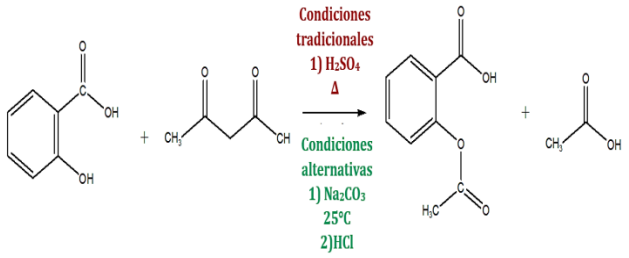


Figura 1. Ruta sintética para la obtención de aspirina.

Como se muestra en la Figura 1, en el caso de la técnica tradicional las condiciones de reacción (indicadas en rojo) consideran unas gotas de ácido sulfúrico y calentamiento, en cambio con las condiciones de la

técnica alternativa (en color verde) la transformación se lleva a cabo a temperatura ambiente.

En la Tabla 3, se resumen los principales pasos de ambas técnicas.

Tabla 3. Resumen de las técnicas experimentales de la reacción de síntesis de la aspirina.

Técnica tradicional	Técnica alternativa
En un matraz bola de 10 mL colocar 2 g de ácido salicílico, 5 mL de anhídrido acético y 2 gotas de H_2SO_4conc.	En un vaso de precipitados de 50 mL coloque 0.56 g de ácido salicílico y 1.2 mL de anhídrido acético y mezclar bien.
Agitar manualmente con cuidado hasta que el ácido salicílico se disuelva.	Adicionar 2.4 g de carbonato de sodio a la mezcla y agite nuevamente con la varilla de vidrio por 10 min.
Calentar a reflujo durante 15 min y al término del reflujo enfriar el matraz en baño de hielo hasta que se produzcan cristales.	Agregar lentamente 6 mL de agua destilada y posteriormente una disolución de HCl al 50% hasta que el pH de la disolución sea de 3.
Añadir 50 mL de agua fría y filtrar al vacío.	Enfriar la disolución en un baño de hielo y filtrar al vacío.

A continuación (Tabla 4), se presentan los resultados de la evaluación de la aceptabilidad de ambas técnicas.

Tabla 4. Resultados de la evaluación de aceptabilidad ambiental.

Parámetro	Técnica tradicional	Técnica alternativa
%EAt	**75**	**75**
%EAe	35.27	**39.33**
EM	0.14	**0.33**
E	26.02	**19.93**
%R	40.61	**84.7**

De acuerdo con los resultados de la evaluación de la aceptabilidad ambiental, resumidos en la tabla 4, se puede observar que la técnica alternativa es ambientalmente más amigable ya que obtuvo mejores valores en todos los parámetros que se determinaron.

Analizando los datos, en el caso de la economía atómica teórica, la cual es la cantidad de átomos pertenecientes a las materias primas que terminan formando parte del producto, las dos opciones obtuvieron un porcentaje del 75% ya que parten de los mismos reactivos, este porcentaje es elevado si se toma en cuenta que el valor deseable para dicho parámetro es del 100%. Al analizarlos resultados de economía atómica experimental, (entendida como la eficiencia inherente del proceso experimental), la opción más eficiente es la ruta alternativa, que obtuvo un 39%. Este valor es bajo si se toma en cuenta que el esperado es del 100%. En el caso de la eficiencia de masas, el resultado destacable es el de 0.33, que también está lejos del deseable, que es de 1, pero es considerablemente mayor con respecto al 0.14 (valor obtenido en la técnica tradicional).

En lo que respecta al factor de aceptabilidad ambiental (parámetro que identifica qué tan limpia es una reacción basándose en la cantidad de residuos), la técnica menos limpia es la tradicional con un resultado de 26g de residuo por gramo de producto, considerando que este valor debe tender a cero.

De los resultados de rendimiento experimental, (los cuales son producto del promedio de 5 resultados por técnica), se observa que es posible obtener más del doble del mismo utilizando la técnica alternativa. Este resultado es congruente con lo mencionado anteriormente sobre el factor de aceptabilidad ambiental, ya que en este caso se obtienen menos gramos de residuo por gramo de producto.

Ácido fumárico

Esta reacción se lleva a cabo en los laboratorios de docencia de Química Orgánica I; es una reacción de isomerización, específicamente de la síntesis de ácido fumárico a partir de anhídrido o isomerización de ácido maléico. Se trata de la hidrólisis de un anhídrido en medio ácido para dar el diácido cis, el cual se isomeriza posteriormente obteniéndose el diácido trans.

La reacción de estudio es:

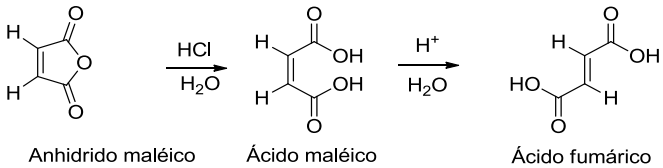


Figura 2. Ruta sintética para la obtención de ácido fumárico.

En este caso la técnica utilizada (Tabla 5) es la misma en ambos casos, pero se utilizaron dos formas de calentamiento diferentes, la parrilla y el microondas, ya que el segundo disminuye considerablemente el tiempo de reacción.

Tabla 5. Resumen de la técnica experimental de síntesis de ácido fumárico.

Ruta experimental
En un matraz de bola de 50 mL colocar 1 g de anhídrido maléico y disolver en 2 mL de agua caliente. Después se agregan poco a poco 2.5 mL de HCl conc.
Colocar el refrigerante en posición de reflujo y caliente a ebullición con agitación 20 min. Los cristales de ácido fumárico se formarán en el seno de la reacción.
Al término del reflujo enfriar el matraz con agua y filtrar al vacío.
Pesar, purificar y obtener el rendimiento del producto y el punto de fusión.

El tiempo de reflujo para el caso de la parrilla fue de 1 hora, que es la forma de calentamiento utilizada en los laboratorios de docencia, mientras que el tiempo de reflujo en horno de microondas de síntesis se reduce a 5 minutos.

A continuación (Tabla 6), se presentan los resultados de la evaluación de la aceptabilidad de ambas técnicas.

Tabla 6. Resultados de la evaluación de aceptabilidad ambiental, usando dos diferentes formas de calentamiento para la síntesis de ácido fumárico.

Parámetro	Parrilla	Horno de microondas de síntesis
%EAt	**100**	**100**
%EAe	**19.9**	**19.9**
EM	**0.2**	0.1
E	**3.1**	5.7
%R	**81.7%**	77.6

Analizando los datos, en el caso de la economía atómica experimental y teórica se obtienen los mismos valores en las dos formas de calentamiento, esto se debe a que se trata de la misma reacción con las mismas condiciones experimentales. En lo que respecta al porcentaje de rendimiento y a la eficiencia de masas, la mejor opción corresponde al uso de parrilla como fuente de calentamiento, como se muestra en la misma Tabla 6 y es de 81.7% y 0.2 respectivamente.

De acuerdo al estudio, la fuente de calentamiento más limpiaes también la parrilla la cual tiene un valor de 3.1 g de residuo por gramo de producto. El valor que llama la atención es eltiempo de síntesis obtenido para el horno de microondas, el cual fue de 5.7 en promedio y que es mucho más alto de lo que se esperaba ya que muchas veces se considera a esta fuente de calentamiento una opción más limpia.

Síntesis de un éster

Esta reacción se lleva a cabo en los laboratorios de docencia de Química Orgánica II en el tema de síntesis de derivados de ácidos carboxílicos, la reacción de esterificación de Fischer, es una reacción de sustitución nucleofílica en el acilo que se efectuará en condiciones ácidas. Aun cuando los ácidos carboxílicos no son lo suficientemente reactivos para ser atacados por la mayoría de los nucleófilos, pueden hacerse mucho más reactivos en presencia de un ácido mineral fuerte como ácido sulfúrico. El efecto neto de la esterificación de Fischer es la sustitución de un grupo –OH por un –OR. Todos los pasos son reversibles, y la reacción puede desplazarse en cualquier sentido eligiendo las condiciones de reacción apropiadas.

Las reacciones de estudio son:

Técnicas tradicionales

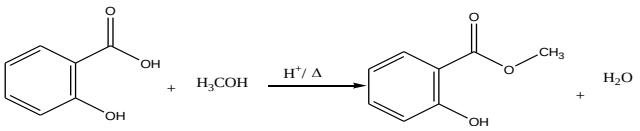


Figura 3. Ruta sintética para la obtención de salicilato de metilo.

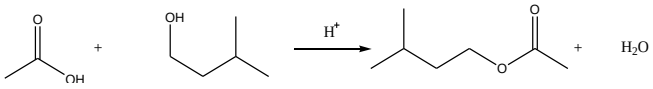


Figura 4. Ruta sintética para la obtención de acetato de isoamilo.

Técnica alternativa

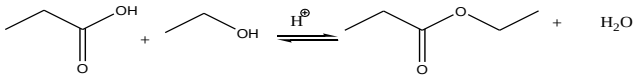


Figura 5. Ruta sintética para la obtención de propionato de etilo.

Las técnicas experimentales que se realizaron se presentan en la tabla 8. En este caso los productos de reacción son tres esteres diferentes, pero se obtienen mediante una reacción de esterificación de Fischer y la importancia de estas técnicas experimentales es la síntesis de un éster de manera general.

Tabla 8. Resumen de las técnicas experimentales de la reacción de síntesis de los diferentes esteres propuestos, salicilato de metilo, acetato de isoamilo y propionato de etilo.

Técnica tradicional		**Técnica alternativa**
Salicilato de metilo	**Acetato de isoamilo**	**Propionato de etilo**
En un matraz bola de 10 mL colocar 1g de ácido salicílico, 3 mL de metanol y 1 mL de H_2SO_4.	En un matraz bola de 10 mL colocar 1.8 mL de alcohol isoamilico, 2.4 mL de ácido acético glacial y 0.4 mL de H_2SO_4.	Colocar 1.85 mL de ácido propiónico, 1.6 mL de etanol y 0.4 mL de H_2SO_4 dentro de un matraz bola de 25 mL
Montar un equipo de destilación y calentar 40 min a reflujo en baño de arena.	Montar un equipo de destilación y calentar 40 min a reflujo en baño de arena.	Montar un equipo de destilación y calentar 20 min a reflujo y otros 20 min más de destilación a 51-53°C
Vaciar la mezcla en un embudo de separación y conservar la fase orgánica. Neutralizar con una disolución de $NaHCO_3$al 5%.	Vaciar la mezcla en un embudo de separación y conservar la fase orgánica. Neutralizar con una disolución de $NaHCO_3$al 5%.	Al finalizar la destilación se puede detectar el olor del propionato de etilo, abanicando la boca del matraz Erlenmeyer de 10 mL donde se colectó el mismo
Secar con $CaCl_2$anhidro y recuperar el éster cuando este claro.	Secar con $MgSO_4$anhidro y recuperar el éster cuando este claro.	Medir el volumen del producto obtenido
		Obtener punto de ebullición del producto

A continuación, se presentará los resultados de la evaluación de la aceptabilidad de las tres técnicas experimentales.

Tabla 9. Resultados de la evaluación de aceptabilidad ambiental.

Parámetro	**Técnica tradicional**		**Técnica alternativa**
	Salicilato de metilo	**Acetato de isoamilo**	**Propionato de etilo**
%EAt	89.4	87.8	**100**
%EAe	31.6	54.2	**85**
%R	14.2	**75.7**	42.1
EM	0.05	0.41	**0.73**
E	68.92	11.11	**0.59**

En este caso, Tabla 9, cuatro de cinco valores son mejores en el caso de la técnica alternativa por lo que es la opción más eficiente, según los datos de economía atómica teórica y experimental, también es la opción más limpia según los resultados del factor de aceptabilidad ambiental.

El rendimiento es significativamente mayor en el caso de la síntesis del acetato de isoamilo, sin embargo, no obtuvo la mejor evaluación ambiental, para el caso de docencia solo se requiere la ejemplificación de los temas que se ven en teoría por lo que en este caso el rendimiento no es lo más importante.

Las técnicas tradicionales de las reacciones 4 y 5, están en proceso de desarrollo, pero se presentan los resultados obtenidos para las técnicas alternativas. La evaluación para estos se llevará a cabo de la misma manera.

Síntesis de paracetamol

Esta reacción se lleva a cabo en los laboratorios de docencia de Química Orgánica II en el tema de síntesis de derivados de ácidos carboxílicos, el paracetamol es un medicamento con propiedades analgésicas, además, tiene efectos antipiréticos. El paracetamol mediante la técnica alternativa, se prepara mediante la reacción del anhídrido acético con p-aminofenol, en esta reacción se presenta la selectividad funcional para el grupo amino, por lo que solo se obtiene la amida.

Las reacciones de estudio son:

Técnica tradicional

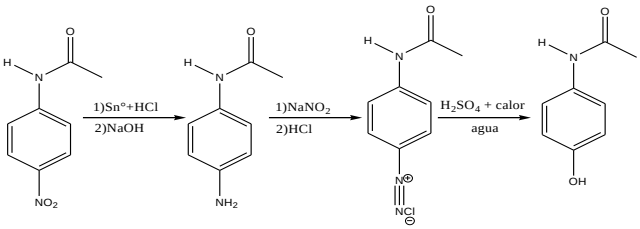


Figura 5. Ruta sintética para la obtención de paracetamol.

Técnica alternativa

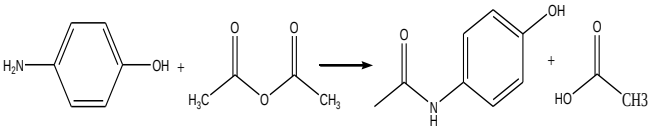


Figura 6. Ruta sintética para la obtención de paracetamol.

Las técnicas experimentales que se realizaron se presentan en la tabla 10. Donde la técnica alternativa se realiza usando menos reactivos y en menos pasos, por lo tanto, en menos tiempo.

Tabla 10. Resumen de las técnicas experimentales de la reacción de síntesis de paracetamol.

Técnica tradicional	Técnica alternativa
En un matraz bola de 250 mL colocar 10g de nitroacetanilida, 25 g de Sn°, y adicionar gota a gota 50 mL HCl.	En un matraz de bola de 10 mL colocar 0.4 g de anhídrido maléico y disolver en 0.35 mL de anhídrido acético y 0.5 mL de agua.
Calentar en baño María por 20 min, al término, agregar lentamente 100 mL de una solución de NaOH al 40% hasta obtener un pH alcalino.	Colocar el refrigerante en posición de reflujo y calentar a ebullición con agitación magnética durante 20 min. Los cristales de ácido fumárico se formarán en el seno de la reacción
Destilar por arrastre de vapor, después extraer con diclorometano, secar y evaporar el disolvente.	Al término del reflujo enfriar el matraz con agua y filtrar al vacío
Adicionar 12.5 mL de ácido clorhídrico 2N y 12.5 mL de agua, posteriormente enfriar hasta 0°C. Agregar a la mezcla 2 g de nitrito de sodio en 25 mL de agua destilada fría.	Recristalizar de agua, utilizar carbón activado de ser necesario.
Adicionar 25 mL de ácido clorhídrico 1N y calentar a baño María durante 15 min, al término enfriar y secar al vacío.	Pesar y determinar el punto de fusión del producto y compararlo con el de la materia prima.

A continuación, se presentará los resultados de la evaluación de la aceptabilidad de la técnica alternativa únicamente.

En la tabla 11 se presentan valores altos de economía atómica teórica y experimental, sin embargo, el rendimiento es bajo.

Tabla 11. Resultados de la evaluación de aceptabilidad ambiental.

Parámetro	Técnica alternativa
EAt%	71.6
EAe %	70.5
%R	53.2
EM	0.38
E	0.00

Es importante recalcar que esta técnica es la única que ha obtenido el valor ideal de factor de aceptabilidad ambiental que es cero por lo que se debe considerar como una técnica limpia.

Síntesis de un heterociclo

Esta reacción se lleva a cabo en los laboratorios de docencia de Química Orgánica II, en este caso se propuso la síntesis de la ftalocianina de cobre (II), una reacción libre de disolventes usando como fuente de energía un microondas, como alternativa de la síntesis del 3,5-dimetilpirazol para ejemplificar la obtención de heterociclos en los cursos de docencia.

Las reacciones de estudio son:

Técnica tradicional

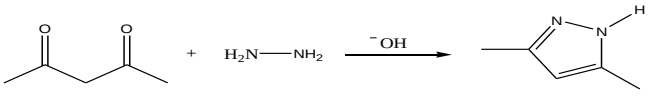


Figura 7. Ruta sintética para la obtención de 3,5-dimetilpirazol.

Técnica alternativa

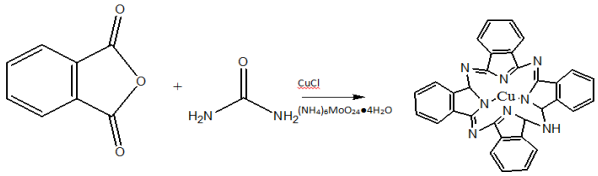


Figura 8. Ruta sintética para la obtención de ftalocianina de cobre (II).

Las técnicas experimentales que se realizaron se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Resumen de las técnicas experimentales de la reacción de síntesis de un heterociclo.

Técnica tradicional	Técnica alternativa
En un matraz bola de tresbocas 50 mL disolver 1.8g de sulfato de hidracina en 11.2 mL de NaOH 2.9 M, y se sumerge en un baño de hielo.	Pulverizar separadamente cada reactivo usando un mortero y mezclar intensivamente por 1 hora en un matraz bola 50 mL.
Cuando la temperatura permanezca en 15°C se adicionan 1.55 mL de 2,4-pentanodiona goteando y con agitación.	Después de colocar la mezcla en 1 matraz bola de 100 mL y calentar usando un microondas, 5 min de rampa a 600 W.
Agregar 5.58 mL de agua y agitar. Transferir el contenido del matraz a un embudo de separación y extraer con éter.	Al término de la reacción, disolver el sólido obtenido en 50 mL de H_2SO_4 y trasvasar la solución resultante a un vaso de precipitados de 500 mL.
Lavar y secar la disolución. Evaporar el disolvente y obtener el sólido cristalino.	Adicionar cuidadosa y lentamente 250 mL de agua destilada. Filtrar al vacío y lavar con agua.
Pesar y determinar el punto de fusión del producto y compararlo con el de la materia prima.	Pesar y determinar el punto de fusión del producto y compararlo con el de la materia prima.

A continuación, se presentará los resultados de la evaluación de la aceptabilidad de la técnica alternativa únicamente.

Tabla 13. Resultados de la evaluación de aceptabilidad ambiental.

Parámetro	Técnica alternativa
EAt (%)	100
EAe (%)	33
%R	85.6
EM	0.01
E	98.64

Antes de comenzar el análisis es importante recordar que esta es una síntesis en estado sólido y que estas reacciones generalmente se consideran técnicas limpias.

Hablando de la economía atómica teórica podemos observar que posee un valor del 100% por lo cual la eficiencia inherente de la reacción es la más alta que se puede tener ya que el 100% es el valor ideal.

El valor de economía atómica experimental es de 33% el cual es bastante bajo y nos indica que las condiciones experimentales no son las adecuadas.

El rendimiento experimental es elevado, sin embargo, si observamos los valores de eficiencia de masas y de factor de aceptabilidad ambiental, podemos darnos cuenta de que es una técnica poco optimizada ya que el valor de eficiencia de masas es muy bajo (0.01), y el valor de aceptabilidad ambiental (98.6), que es el que toma en cuenta la generación de residuos durante la síntesis, es alto.

Conclusiones

Es posible que los alumnos evalúen cuál de las técnicas comparadas es ambientalmente más aceptable mediante la aplicación y análisis de los parámetros que se señalan en la Tabla 1.

Para la síntesis del ácido acetilsalicílico y del éster la técnica alternativa es efectivamente más limpia comparada con la tradicional. Por otro lado, los resultados del ácido fumárico demuestran que la técnica de microondas es menos limpia que en la técnica tradicional donde se usa parrilla para calentamiento.

En el caso de la síntesis del paracetamol y síntesis de un heterociclo no se realizó la comparación, pero ambas tienen un valor de parámetro destacable, para el primero es el factor de aceptabilidad ambiental con cero y para el segundo a economía atómica teórica con 100%.

El conjunto de experimentos seleccionados presentó un potencial para ampliar el criterio de los estudiantes respecto a una síntesis no solo basándose en su rendimiento sino tomando en cuenta el factor de aceptabilidad ambiental.

Referencias

Anastas P., and Kirchhoff M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. En: Acc. Chem. Res., 35: 686-694.

Birrichaga, N. (2014). Evaluación del factor de aceptabilidad ambiental en experimentos de química orgánica. Licenciatura. Facultad de Química, UNAM.

Centi G. and Perathonerm S. (2003). Catalysis and sustainable (green) chemistry. En: Catal. Today, 77: 287-297.

Constable, D., Jiménez-González, C. (2012). Evaluating the Greenness of Synthesis. En Handbook of Green Chemistry, Green Processes, Green Synthesis (35-67). Weinheim, Alemania: Wiley-VCH.

Curzons, A., Costable, D., Mortimer, D. y Cunningham, V. (2001). Green Chem., 3, 1-6.

García, L. (2009). Biotecnología para una química verde, respetuosa con el medio ambiente, Revista de Prensa Tribuna Libre, Recuperado el 15 de marzo del 2016, de http://www.almendron.com/tribuna/24515/biotecnologia-para-una-quimica-verde/.

Gavilán, I., Ávila, G., Birrichaga, N., Cano, G. (2015). Evaluación del factor de aceptabilidad ambiental como criterio de idoneidad en las prácticas de Química Orgánica. Educ. Quím 26:52-56 México.

Kirchhoff M. (2005). Promoting sustainability through green chemistry. En: Resour. Conserv. Recy., Vol.44, pp. 237-243.

ONU. (2002). Informe de la Cumbre Mundial sobre el Desarrollo Sostenible. Johannesburgo, Sudáfrica, Cap. 1, resolución 2, anexo.

Sheldon, R. (1992). Organic synthesis; past, present a future, Chem Ind., 903-906.

Trost, B. (1991). Atom Economy: A Search for Synthetic Efficiency, Science, 254 (5037): 1471–1477.

UNESCO. (1987). International Congress on Environmental Education and Training. Moscú/París.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Asimilación de contenidos y aprendizaje mediante el uso de video tutoriales en los procesos de recubrimiento electrolítico

José Tapia Luisa*, Álvarez Feregrino Ruth

Instituto Politécnico Nacional-CECyT "Miguel Bernard". Av. Casa de la Moneda 133, Col. Lomas de Sotelo, Delegación Miguel Hidalgo, Ciudad de México. C.P. 02030. México.

*Autor para correspondencia: luisa_jt@yahoo.com.mx

Recibido:

16/mayo/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Enseñanza, aprendizaje, video tutorial

Keywords

Teaching, learning, tutorial video

RESUMEN

En el presente trabajo se describe el diseño de una estrategia de enseñanza que permita repasar el contenido las veces sea necesario hasta el alumno logre asimilar los conocimientos deseados con el objetivo de impulsar la incorporación de las tecnologías al aprendizaje para proporcionar al estudiante todo el material necesario en la adquisición de conocimientos habilidades y competencias profesionales. En este sentido, las actividades que se desarrollan en la asignatura de Recubrimientos Electrolíticos son las sesiones prácticas de electrodeposición de metales con video tutorial y hemos creído necesario adaptar el correspondiente material didáctico a esta actividad ya que este elemento multimedia brinda información auditiva y visual, por lo que mantiene varios canales de comunicación abiertos para el aprendizaje.

ABSTRACT

In this paper the design of a teaching strategy that reviews the content as often as necessary until the student achieves assimilate the desired knowledge with the aim of promoting the incorporation of technologies to learning to provide students with all the necessary material described skills in acquiring knowledge and skills. In this regard, the activities carried out in the course of Coatings Electrolytic are practical sessions electrodeposition of metals with tutorial video and we found it necessary to adapt the corresponding teaching material for this activity because this multimedia element provides auditory and visual information, which it maintains several channels open communication for learning.

Introducción

En la actualidad la educación sin multimedia está alejada de las necesidades de los estudiantes, por ello es necesario conocer nuevas formas de apoyar el aprendizaje. El video tutorial es una guía paso a paso para realizar una actividad, aunque su uso no está muy difundido en la educación, es una forma sencilla de compartir información.

En el Instituto Politécnico Nacional se planifica por competencias dirigidas al fortalecimiento de conocimientos y valores fundamentales para aprender. Este nuevo enfoque hace que la incorporación de avances tecnológicos en el proceso de enseñanza-aprendizaje sea un valioso recurso en la educación superior.

El tutorial se ha utilizado recientemente pero además de ser solo una guía de pasos se han desarrollado videos interactivos para mostrar la ejecución de cada uno de los pasos para realizar determinada tarea.

Un vídeo tutorial es una herramienta que muestra paso a paso los procedimientos a seguir para elaborar una actividad, facilita la comprensión de los contenidos más difíciles para los estudiantes y, al estar disponible en cualquier momento, permite al estudiante recurrir a él cuando desee y tantas veces como sea necesario. Hoy en día los videos tutoriales se han convertido en uno de los mejores recursos educativos, independientemente de cuál sea la especialidad en la que se aplique. La utilización de videos tutoriales en educación nos facilita la atención personalizada del alumno y que cada uno de ellos avance en el aprendizaje según su propio ritmo, propiciando que los aprendizajes sean significativos.

Los diferentes usos que se pueden dar al video tutorial han sido estudiados, entre otros por Cabero (2002), quien llevó a cabo un modelo de utilización didáctica del video y en el mismo establece que: los productos cognitivos, afectivos o psicomotores que se pudieran conseguir con él, dependerían de la interacción de una serie de dimensiones que iban desde sus características técnicas y estéticas, los lenguajes utilizados, las características cognitivas de los alumnos, el ambiente de clase, el contexto instruccional donde fuese utilizado, todas ellas inmersas dentro de un espacio curricular concreto.

Metodología

Las estrategias de aprendizaje deben estar conformadas por la parte informativa, planear la actuación del alumno, monitorear la ejecución y por último evaluar los resultados obtenidos para que esta funcione como se espera.

El docente hoy más que nunca es facilitador del aprendizaje y siempre debe preparar oportunidades de aprendizaje para sus alumnos, es fundamental que estimule el deseo de aprender de estos.

Algunas alternativas que ofrece el uso de multimedia para el diseño de las tareas docentes son: animaciones, palabras destacadas en un texto, muestra de imágenes, palabras o símbolos, hipertexto, sistemas de autocontrol del aprendizaje, y de las más recientes el video tutorial, entre otros.

Las tareas a desarrollar para la creación de materiales multimedia abarcan los siguientes aspectos:

- Organización de contenidos.
- Análisis de las formas de presentar la información.
- Lecciones especiales considerando las habilidades tecnológicas de los alumnos.
- Gráficos para representar situaciones.
- Los contenidos deben servir de material de consulta.

Partiendo de estas características, podemos decir que el video tutorial es un elemento multimedia que permite la parte informativa del proceso de enseñanza de una manera dinámica que atrae al alumno para seguirlo como guía en algún proceso.

Los videos tutoriales como estrategia de enseñanza más que de aprendizaje son muy bien vistos ya que permiten repasar el contenido las veces que sea necesario hasta que el alumno logre los conocimientos deseados o el desarrollo de alguna habilidad planteada.

El uso de diferentes sentidos para el aprendizaje permite que este se logre de mejor forma, por ejemplo, es mejor escuchar y ver, que solo ver o que solo escuchar, entre más sentidos utilices en el proceso de enseñanza, el proceso de aprendizaje se dará de mejor forma. Lo visto queda más en la memoria que lo escuchado, pero si se escucha y se ve, la comprensión de ese conocimiento es perdurable.

El video tutorial como estrategia de aprendizaje permite recibir la información de forma visual y auditiva para posteriormente ponerla en práctica de manera efectiva y obtener el resultado de aprendizaje deseado.

En la educación tecnológica actualmente los video tutoriales están tomando mucho rumbo, debido a la facilidad con la que estos permiten el aprendizaje, y además centran su atención en la realización de solo una tarea a la vez, así que el alumno pone toda su atención e interés en el desarrollo de esa habilidad o conocimiento.

Desarrollo de estrategia con el uso de video tutorial

Mediante el diseño y la aplicación de la siguiente estrategia didáctica se logra contribuir a mejorar cualitativamente la práctica de la enseñanza y, en consecuencia, el proceso y los resultados de aprendizaje de los alumnos.

Tabla 1. Estrategias didácticas.

Unidad de aprendizaje	**Recubrimiento de superficies**
Competencia general	Realiza recubrimientos químicos y electrolíticos, con el fin de mejorar las propiedades físicas, químicas y mecánicas de las piezas fundidas por medio del manejo de los elementos empleados en los procesos.
Competencia particular	Controla las condiciones de operación que intervienen en el proceso de recubrimiento electrolítico cumpliendo con los parámetros requeridos para la electrodeposición del metal.
RAP 1	Identifica los recubrimientos electrolíticos de acuerdo al metal que se electrodeposita y a sus condiciones de operación.
Contenidos	CONCEPTUALES Recubrimientos electrolíticos. Medidas de seguridad. PROCEDIMENTALES Identifica los diversos recubrimientos.

Tabla 2. Estrategia en aula.

Estrategia didáctica	Apertura: El profesor presenta una pieza con algún recubrimiento superficial y pide a los alumnos que identifiquen el tipo de tratamiento empleado. El alumno identifica el tipo de tratamiento utilizado. Desarrollo: El profesor les presenta un video acerca de la importancia de los tratamientos superficiales en la industria metalúrgica mediante un video. https://www.youtube.com/watch?v=Bri5iMoAo_o A parir de la recuperación del conocimiento del alumno, explica los diversos procesos de recubrimiento electrolítico que se utilizan en la industria de acuerdo a sus características técnicas -Cobreado -Cromado -Niquelado -Cincado Cierre: Los alumnos realizan conclusiones enfatizando la importancia de los procesos de tratamiento de superficies en la industria.
Recursos didácticos	Video tutorial tratamientos superficiales Pieza metálica con recubrimiento superficial.
Criterios e Instrumentos de evaluación	Enlista los usos y aplicaciones de los diferentes procesos de recubrimiento electrolítico. Elabora diagrama de bloques de los procesos electrolíticos. Lista de cotejo.

Tabla 3. Actividad practica en laboratorio de recubrimientos electrolíticos.

Nombre de la Práctica	**Niquelado**
Estrategia didáctica	Apertura: El profesor explica el objetivo y nombre de la práctica. Da a conocer los equipos y materiales a utilizar en la práctica. Desarrollo: El profesor explica la metodología de trabajo para el desarrollo de la práctica mediante un video tutorial. Menciona las condiciones de operación del equipo para el niquelado de piezas metálicas. El alumno recubre su pieza metálica. Cierre: El alumno elabora conclusiones y observaciones de la práctica.
Recursos didácticos	Video tutorial Proceso de niquelado https://www.youtube.com/watch?v=1gJvPdtf3-0 Práctica impresa. Pieza metálica. Materiales y equipo para recubrimiento electrolítico.
Criterios de evaluación	Analiza el proceso de niquelado mediante el video tutorial. Realiza la electrodeposición de cobre sobre alguna superficie metálica. Aplica las medidas de seguridad e higiene en el proceso.
Instrumento	Lista de cotejo.

Resultados y discusión

En éste trabajo se analiza una herramienta de innovación docente específica, el video tutorial, con el objetivo de valorar su influencia sobre los procesos de asimilación de contenidos y aprendizaje autónomo. Mediante la aplicación de una encuesta a los alumnos que cursan la Unidad de Aprendizaje de Recubrimientos de Superficies de la Carrera de Metalurgia, obteniéndose lo siguiente.

Los resultados pueden observarse en las graficas, que representan los porcentajes de la muestra para cada tema seleccionado:

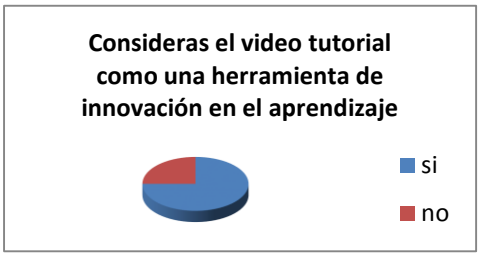


Figura 1. El video tutorial como herramienta de innovación.

En la figura 1 se muestra que la mayoría de los alumnos consideran el video tutorial como una herramienta de innovación del aprendizaje.

Figura 2. Uso del video tutorial en el aprendizaje.

En la figura 2 se observa la frecuencia con la que los alumnos utilizan el video tutorial en actividades de aprendizaje como tareas, practicas, investigación, etc.

Figura 3. Aprendizaje autonomo con el video tutorial

En la figura 3 se expresa que el logro del aprendizaje autónomo en los alumnos es entre regular y excelente con el uso de esta herramienta.

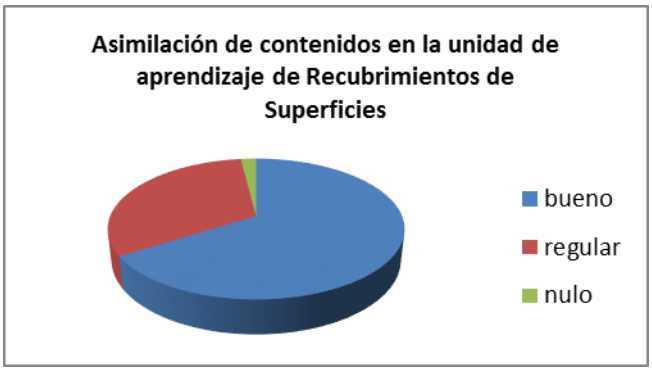


Figura 4. Asimilación de contenidos.

En la figura 4 se observa que la asimilación de contenidos en la unidad de aprendizaje de Recubrimientos en bueno.

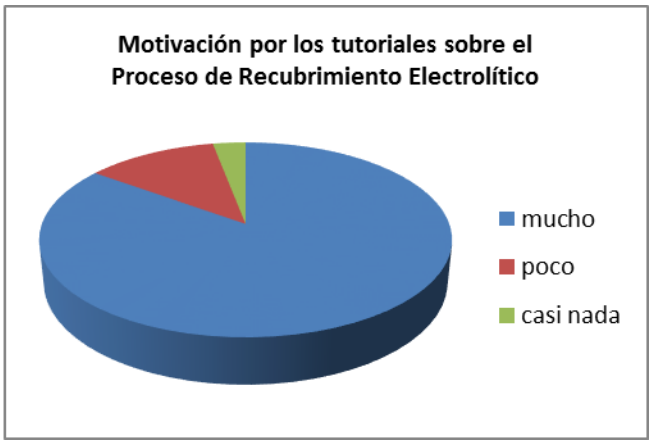


Figura 5. Motivación por los procesos de Recubrimiento Electrolitíco.

La figura 5 expone que la motivación en los alumnos por los tutoriales sobre los procesos electroliticos es mucha.

Figura 6. Facilidad para el desarrollo de prácticas de laboratorio

En la figura 6 se observa que a los alumnos se les facilita el desarrollo de prácticas con el uso de los videotutoriales sobre niquelado electrolítico.

Conclusiones

El video tutorial permite reforzar la comprensión de contenidos prácticos que han sido impartidos previamente mediante el método clásico de exposición magistral. A partir del análisis de los datos obtenidos a través de una encuesta dirigida a una muestra de estudiantes tras experimentar con la herramienta didáctica, se demuestra que el video tutorial es considerado una herramienta muy adecuada para mejorar la capacidad de asimilación de la materia impartida en la Carrera de Metalurgia y para adquirir un mayor aprendizaje sobre Recubrimientos Electrolíticos. Tras realizar un análisis de gráficas, también se evidencia que la actitud de los alumnos hacia las herramientas multimedia y la utilidad que perciben del video tutorial influyen positivamente sobre dichas capacidades. Por el contrario, se observa que la actitud hacia el aprendizaje autónomo y la atención prestada por el alumno a los contenidos del video tutorial no afectan al nivel de aprendizaje que obtiene a partir de esta herramienta, permitiendo al docente del diseño de sus tareas de manera diferente. La multimedia requiere de una planeación para su incorporación en la educación ya que su éxito no solo depende de que el material esté atractivo, si no de que los objetivos para los que se diseñó se trabajen de manera correcta.

Referencias

Cabero, J y otros. (2005). Las posibilidades del vídeo digital para la formación. (Documento en línea) Consulta: 15/112011 Disponible en http://tecnologiaedu.us.es

García Matamoros M. (2013). Uso Instruccional del video didáctico. Universidad Pedagógico Experimental Libertador. Instituto Pedagógico de Caracas. Caracas-Venezuela. Revista de investigación, Vol 38, No. 81, Caracas, Abril 2014. Disponible en: http://www.scielo.org.ve/scielo.php?script=sci_artte

González Castelan, Y. (2012). El video tutorial como herramienta de apoyo pedagógico. Disponible en:http://www.uaeh.edu.mx/scige/boletin/prepa4/n1/e8.html

Jiménez Castillo, D. (2012). Asimilación de contenidos y aprendizaje mediante el uso de video tutoriales. Enseñanza & Teaching: Revista interuniversitaria de didáctica, ISSN 0212-5374, Nº 30, 2, 2012, págs. 63-79. Disponible en: https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=409143

Monteagudo Valdivia, Pedro. (2012). El video como medio de enseñanza: Universidad Barrio Adentro. República Bolivariana de Venezuela. Disponible en http://bvs.sld.cu/revistas/ems/vol21_2_07/ems06207.htm

Pash Valdés G. (2002). Usos del video digital en la educación universitaria. Guatemala: Universidad Francisco Marroquín, [citado 19 mayo 2006]. Disponible en: www.newmedia.ufm.edu.gt

Rodenas Pastor, M. (2012). La utilización de los videos tutoriales en educación. Ventajas e inconvenientes. Software gratuito en el mercado. Revista digital sociedad de la información. Recuperado el 20 de enero de 2013. Disponible en http://www.sociedadelainformacion.com/33/videos.pd

Ruiz Mateo, A. (2009). La utilización educativa del video en educación. Disponible en http://www.csicsif.es/andalucia/modules/mod_ense/revista/pdf/Numero_14/ALICIA_RUIZ_1.pdf

Saucedo Fernández, M. (2006). El video tutorial como alternativa didáctica en el área de matemáticas. Disponible en http://funes.uniandes.edu.co/4582/1/SaucedoElvideoALME2013.pdf

Villalba Benítez, F.M. (2013). El video tutorial como dinamizador del Proceso de Enseñanza Aprendizaje Material. Disponible en: www.cevuna.una.py/inovacion/articulos/2013/06.pdf

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

La actitud de los alumnos hacia el conocimiento de Química, en el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE -IPN

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, Formación Básica Química UPALM Edif. 6 Col. Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero. Ciudad de México. C.P. 07738. México.
[2]Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería Ciencias Sociales y Administrativas, Instituto Politécnico Nacional, Te 950 Col. Granjas, Delegación Iztacalco, Ciudad de México. C.P. 08400. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: lmoraless@ipn.mx

Recibido:

19/mayo/2016

Aceptado:

10/agosto/2016

Palabras clave

Actitud, alumnos, conocimientos de química

Keywords

Attitude, students, knowledge of chemistry

RESUMEN

El trabajo presenta los resultados de la actitud de los alumnos hacia los conocimientos de química, y es parte de la investigación: la actitud de los alumnos hacia la química en el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE IPN. Se empleó un diseño no experimental–cuantitativo, sistémico empírico y transversal. Método empírico, fue un cuestionario, con la escala de medición Likert con indicadores como: me desagrada consultar los temas relacionados con química; dedico más tiempo a estudiar química que otras materias; me intereso por profundizar los temas vistos en química, entre otros. Métodos estadísticos: el análisis, la comparación, frecuencias y porcentajes. La muestra total fue de 101 alumnos de diferentes grupos. Los resultados arrojaron que los alumnos tienen actitudes positivas hacia los conocimientos de química en casi todos los indicadores.

ABSTRACT

The paper presents the results of the attitude of students towards knowledge of chemistry, and is part of the research: the attitude of students towards chemistry in the first level of the career of Industrial Engineering Chemistry ESIQIE IPN. Use a design non-experimental-quantitative, empirical systemic and cross-sectional design was used. The empirical method was a questionnaire with Likert scale measuring indicators like: I dislike consult chemical issues; spend more time studying chemistry than other materials; I am interested in deepening the topics covered in chemistry, among others. Statistical methods: analysis and comparison, frequencies and percentages. The total sample was 101 students of different groups. The results showed that students have positive attitudes toward knowledge of chemistry in almost all indicators.

Introducción

En la educación Superior en México los docentes tienen el desafió de la enseñanza de las ciencias básicas, las cuales para la mayoría de los estudiantes son complejas. Como es el caso de la química en la Escuela Superior de Ingeniería Química E Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN). Uno de los propósitos del modelo Educativo del IPN es facilitar el aprendizaje de los alumnos y ofertar una enseñanza de calidad (IPN, 2003). Sin embargo, muchos estudiantes perciben a la química, "...como algo aburrido, principalmente porque en las clases tienen problemas de comprensión; ello trae como resultado que los alumnos tengan bajo rendimiento, poco a poco se desmotiven, se alejen de la ciencia y pierdan el interés" (Rioseco, 1997; Hernández, 2011).

Una posible causa de dichos resultados es la manera como se abordan los contenidos, tanto en la parte teorica como experiemtal de la química. Es decir que, las metodologías de la enseñanza usadas para el abordaje de los contenidos teóricos, tanto como las prácticas de laboratorio no logran motivar a los estudiantes ni se ajustan a los nuevos métodos de enseñanza propuestos por la teoría constructivista como lo afirma (Cereijido, 1997; Hernández V., 2011). Este es el caso del IPN, pues aún y cuando su modelo educativo está elaborado con un enfoque constructivista que persigue la implementación de estrategias de enseñanza con esta perspectiva, en la práctica docente no se consigue del todo (ESIQIE-IPN, 2015), y los efectos del fracaso de la puesta en marcha de la orientación constructivista se devela en los resultados devastadores en el rendimiento escolar.

El punto de este estudio radica en preguntarnos ¿es la actitud de los alumnos hacia los conocimientos de química lo que impide el logro de aprendizaje?, ¿Es la motivación e interés por parte del alumnado lo que determina el bajo rendimiento escolar? ¿La motivación o la desmotivación por los conocimientos de química generan una actitud negativa por parte de los alumnos hacia la química? Dentro de la actitud de los alumnos hacia la química se involucran, términos de acuerdo a Hernández (2011), como son el autoconcepto, la motivación y las creencias académica, estos influyen en el rendimiento escolar tanto positivo como negativo. De forma positiva si cree en sus aptitudes procurara por conseguir buenos resultados y estos coadyuvaran a reforzar su auto concepto de buen estudiante, lo que refuerza su autoconfianza. Lo anterior es importante, ya que, al partir de su autopercepción los individuos tienen un buen autoconcepto académico como estudiantes. Así pues, la motivación académica y las actitudes académicas, se van desarrollando a través de las experiencias de aprendizaje y se basa en esquemas mentales que asocian el objeto con experiencias positivas o negativas (Hernández, 2011).

Por todo lo anteriormente expuesto se plantea la siguiente pregunta de investigación: ¿Cuál es la actitud de los alumnos hacia los conocimientos de química en la carrera de Ingenieria Quimica Industrial de la ESIQIE-IPN?

El objetivo general de la investigación fue estimar la actitud de los alumnos hacia los conocimientos de química del primer nivel de la carrera Ingeniería Química Industrial, de la ESIQIE.

Marco teórico

La actitud según Allport es "un estado mental y neutral de disposición organizado a través de la experiencia, que ejerce una influencia directa o dinámica sobre la conducta del individuo ante todos los objetos y situaciones con los que se relaciona (Allport, 1958, citado en Cásales, 1990)". Esta es una de las definiciones con más referencias y contiene los elementos fundamentales de las actitudes de acuerdo a la literatura actual. Otro concepto de actitud lo brinda Fazio, "una actitud se considera como una asociación entre un objeto dado, y una evaluación dada (Fazio citado en Morales, 1999 p. 155)." Tanto el objeto como la evaluación se entienden en sentido amplio en esta definición. Desde esta posición, por ejemplo, las situaciones sociales, las personas y los problemas sociales, constituyen objetos actitudinales. Mientras que la evaluación significa: el afecto que despierta, las emociones que moviliza, el recuerdo emotivo de las experiencias vividas, incluso las creencias acerca de la capacidad del objeto para conseguir metas deseadas. Otra definición de actitud es la operacional, derivada desde las Ciencias Sociales, "una actitud es una organización relativamente duradera de creencias en torno a un objeto o una situación, las cuales predisponen a reaccionar preferentemente de una manera determinada" (Rokeach, 2008).

Desde esta perspectiva las actitudes son constructos hipotéticos, los cuales son inferidos, pero no son objetivamente observables. Se puede afirmar que son manifestaciones de la experiencia consciente, referentes de la conducta verbal, de la conducta diaria, etcétera.

La actitud tiene tres componentes en esto coinciden Bautista (2001), Morales (1999) y Hernández (2011), como lo son: cognitivo, afectivo y conativo-conductual. El componente cognitivo consta de las percepciones de la persona de acuerdo a sus creencias sobre el objeto de la actitud y de la información que posee sobre él. El componente afectivo está compuesto por los sentimientos emociones que dicho objeto despierta. Es el atributo central de toda actitud, pues está ligado a la evaluación del objeto. El componente afectivo de las actitudes de un individuo respecto a un objeto, podemos conocerlo mediante diversas mediciones fisiológicas.

El componente conativo – conductual incluye las tendencias, disposiciones e intenciones hacia el objeto, así como las acciones dirigidas hacia él, en fin, indica el comportamiento del individuo respecto al objeto de actitud. Es el sistema de acciones exteriormente observable, mediante las cuales se expresa la actitud, por lo cual se posibilita evaluar su existencia. Este componente conductual lo podemos conocer.

Las actitudes son productos de aprendizaje que influyen sobre la elección de acciones personales. Suponen una tendencia positiva o negativa hacia ciertos objetos, actos, hechos o personas. Son procesos organizadores que influyen sobre el comportamiento (Gardner citado en España, 2008, p. 47) estableció una diferencia clara entre actitudes científicas y las actitudes positivas hacia la ciencia, de esta forma señala que las actitudes positivas hacia la ciencia tienen que ver con los sentimientos, creencias y valores sobre la actividad científica, el impacto de la ciencia en la sociedad o en los propios científicos. Estas actitudes están más relacionadas con las opciones de estudio que los alumnos realizan. Actualmente las actitudes positivas hacia el conocimiento, se han visto impactadas por las nuevas tecnologías de la información y la sociedad del conocimiento, sin embargo, España (2008) afirma que la motivación para estudiarlas ha disminuido.

La visión de los alumnos hacia el conocimiento de la ciencia en este caso de la química, crea las actitudes positivas hacia la misma y desarrolla comportamientos hacia la misma. Así pues, (Gault & Hukins, citado en España, 2008, p. 48) han clasificado estos en tres grupos: 1.- Actitudes hacia el conocimiento (como: la curiosidad, mente abierta, creatividad, antiautoritarismo). 2.- actitudes relacionadas con la evaluación del conocimiento de las ciencias (como: la objetividad, honestidad intelectual, respeto por las pruebas, etc.). 3.- actitudes de compromiso con el conocimiento científico, el cual aparece ligado a las creencias que se mantienen desde la actividad científica, como que la naturaleza se puede llegar a comprender, que existen en la naturaleza relaciones causa- efecto, (la ciencia contribuye a no creer en la superstición), etc. Se trata de actitudes que podríamos considerar, estrechamente relacionadas con las creencias que conforman las premisas en las que se basa el trabajo de los científicos. España también afirma que las actitudes positivas de los alumnos hacia el conocimiento de la ciencia se ven influidas por el ambiente en el aula, el apoyo de los profesores, las estrategias de enseñanza, las actividades que realizan los alumnos el orden y la organización de los contenidos (España, 2008 p. 49). Este autor también hace hincapié en la relación de las actitudes con las intenciones y el comportamiento. En donde el comportamiento está determinado por la intención. Así también, la intención está determinada por la actitud, las creencias y valores.

La escuela tiene la responsabilidad de formar o ayudar en la formación de actitudes positivas hacia los conocimientos de la química.

Metodología

Es un diseño no experimental – cuantitativo, sistémico y empírico debido a que no hubo manipulación deliberada de la variable, actitud de los alumnos hacia los conocimientos de química (Supo, 2012). Es una investigación descriptiva ya que solo se analiza y estima la actitud de los estudiantes hacia los conocimientos de química (Supo, 2012). Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos de los alumnos del periodo 2016 – 1 de la Carrera de Ingeniería Química Industrial de los alumnos del primer periodo.

Métodos teóricos

Con el fin de obtener mayor veracidad, confiabilidad y claridad en la investigación, se hizo uso de fuentes bibliográficas y documentales que permitieron construir la fundamentación teórica sobre el problema planteado; dicha información se estudió a partir de los métodos análisis y síntesis, la inducción y la deducción. El método del análisis y síntesis, permitió estudiar, con relativa independencia, los elementos componentes de los fundamentos teóricos y de los resultados alcanzados en la aplicación de los métodos empíricos.

Métodos empíricos

Dentro de éstos, se determinó como método fundamental, un cuestionario, con la escala de medición Likert, debido al tamaño de la muestra y el número de preguntas a contestar por cada uno de ellos; con el fin de que los alumnos respondan con serenidad, sinceridad y anonimato. Además, se usó la observación como elemento complementario, el análisis del comportamiento de las unidades de análisis de investigación.

Las respuestas a las preguntas fueron directas, cerradas y de respuesta de selección variada. Se realizó una prueba piloto a los instrumentos con el fin de evaluar y realizar los cambios pertinentes al mismo, para después aplicarlo a la muestra de alumnos.

Métodos estadísticos

Estos métodos se utilizaron durante el procesamiento de datos. El análisis y la comparación frecuencias y porcentajes que permitieron analizar los resultados de los distintos indicadores individualmente y entre sí. El programa estadístico que se utilizó fue el SPSS.

Población y muestra

El universo enfocado para el desarrollo de la investigación es la comunidad de la ESIQIE, la población es la comunidad de estudiantes que cursan el primer nivel de la Carrera de Ingeniería Química Industrial. La muestra total quedó conformada por 101 alumnos seleccionados aleatoriamente de entre los diferentes grupos del periodo 2016-1.

Resultados y discusión

Resultados generales, se encuestaron 101 alumnos, de los cuales, solo se validaron 96 cuestionario, debido a que cinco de los cuestinarios no cumplieron con los requisitos para su procesamiento. Del total alumnos encuestados el 67.82% eligio en en primer lugar la carrera de Ingenieria Química Industrial mientras que el 32.18% afirmó que la carrera no era su primera opción en el IPN. El 38.63% de los alumnos son del sexo femenino y el 61% son del sexo masculino. En la figura 1 se puede apreciar las edades de los alumnos encuestados, donde el mayor porciento se encuentra entre lo 18 años con un 47.5% y de 19 años con un 21.8% .

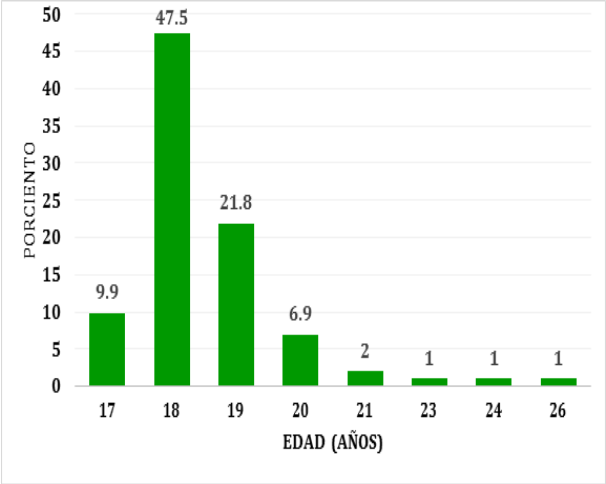


Figura 1. Muestra la edad de los alumnos en porciento.

Resultados de las respuestas del cuestionario.

En de la figura 2 se muestra que, solo al 5.26% le desagrada totalmente consultar los temas relacionados con química, al 10.53% solo le desagrada en parte, sin embargo, el 8.42% no sabe si le desagrada o no consultar los temas relacionados con química, el 26.32% está en desacuerdo en parte y el 48.47% está en total desacuerdo.

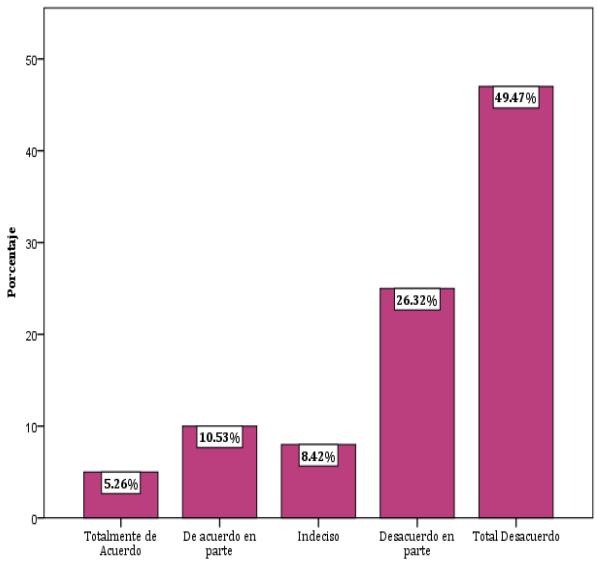


Figura 2. La respuesta de los alumnos a la pregunta:
"Me desagrada consultar los temas relacionados con química".

De lo anterior se puede afirmar que al 74.79% le agrada consultar los temas relacionados con química, mientras que solo al 15.79% de los estudiantes les desagrada. Lo que indica una actitud positiva hacia la consulta de temas de química.

En la figura 3, se observa que el 5.21% de los estudiantes está totalmente de acuerdo en que dedican más tiempo a estudiar química, que, otras materias, mientras, que el 19.79% está de acuerdo en parte, el 43.75% no se percatan si dedican o no más tiempo a estudiar química.

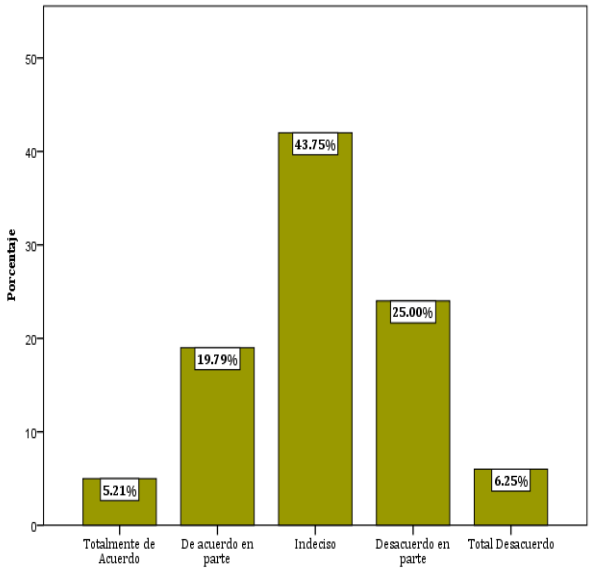


Figura 3. La respuesta de los alumnos a la pregunta: "Dedico más tiempo a estudiar química que otras materias".

El 25% desacuerdo en parte en que dedica más tiempo a estudiar química y apenas el 6.25% está en total desacuerdo de que dedican más tiempo a estudiar química que a otras materias. De la descripción anterior se puede inferir que solo el 25% de los alumnos dedican más tiempo a estudiar química que a otras materias, mientras, que el 75%, le da la misma ponderación en tiempo dedicado que a las demás materias.

En la figura 4, se observa que el 13.54% de los estudiantes afirma que se interesa en profundizar en los temas vistos en química, el 39.58% de acuerdo en parte, el 30.21% no sabe si profundiza o no en los temas expuestos en la clase de química, el 12.50% se interesa en profundizar en los temas solo en parte, mientras que el 4.17% no lo hace. Con lo anteriormente expuesto se puede inferir que solo el 53.12% de los alumnos tiene interés en ver más a fondo los contenidos expuestos en clase, mientras que los poco o nada les interesa.

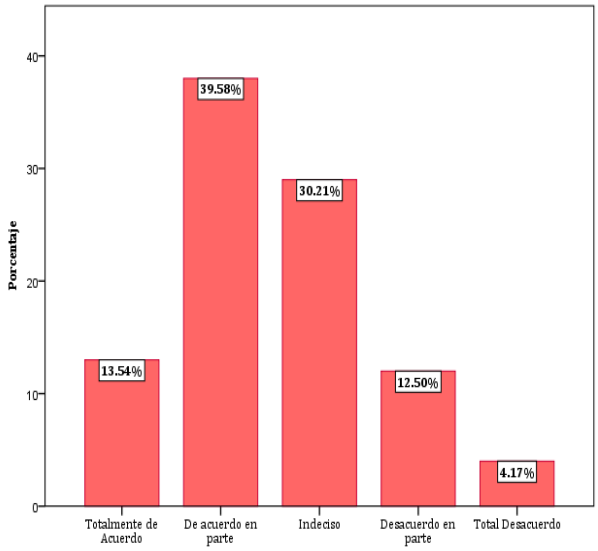


Figura 4. La respuesta de los alumnos a la pregunta: "Me intereso por profundizar los temas vistos en química".

En la figura 5, se observa que para los alumnos los conceptos y teorías de química, si tienen sentido, ya que a la pregunta "Para mí los conceptos de química no tienen sentido" respondieron de la siguiente manera: El 2.08% estuvo de acuerdo en parte, el 3.13% no tienen claro si tiene sentido o no. Mientras que el 21.88% estuvo en desacuerdo en parte y el 72.92% en total desacuerdo. De lo anteriormente descrito se puede afirmar que el 94.8 de los estudiantes considera que los conceptos y teorías de química tienen sentido en su vida. Así pues, solo el 5.2% opina que solo en parte.

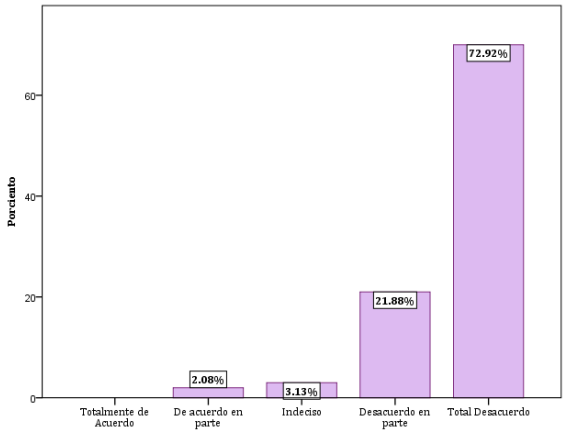


Figura 5. La respuesta de los alumnos a la pregunta: "Para mí los conceptos de química y las teorías de química no tienen sentido".

En la figura 6, se muestra que para los estudiantes solo el 1.05% está totalmente de acuerdo, en que la clase de química solo son formulas, el 5.26% de acuerdo en parte, el 9.47% está indeciso respecto a que la química es solo formulas.

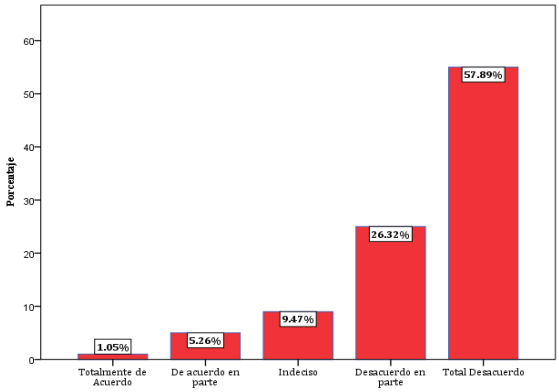


Figura 6. La respuesta de los alumnos a la pregunta: "La clase de química es un compendio de fórmulas únicamente".

Mientras que el 26.32% estuvo en desacuerdo en parte en que la química es un compendio de fórmulas y el 57.89% en total desacuerdo.

De lo anteriormente referido se puede inferir que el 84.21% de los estudiantes no piensa que la química es un compendio de fórmulas y el 14.73% solo está de acuerdo en parte. Mientras que solo el 1.05% opina que la química es solo formulas.

En la figura 7, se observa que el 34.38% de los estudiantes están totalmente de acuerdo: que lo que más les agrada de la clase de química es asistir al laboratorio. Mientras que el 29.17%, estuvo de acuerdo en parte.

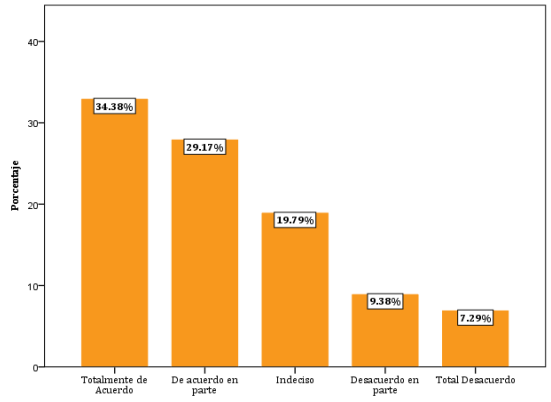


Figura 7. La respuesta de los alumnos a la pregunta: "De la clase de química lo que más me gusta es ir al laboratorio".

El 19.79% no sabe si asistir al laboratorio, es lo que más le gusta de la clase de química, el 9.38% estuvo en desacuerdo en parte y solo el 7.29% contesto que no es de su agrado asistir al laboratorio. De lo anterior se puede confirmar que para el 63.55% de los alumnos asistir al laboratorio es lo más interesante de la clase de química. Mientras que para el 36.46% de los alumnos no es lo más importante asistir al laboratorio.

En la figura 8, se observa que el 52.08% los alumnos estuvieron totalmente de acuerdo que el contextualizar los fundamentos y conceptos químicos históricamente enriquece mi conocimiento".

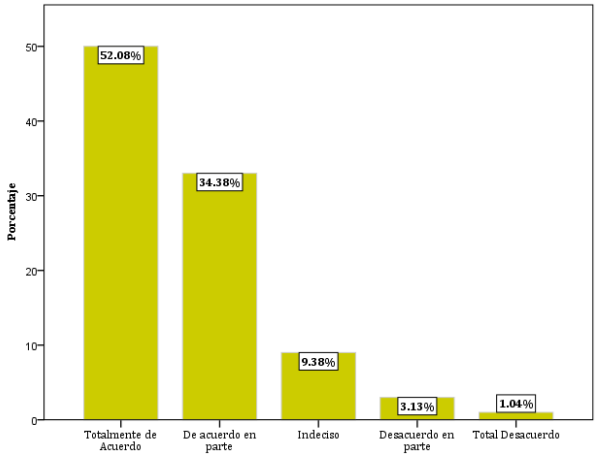


Figura 8. La respuesta de los alumnos a la pregunta: "Contextualizar los fundamentos y conceptos químicos históricamente enriquece mi conocimiento".

Mientras que 34.38% solo estuvo de acuerdo en parte. En menor medida con un 9.38%, los alumnos no saben si el contextualizar los fundamentos y conceptos químicos históricamente enriquece su conocimiento. El 3.13% estuvo en desacuerdo en parte y el 1.04% se refirió por estar en total desacuerdo.

De la descripción anterior se puede inferir que el 86.46% de los alumnos encuestados considera que, contextualizar los fundamentos y conceptos químicos históricamente enriquece mi conocimiento. De esta forma que el 13.55% de los estudiantes no considera que esto enriquezca sus conocimientos.

Actitudes positivas de los alumnos hacia los conocimientos de química

De lo anterior se puede afirmar que los alumnos tienen una actitud positiva y de agrado en consultar los temas relacionados con química ya que al 74.79% le agrada consultar los temas de química, y solo al 15.79% de los estudiantes tienen una actitud negativa ya que a estos nos les agrada.

Casi la totalidad de los alumnos tienen una actitud positiva hacia los conceptos y teorías de química ya que consideran que estos tienen sentido para su formación pues enriquecen su conocimiento, en un 94.8% a favor. Así pues, solo el 5.2% opina que solo en parte.

Actitudes negativas de los alumnos hacia los conocimientos de química

Solo el 25% de los alumnos dedican más tiempo a estudiar química que a otras materias. Un comportamiento esperado de los alumnos que estudian una carrera de Ingeniería Química Industrial, sería que los alumnos por el agrado que sienten por la química, le dedicaran más tiempo. Sin embargo, los resultados nos indican que el 75%, de los alumnos le da la misma ponderación en tiempo dedicado a química, que a las demás materias.

En la actitud de interés de los alumnos a profundizar en los contenidos expuestos en clase tan solo el 53.12% de los alumnos manifestó estar interesado, mientras que los poco o nada les interesa.

Conclusiones

A partir de los resultados obtenidos podemos concluir que nuestra comunidad del primer semestre de la carrera de ingeniería química industrial está compuesta por jóvenes de entre 17 y 22 años. Esta comunidad tiene una actitud positiva, en 75 de cada 100 estudiantes hacia los conocimientos de la química, y tienen una tendencia de 50 de cada 100 a profundizar en los temas. Con estas tendencias se observa que la motivación y el interés por parte de los alumnos hacia los conocimientos de química solo son factores que impiden su aprendizaje en 25 de cada 100 estudiantes.

Dos elementos más que describen la actitud del grupo estudiado, hacia los conocimientos de química, son la importancia que estos otorgan a la práctica de la química y a su contextualización histórica.

Con este perfil actitudinal más positivo que negativo en el grupo estudiado, es posible derivar de él que, la actitud de los estudiantes no es un factor que afecte negativamente el aprendizaje o impida la apropiación de los conocimientos de química y que es necesario buscar en otros factores la causa del bajo rendimiento escolar en esta área del conocimiento. Por ello sugerimos la realización de estudios sobre la actitud del maestro en la labor docente para la enseñanza de la química, así como, los métodos y estrategias empleados en el proceso enseñanza aprendizaje.

Referencias

Aigneren, M. (2008). Técnicas de medición por escalas. *Revista Electronica de Sociología en sus Escenarios*(18). Obtenido de Universidad de Antioquia, Facultad de Ciencias Sociales y Humanas: http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/ceo/article/view/6552

Bautista, V. M. J. (2001). Actitudes y valores: precisiones conceptuales para el trabajo didáctico. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Educativa, 3*, 189 - 196. Obtenido de http://www.uhu.es/publicaciones/ojs/index.php/xxi/article/view/605

Cásales, C. J, E. (1990). *Psicologia social: contribuciones sociales.*: Ciencias Sociales. Habana Cuba.

España, R. E. (2008). Conocimientos actitudes , creencias y valores en los argumentos, sobre un tema socio-cientifico relacionados con los alimentos. *Tesis de Doctorado, Universidad de Malaga, España*.

Hernández V., G. E. (2011). La actitud hacia la enseñanza y aprendizaje de la ciencia, en alumnos de Enseñanza Básica y Media de la Provincia de Llanquihue, Región de Los Lagos-Chile. *Estudios Pedagógicos XXXVII,, 1*, 71 - 83. Obtenido de http://www.scielo.cl/pdf/estped/v37n1/art04.pdf

IPN. (2003). *Nuevo Modelo Educativo para el IPN* (1ª ed.). México, D. F.: IPN

ESIQIE-IPN, B. D. (2015). *Reporte de Aprovechamiento Escolar - Modelo Educativo Institucional (MEI) 2015 -1.* México D.F.: IPN.

Morales, J. F. (1999). *Psicologia Social, Ed. Mc. Graw Hill, España, 1997, p.p.497.* España: Ed. Mc. Graw Hill.

Supo, J. (2012). Seminario de Investigación Científica. Lima, Perú.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

La actitud hacia la clase de Química de los alumnos del primer nivel de la Carrera de Ingeniería Química Industrial de la ESIQIE -IPN

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, Formación Básica Química UPALM Edif. 6 Col. Lindavista, Deegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.
[2] Unidad Profesional Interdisciplinaria en Ingeniería Ciencias Sociales y Administrativas, Instituto Politécnico Nacional, Te 950 Col. Granjas, Delegación Iztacalco, Ciudad de México. C.P. 08400. México.
[3] Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: lmoraless@ipn.mx

Recibido:

19/mayo/2016

Aceptado:

10/agosto/2016

Palabras clave

Actitud, Clase de química, ESIQIE-IPN

Keywords

Attitude, Chemistry class, ESIQIE-IPN.

RESUMEN

El trabajo describe los resultados de un estudio sobre la actitud que alumnos de la carrera de Ingeniería Química Industrial tienen hacia la clase de química, con el fin de identificar si su actitud está impidiendo su aprendizaje y causando bajo rendimiento académico. El estudio tiene un diseño no experimental–cuantitativo, sistémico, empírico y transversal. Para el método empírico se empleó un cuestionario, con la escala de medición Likert de variables categóricas, con indicadores como: asisten a clase con agrado o no, por obligación, entre otras. Los métodos estadísticos fueron: análisis, comparación, frecuencias y porcentajes. Los resultados arrojaron que los alumnos tienen actitudes positivas hacia la clase de química en casi todos los indicadores. Concluyendo que la actitud de los estudiantes hacia la clase de química no es la causa del bajo rendimiento escolar.

ABSTRACT

This paper presents the results of a study on the attitude that students of the race of Chemical Industrial Engineering have to chemistry class, in order to identify if your attitude is preventing causing learning and poor academic efficiency. The experimental study is a non -quantitative, systemic, empirical and cross design. Welcomes attend class or not, by obligation, among others: the empirical method for a questionnaire with Likert scale measuring with indicators as employed. Statistical methods were: analysis, comparison, frequencies and percentages. The results showed that students have positive attitudes toward chemistry class in almost all indicators. Concluding that the attitude of students towards chemistry class is not the cause of poor school efficiency.

Introducción

En la educación tanto Básica como Superior en México, es común que los maestros se esmeren por realizar su labor docente con calidad, lo cual significa siempre un desafió, principalmente para los profesores en la enseñanza de las ciencias, como es la química. La Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE) del Instituto Politécnico Nacional (IPN) en su Modelo Educativo tiene como encargo facilitar el aprendizaje de los alumnos y ofertar una enseñanza de calidad. Sin embargo, muchos alumnos perciben a la química desde la enseñanza Básica y Media Superior "...como algo aburrido, principalmente porque en las clases tienen problemas de comprensión; ello trae como resultado que los alumnos tengan bajo rendimiento, poco a poco se desmotiven, se alejen de la ciencia y pierdan el interés. (Rioseco, 1997, citado en Hernández, 2011).

Esto es consecuencia de las estrategias de enseñanza que se emplean para el abordaje de los contenidos, en todos los niveles educativos, incluyendoel nivel superior. En éste último, prevalece una separación entre lo que se les enseña teoricamente y lo que estos perciben de lo cotidiano. Al parecer las estrategias de enseñanza usadas cotidianamente no logran motivar a los estudiantes, ni incluyen los nuevos métodos de enseñanza propuestos por la teoría constructivista como lo afirma Cereijido (Cereijido, 1997, citado en Hernández, 2011).

Aún y cuando, la corriente del constructivismo es eje discursivo del Modelo Educativo en el IPN desde 2003, se hace evidente su estancamiento en ese nivel de discurso, ya que como se muestra en la tabla 1, los resultados obtenidos en relación con el rendimiento escolar son devastadores.

En la tabla 1 se observan los resultados generales del rendimiento escolar, de los alumnos de la carrera de Ingeniería Química Industrial en el periodo 2015 – I. Ahí se puede prestar atención que en la Carrera de Ingeniería Química Industrial en ese periodo se inscribieron 4400 alumnos y el número de reprobados fue de 2790 estudiantes, equivalente al 63.4% de alumnos inscritos en la carrera de IQI y que representa el 49.04% de alumnos reprobados, respecto al total de 5689 alumnos inscritos en las tres carreras que se impartieron en la ESIQIE en el periodo 2015-1.

	INGENIERÍA. QUÍMICA INDUSTRIAL			
	Población atendida	M	V	Total
Totales	Inscritos	2981	1419	4400
	Matricula total final	2981	1419	4400
	Aprobados	1126	399	1525
	Reprobadas más de 3 materias	350	209	559
	Total de reprobados	1800	990	2790
	Bajas	55	30	85

Tabla 1. Reporte de Aprovechamiento Escolar - Modelo Educativo Institucional (MEI), 2015 -1 (ESIQIE-IPN, 2015).

En el primer nivel reprobaron un total 1074 alumnos que equivalen a 65.69%, de los cuales 722 alumnos eran del turno matutino (TM) y equivalen al 61.5% y, 352 alumnos eran del turno vespertino (TV) que equivalen al 21.53%. La mediana es de 445 de alumnos. Por lo anteriormente descrito cabe preguntarse: ¿es la actitud de los alumnos hacia la química lo que impide el logro de su aprendizaje?, ¿Es la motivación e interés por parte del alumnado lo que determina el bajo rendimiento escolar? ¿La desmotivación genera una actitud negativa por parte de los alumnos hacia la química?

La descripción conceptual de la actitud de los alumnos hacia la química, involucran términos como: el autoconcepto, la motivación y las creencias académicas (Hernández, 2011), todos estos influyen en el rendimiento escolar tanto positivo como negativo. De forma positiva, si cree en sus aptitudes procurará por conseguir buenos resultados y estos coadyuvaran a reforzar su auto concepto de buen estudiante, lo que refuerza su autoconfianza. Su importancia radica en que al partir de su autopercepción los individuos tienen un buen autoconcepto académico como estudiantes. Así pues, la motivación académica y las actitudes académicas, se van desarrollando a través de las experiencias de aprendizaje y se basan en esquemas mentales que asocian el objeto con experiencias positivas o negativas (Hernández, 2011).

Por todo lo anteriormento expuesto se plantea el siguiente pregunta de investigación: ¿Cual es la actitud de los alumnos de la carrera de Ingenieria Quimica Industrial de la ESIQIE-IPN hacia la clase de química?

El objetivo general de la investigación fue estimar la actitud de los alumnos hacia la química en el primer nivel de la carrera de Ingeniería Química Industrial, de la ESIQIE.

Marco teórico

Una de las definiciones de actitud con más referencias es la de Allport "un estado mental y neutral de disposición organizado a través de la experiencia, que ejerce una influencia directa o dinámica sobre la conducta del individuo ante todos los objetos y situaciones con los que se relaciona" (Allport, 1958, citado en Cásales, 1990). En esta definición se hallan los elementos fundamentales de las actitudes de acuerdo a la literatura actual. Hiebsch y Vorwerg la definen como: "La actitud es una disposición a la reacción que surge en situaciones concretas con cierta espontaneidad y obligación, y que tanto por su extensión como por su contenido no solo depende del objeto en cuestión, sino en primer lugar constituye una orientabilidad de las personas dependientes de la norma grupal (Hiebsch & Vorwerg, citado en, Cásales, 1990)." En esta definición se plantea un enfoque en donde las actitudes que se forman están dadas bajo la influencia de las normas del grupo al que se pertenece. Según Fazio "una actitud se considera como una asociación entre un objeto dado y una evaluación dada (Fazio, citado en Morales, 1999, p.155)." Tanto el objeto como la evaluación se entienden en sentido amplio en esta definición. Así, por ejemplo, las situaciones sociales, las personas y los problemas sociales constituyen objetos actitudinales. Mientras que la evaluación significa el afecto que despierta, las emociones que moviliza, el recuerdo emotivo de las experiencias vivida, incluso las creencias acerca de la capacidad del objeto para conseguir metas deseadas. Operacionalmente, desde las Ciencias Sociales, "una actitud es una organización relativamente duradera de creencias en torno a un objeto o una situación, las cuales predisponen a reaccionar preferentemente de una manera determinada (Rokeach, citado en Aigneren, 2008)". Desde esta perspectiva las actitudes son constructos hipotéticos. Estos son inferidos, pero no son objetivamente observables, se puede afirmar que son manifestaciones de la experiencia consciente, referentes de la conducta verbal, de la conducta diaria, etc.

Una actitud tiene tres componentes estos son: cognitivo, afectivo y conativo-conductual, en esto coinciden Bautista, Morales, y Hernández (Bautista, 2001; Morales, 1999; Hernández, 2011). El componente cognitivo consta de las percepciones de la persona de acuerdo a sus creencias sobre el objeto de la actitud y de la información que posee sobre él. El componente afectivo está compuesto por los sentimientos y emociones que dicho objeto despierta.

Es el atributo central de toda actitud, pues está ligado a la evaluación del objeto. El componente afectivo de las actitudes de un individuo respecto a un objeto, podemos conocerlo mediante diversas mediciones fisiológicas.

El componente cognitivo – conductual incluye las tendencias, disposiciones e intenciones hacia el objeto, así como las acciones dirigidas hacia él, en fin, indica el comportamiento del individuo respecto al objeto de actitud. Es el sistema de acciones exteriormente observable, mediante las cuales se expresa la actitud, por lo cual se posibilita evaluar su existencia. El componente conductual podemos conocerlo.

Las actitudes son productos de aprendizaje que influyen sobre la elección de acciones personales. Suponen una tendencia positiva o negativa hacia ciertos objetos, actos, hechos o personas. Son procesos organizadores que influyen sobre el comportamiento. La escuela tiene la responsabilidad de formar o ayudar en la formación de muchas actitudes, como las relativas al concepto que tiene el estudiante de sí mismo, la tolerancia, consideración por los sentimientos de los otros, honestidad, amabilidad, cooperación y ayuda mutua, patriotismo, respeto y tendencias favorables hacia la lectura, cultura, música, materias específicas (matemáticas, física, etc.).

Metodología

Es un diseño no experimental – cuantitativo, sistémico y empírico

Debido a que no hubo manipulación deliberada de la variable, actitud de los alumnos hacia la clase de química (Supo, 2012). Es una investigación descriptiva ya que solo se analiza y estima la actitud de los estudiantes hacia la clase (Supo, 2012). Es un diseño de tipo transversal debido a que se tomaron solo los datos de los alumnos del periodo 2015–1 de la carrera de Ingeniería Química Industrial de los alumnos del primer periodo.

Método teórico

Con el fin de obtener mayor veracidad, confiabilidad y claridad en la investigación, se hizo uso de fuentes bibliográficas y documentales que permitieron construir la fundamentación teórica sobre el problema planteado; dicha información se estudió a partir de los métodos análisis y síntesis, la inducción y la deducción. El método del análisis y síntesis, permitió estudiar, con relativa independencia, los elementos componentes de los fundamentos teóricos y de los resultados alcanzados en la aplicación de los métodos empíricos.

Métodos empíricos

Dentro de éstos, se determinó como método fundamental, un cuestionario, con la escala de medición Likert, debido al tamaño de la muestra y el número de preguntas a contestar por cada uno de ellos; con el fin de que los alumnos respondan con serenidad, sinceridad y anonimato. Además, se usó la observación como elemento complementario el análisis del comportamiento del objeto de investigación.

Las respuestas a las preguntas fueron directas, cerradas y de respuesta de selección variada. Se realizó una prueba piloto a los instrumentos con el fin de evaluar y realizar los cambios pertinentes al mismo, para después aplicarlo a la muestra de alumnos.

Métodos estadísticos

Estos métodos se utilizaron durante el procesamiento de datos. El análisis y la comparación, frecuencias y porcentajes, que permitieron analizar los resultados de los distintos indicadores individualmente y entre sí. El programa estadístico que se utilizó fue el SPSS.

***Población y muestra*:**

El universo enfocado para el desarrollo de la investigación es la comunidad de la ESIQIE, la población es la comunidad de estudiantes que cursan el primer nivel de la Carrera de Ingeniería Química Industrial. La muestra total quedo conformada por 101 alumnos seleccionados de los diferentes grupos.

Resultados y discusión

Resultados generales, se encuestaron 101 alumnos, solo se validaron 96 cuestionarios, debido a que 5 de los cuestinarios no cumplieron con los requisitos para su procesamiento. Del total de alumnos encuestados el 67.82% eligio en primer lugarla carrera de Ingeniería Química Industrial, mientras que el 32.18% afirmó que la carrera no era suprimera opción en el IPN. El 38.63% de los alumnos son del sexo femenino yel 61% son del sexo masculino. El 46.59% son alumnos provenientes de CECYTs, del IPN, (Vocacionales) y el 53.4% de otros bachilleratos.

Resultados de las respuestas del cuestionario.

En la figura 1 se muestran los resultados referentes a la pregunta, cuando se acerca la hora de la clase de química siento entusiasmo por entrar a la clase, el 20.04% está totalmente de acuerdo, el 52.29% está en desacuerdo en parte, mientras que el 11.46% respondio que está indeciso, el 5.21% está desacuerdo en parte y ninguno de los encuestados está en total desacuerdo. Se puede inferir que el 72.33% de los alumnos tienen entusiasmo y agrado por asistir a la clase de química en mayor medida, por lo se puede afirmar que la mayoría de los alumnos asisten a la clase con interés.

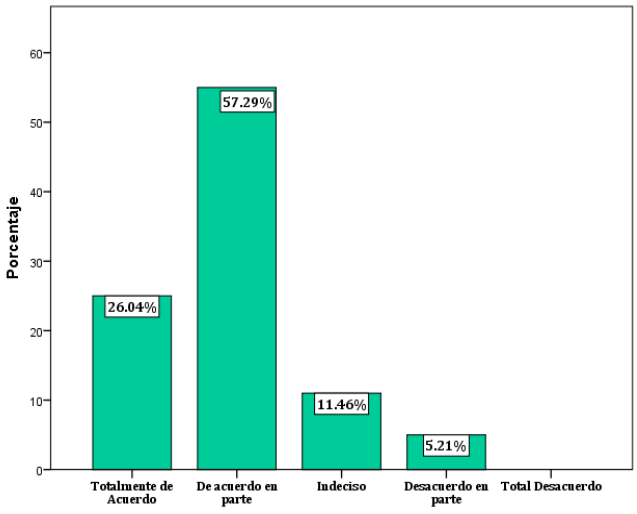


Figura 1. La respuesta de los alumnos a la pregunta "No sé para qué sirve la clase química".

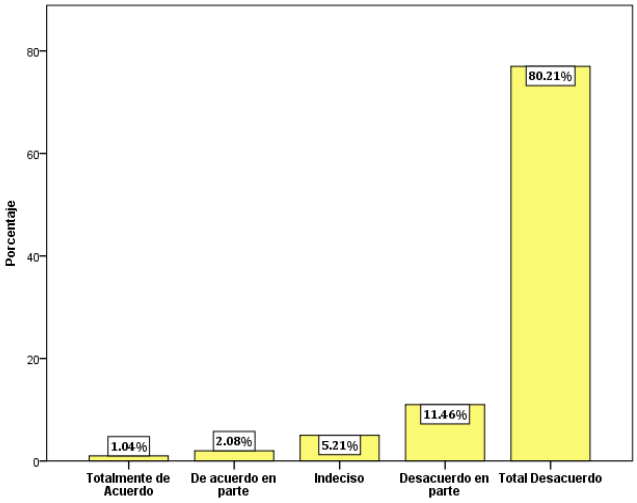


Figura 2. La respuesta de los alumnos a la pregunta "No sé para qué sirve la clase química".

En la figura 2, la gráfica corresponde a las respuestas referentes a la pregunta "No sé para qué sirve la clase química", el 1.04% de los encuestados respondió que está totalmente de acuerdo, el 2.08% está de acuerdo en parte, 5.21% reporta estar indeciso, el 11.46% está en parte de acuerdo y el 80.21% está en total desacuerdo. Con un 91.67% se puede afirmar que los alumnos tienen

claro la relevancia de la química en el ámbito escolar y laboral y tiene muy claro en los beneficios y la utilidad de la clase de química.

En la figura 3 se muestra la gráfica en donde el 29.47% reporta estar totalmente de acuerdo en que sienten agrado por la clase de química debido a que encuentran relación la vida diaria, el 51.58% está de acuerdo en parte, mientras que el 12.63% respondió estar indeciso, el 4.21% está en desacuerdo en parte y finalmente el 2.11% está totalmente en desacuerdo. Donde el 80.98% de los alumnos toman con agrado la clase de química y solo para el 2.11% no es agradable y tampoco encuentran relación con su vida en general. Se puede afirmar que el 81.05% de los alumnos encuestados asisten a la clase con agrado y satisfacción. Y solo al 2.11% de los alumnos encuestados, no le es agradable la clase, por lo que se puede inferir que es derivado de que no encuentran relación con su vida cotidiana.

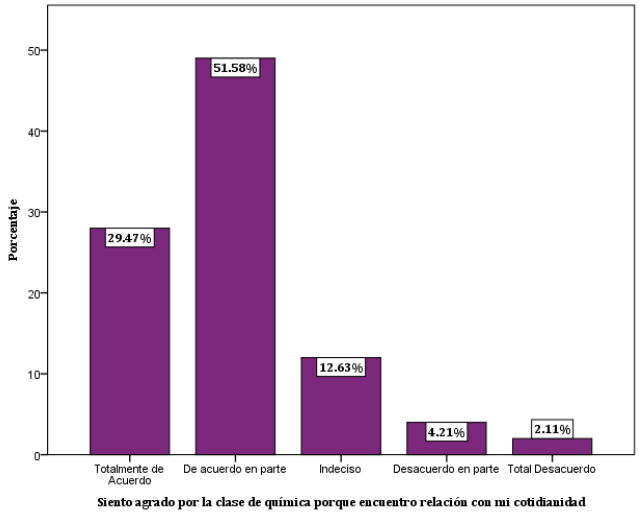


Figura 3. Se presentan las respuestas de los alumnos a la pregunta "Siento agrado por la clase de química porque encuentro relación con mi cotidianidad".

En figura 4 se puede apreciar que para el 10.64% de los alumnos encuestados es una obligación entrar a la clase de química. Mientras que el 17.02% están de acuerdo en parte que es una obligación, el 10.64% está indecisos y no sabe si es obligación o no. 24.47% está en desacuerdo en parte, en sentirse obligado a asistir y el 37.23% piensa que no es una obligación.

De los resultados anteriores se puede inferir que el 61.7% de los alumnos encuestados asisten con agrado a la clase y no por obligación. Sin embargo, el 27.66% expresó que es una obligación asistir a la clase de química.

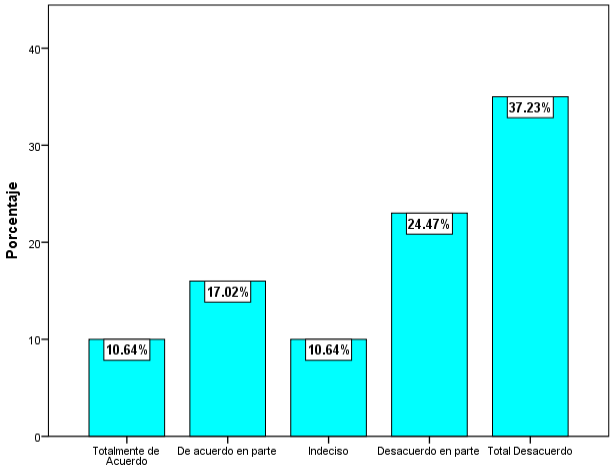


Figura 4. La respuesta de los alumnos a la pregunta "Estar en clase de química es una obligación".

En la figura 5, perteneciente a la pregunta "Ojalá no tuviera clase de química", se aprecia que el 84.04% están en total desacuerdo en no tener clase de química, el 8.51% está en desacuerdo solo en parte y el 7.45% está indeciso.

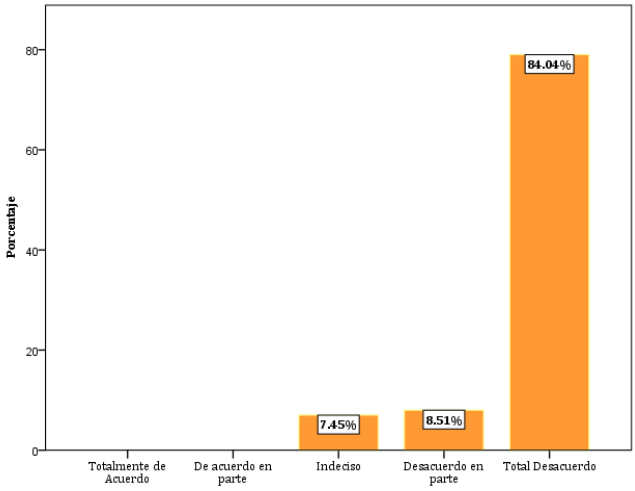


Figura 5. La respuesta de los alumnos a la pregunta "Ojalá no tuviera clase de química".

Por lo anteriormente descrito, se puede afirmar que el 7.45% los alumnos estarían a favor de que no hubiera clase. Mientras que el 92.55%delos alumnos estarían de acuerdo en que hubiera clase de química.

En la figura 6 se aprecia que solo 5.43% de los alumnos encuestados afirman que se distraen y aburren en la clase de química mientras que el 3.26% se distraen y aburren en parte, el 17.39% de

los alumnos están indecisos, si se distraen o aburren en la clase. Así también, el 28.26% de los estudiantes casi no se distraen o aburren, y el 45.65% no se distraen ni se aburren en la clase de química. Se puede afirmar que el 73.91% de los alumnos no se distraen ni se aburren en la clase, sin embargo, el 8.64% de los encuestados declararon que estaban-distraídos en clase.

El 25% de los alumnos está de acuerdo en parte, de que el que la química es una ciencia memorística. El 20.83% está indeciso si es memorística o no, el 17.71% está en desacuerdo en parte de que la química es solo una ciencia memorística y el 7.29% está en un total desacuerdo.

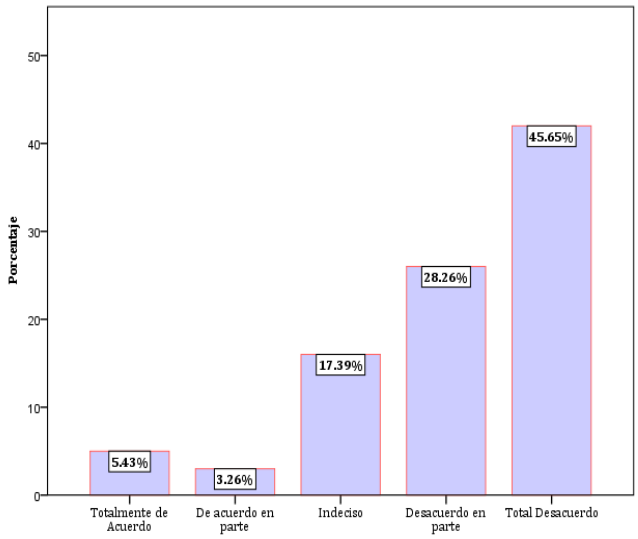


Figura 6. La respuesta de los alumnos a la pregunta "Me suele distraer y aburrir en clase de química".

En la figura 7 se observa que el 29.17% de los estudiantes están totalmente de acuerdo en que la química es más que una unidad de aprendizaje memorística

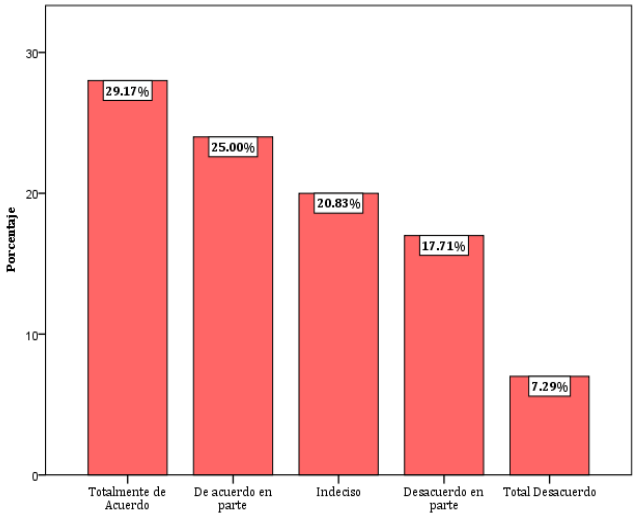


Figura 7. La respuesta de los alumnos a la pregunta "Para mí la química no es más que una asignatura memorística".

En la figura 8, se muestra que el 27.37% de los estudiantes está totalmente de acuerdo que el trabajo en grupo enriquece sus conocimientos en química, además les promueve el escuchar y respetar las ideas de sus compañeros. El 40% está de acuerdo sólo en parte, mientras que el 15.79% está indeciso, y no sabe si el trabajo en grupo lo enriquece o no. 12.63% de los alumnos está en desacuerdo en parte y el 4.21% está en total desacuerdo de que con el trabajo en grupo enriquece sus conocimientos en química porque escucho y respeto las ideas de mis compañeros. Como se puede observar el 67.37% de los alumnos considera que el trabajo en grupo enriquece sus conocimientos en química, porque escucha y respeta las ideas de sus compañeros. Y el 16.84% afirma que no se ven enriquecidos sus conocimientos de química con el trabajo en grupo.

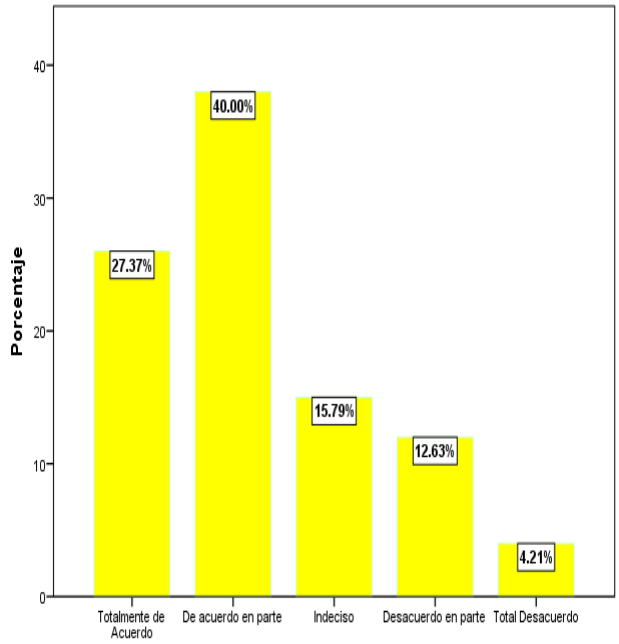


Figura 8. Respuesta de los alumnos a la pregunta "Con el trabajo en grupo enriquezco mis conocimientos en química porque escucho y respeto las ideas de mis compañeros.

Resultados y discusión

Análisis de las actitudes positivas

El hecho de que el 72.33% de los alumnos encuestados tienen una actitud de entusiasmo y agrado por asistir a la clase de química y no el100% de los alumnos que asisten, en una carrera de ciencias de la química, puede estar asociado a que sólo el 67.82% de los alumnos eligieron en primer lugar la carrera de Ingenieria Química Industrial.

Los alumnos manifestaron una actitud de agrado de reconocer la relevancia de la química con la vida diaria con un 91.67% que para ellos es evidente y clara la relevancia de la química en el ámbito escolar y laboral y tienen muy claros los beneficios y la utilidad de la clase de química. Los alumnos con un 81.05% asisten a las clases de química con agrado ya que encuentran la relación de las clases de química con la vida cotidiana.

En la actitud de los estudiantes de que el trabajo en grupo enriquece sus conocimientos en química, el 67.37% de los alumnos considera que el trabajo en grupo enriquece sus conocimientos en química, porque escucha y respeto las ideas de sus compañeros. Y el 16.84% afirma que no se ven enriquecidos su conocimiento de química con el trabajo en grupo.

Análisis de las actitudes negativas

Desde la mirada de los alumnos, ellos no asisten a la clase de química por obligación ya que alcanzó sólo un 27.66%, y el 61.7% considera que asisten por iniciativa y no por obligación.

Los alumnos tienen una actitud positiva de tener siempre clase de química. Esta se evaluó con la pregunta "Ojalá no tuviera clase de química". Los estudiantes consideraron con un 84.04% están en total desacuerdo en que no hubiera clase. Ninguno de los alumnos estuvo de acuerdo en no tener clase de química y el resto estuvo indeciso. Por lo que el 92.55% de los alumnos estaría de acuerdo en que hubiera clase de química.

La mayoría de los alumnos no se distraen y aburen en la clase de química. Ellos declararon tener una actitud positiva hacia la clase en donde el 73.91% de los alumnos no se distraen ni se aburren en la clase, y solo el 8.64% de los encuestados declararon que estaban-distraídos en clase.

Conclusiones

Con base en los resultados se puede concluir lo siguiente: Las actitudes de los alumnos hacia las clases de química en la carrera de Ingeniería Química Industrial son en general positivas ya que los resultados a las preguntas se encuentran en un rango del 61.7% al 91.7% positivas, lo anterior es la respuesta a nuestra pregunta de investigación.

Retomando las aseveraciones sobre la relación existente entre las actitudes con las intenciones y el comportamiento, que hace España (España, 2008), esta relación se observa claramente con el resultado de solamente 8 alumnos de un total de 100, que están de acuerdo en no tener clases de química, ya que se evidencia la actitud positiva de los restantes 93 estudiantes que no solo quieren tener clases de química sino que incluso manifiestan una actitud de entusiasmo y agrado por asistir a las clases, aun y cuando sólo el 67.82 % de los alumnos eligieron en primer lugar la carrera de Ingenieria Química Industrial. Su actitud de agrado y reconocimiento de la relevancia de la química con la vida diaria, en el ámbito escolar y laboral. Los motiva a tener una actitud positiva asistir con agrado a las clases. Unido a que reconocen los beneficios y la utilidad de la clase de química en estas áreas.

Cabe señalar que la respuesta a la pregunta sobre si ¿la actitud de los alumnos hacia la química, impide el logro

de su aprendizaje?, los resultados arrojan que habiendo una actitud positiva de los alumnos hacia la química, no es su actitud la que está impidiendo su aprendizaje, por lo que habrán de indagarse otros factores del rendimiento escolar como, los métodos y estrategias de enseñanza y aprendizaje, los planes y programas de estudio, la actitud de los maestros hacia su trabajo docente y clima que el docente favorece en el aula.

Referencias

Aigneren, M. (2008). Técnicas de medición por escalas. *Revista Electronica de Sociología en sus Escenarios*(18). Obtenido de Universidad de Antioquia, Facultad de Ciencias Sociales y Humanas: http://aprendeenlinea.udea.edu.co/revistas/index.php/ceo/article/view/6552

Bautista, V. M.. (2001). Actitudes y valores: precisiones conceptuales para el trabajo didáctico. *Revista Internacional de Investigación e Innovación Educativa, 3*, 189 - 196. Obtenido de http://www.uhu.es/publicaciones/ojs/index.php/xxi/article/view/605

Cásales, C. J, E. (1990). *Psicologia social: contribuciones sociales.* Habana cuba 1990: de Ciencias Sociales Habana Cuba.

España, R. E. (2008). Conocimientos actitudes, creencias y valores en los argumentos, sobre un tema socio-cientifico relacionados con los alimentos. *Tesis de Doctorado, Universidad de Malaga, España*.

Hernández V., G. E. (2011). La actitud hacia la enseñanza y aprendizaje de la ciencia, en alumnos de Enseñanza Básica y Media de la Provincia de Llanquihue, Región de Los Lagos-Chile. *Estudios Pedagógicos XXXVII,, 1*, 71 - 83. Obtenido de http://www.scielo.cl/pdf/estped/v37n1/art04.pdf

ESIQIE-IPN, B. d. (2015). *Reporte de Aprovechamiento Escolar - Modelo Educativo Institucional (MEI) 2015 -1.* IPN. México, D.F.

Morales, J. F. (1999). *Psicologia Social, Ed. Mc. Graw Hill, España, 1997, p.p.497.* España: Ed. Mc. Graw Hill.

Supo, J. (2012). Seminario de Investigación Científica. Lima, Perú.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Construcción y validación de ítems para evaluación diagnóstica de estudiantes de Metodología Científica II de la carrera de Biología, FESI, UNAM

Chirino Galindo Gladys[1], Urbieta Ubilla Beatriz Rosalía[1], Villanueva Santiago María Guadalupe[1], Martínez García Martha[2]*

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Módulo de Metodología Científica II, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios Número 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Méx. C.P. 54090. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Laboratorio de Bioquímica Molecular, UBIPRO, División de Investigación y Posgrado, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios Número 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Méx. C.P. 54090. México.

*Autor para correspondencia: marmartinezgar@hotmail.com

Recibido:

24/mayo/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Evaluación diagnóstica, Investigación experimental, Biología

Keywords

Diagnostic Evaluation, Experimental Research, Biology

RESUMEN

La evaluación de la enseñanza del proceso de investigación científica en universitarios implica el uso de conocimientos declarativos y procedimentales; para confirmar estos, es necesario realizar su validación. El objetivo del trabajo fue elaborar ítems para construir un instrumento y diagnosticar el proceso de investigación científica experimental en estudiantes de la carrera de biología de segundo semestre, de la FESI, UNAM. Se construyeron 37 ítems de opción múltiple, se especificó el nivel taxonómico, el perfil de referencia y la tabla de especificaciones. El 70.27% de los ítems tuvieron buena calidad técnica. La prueba piloto se aplicó a 128 estudiantes; donde la calificación promedio fue de 61.40%, con un índice de confiabilidad de 0.63. El grado de dificultad encontrado fue regular, con un coeficiente de correlación biserial moderada. Finalmente, el 76% de los ítems corresponden al nivel de aplicación, el 16% al de comprensión y 8% al de conocimiento.

ABSTRACT

The evaluation of the teaching process of scientific research in University students involves the use of declarative and procedural knowledges; to confirm these, this is necessary to perform its validation. The objective of the study was to develop items to build an instrument and diagnose the process of experimental scientific research in students of second semester of the career of biology of FESI, UNAM. Thirty-seven multiple-choice items were built, and the taxonomic level, the reference profile and the specifications table were specified. Of the items, 70.27% had well technical quality. The pilot test was applied to 128 students; where the average qualification was 61.40%, with a reliability index of 0.63. The degree of difficulty found was regular, with a middle biserial correlation coefficient. Finally, 76% of the items correspond to the application level, 16% to understanding level and 8% to knowledge level.

Introducción

La investigación en el área biológica, representa una parte significativa de las actividades de la sociedad mexicana, junto con el progreso tecnológico y la innovación, con el fin de impulsar el progreso social y la competitividad del país (Tamayo y Tamayo, 2004).

Actualmente la ciencia y la tecnología ocupan un lugar fundamental en el desarrollo, en la dinámica de las organizaciones y en la vida de las personas. Cualquier profesional que desee comprender y desempeñar un papel protagónico debe tener una formación científica; además de contar con conocimientos, destrezas y actitudes, necesarias para tener una idea clara de la realidad y aportar a su transformación, siempre desde una postura crítica y responsable (Ramírez, 2015).

En la licenciatura de biología es prioritaria la formación en investigación científica, para responder de manera eficaz y eficiente, a los problemas que enfrenta el país. Entre los conocimientos que adquieren los estudiantes a lo largo de la carrera, están los del proceso de investigación, que se sitúan desde el primer y hasta el sexto semestre en los módulos de Metodología Científica de la FES Iztacala, UNAM (UNAM, 2009); los cuales se utilizan y consolidan durante su vida académica, manejando conocimientos de tipo declarativos, procedimentales y actitudinales (Díaz, 2010).

El Módulo de Metodología Científica II se ubica en el segundo semestre de la carrera de Biología, dentro de la curricula del Plan 0051 (1995), es teórico-práctico, con una duración total de 240 horas y con un valor de 18 créditos; se relaciona de manera horizontal con los módulos de Biomoléculas, Historia de la Biología y Modelos Matemáticos. Su objetivo principal es definir, planear, ejecutar, discutir y difundir una investigación científica utilizando el método experimental, que lleve a la solución de un problema biológico en el área de biomoléculas; a partir de los conocimientos y procedimientos adquiridos en el curso antecedente (Metodología Científica I, UNAM, 2009).

Para conocer qué tanto han aprendido los estudiantes, en cualquier nivel educativo, se debe utilizar una evaluación diagnóstica la cual se diseña con la finalidad de explorar en que niveles de conocimientos o de dominios se encuentran; para tomar decisiones pertinentes sobre la viabilidad o eficacia de lo que se habrá de enseñar y de aprender, evita errores e inadecuaciones, especialmente en la fase de planeación de los procesos de enseñanza-aprendizaje (Frola, 2008).

El mejor momento de aplicar esta evaluación es en la inscripción o al inicio de cualquier tema, unidad o proceso educativo (Avolio de Cols y Iacolutti, 2006).

Existen varios instrumentos para realizar el diagnóstico, uno de ellos, son las pruebas objetivas, las cuales pueden ser de opción múltiple o de respuesta estructurada, en estos, el estudiante debe elegir solamente la opción que incluya la respuesta correcta y no se requiere escribir ni desarrollar temas abiertos. Las pruebas objetivas permiten hacer inferencias, aplicarse a gran escala o a grupos numerosos, considerando que su forma de calificación es sencilla utilizando un software. El diseño requiere determinar en primera instancia el propósito del examen, establecer el perfil de referencia, definir la taxonomía cognoscitiva y precisar la estructura del examen a través de la tabla de especificaciones; elaborar los reactivos y redactar con fluidez, ademas de especificar los formatos que se van a utilizar; finalmente realizar una validaciona priori junto conel estudio piloto (Frola, 2008).

Martín (2004) describió la metodología que se debe utilizarpara la construcción y validación de cuestionarios, como escalas de medida que permiten la obtención de datos y su cuantificación, con la finalidad de poder comparar información; por su parte Gargallo et al., (2009) elaboraron y validaron un cuestionario de evaluación de las estrategias de aprendizaje de estudiantes universitarios más completo que los clásicamente utilizados. Concluyeron que los resultados de consistencia interna, validez de constructo, validez predictiva y estabilidad temporal, eran buenos.

La evaluación del proceso de investigación científica en jóvenes universitarios es compleja, ya que hay conocimientos declarativos y procedimentales por estimar, lo ideal, es que a través de un instrumento diagnóstico se confirme que éstos se obtuvieron durante el primer semestre de la carrera y los tengan consolidados para abordar el siguiente curso. Por lo cual, la Academia de profesores de Metodología Científica II de la FES Iztacala, conscientes de la carencia de herramientas e instrumentos estandarizados de evaluación, se plantearon el objetivo deelaborar y validar ítems para un instrumento diagnóstico del proceso de investigación científica experimental en alumnos de la carrera de biología de segundo semestre.

Metodología

Construcción de los ítems para el instrumento diagnóstico

Curso para profesores, con el objetivo de elaborar ítems

Con el fin de construir y validar ítemspara el instrumento diagnóstico se organizó un curso para la academia de profesores en Metodología Científica de segundo semestre, donde participaron 24 académicos de la FES Iztacala, UNAM. Se analizaron las cartas descriptivas del programa de Metodología Científica I y II, con la intención de precisarlos conceptos y procedimientos que los alumnos deberían manejar, así como definir los bloques temáticos a evaluar.

Para realizar el instrumento diagnóstico se tomó en cuenta que el estudiante conociera el método científico, estructurara un protocolo de investigación (problema, antecedentes, objetivos, hipótesis, diseño experimental), conociera el fundamento y manejo básico del equipo de laboratorio, realizar conversiones y cálculos para preparar soluciones, indispensables para la etapa de experimentación; finalmente reconociera y organizara un reporte de investigación donde distinguiera los tipos de referencias más comunes utilizados en el campo de la investigación biológica.

Después de realizar el análisis; se seleccionó el instrumento diagnóstico; como una prueba objetiva. Para la construcción de los ítems se utilizaron documentos que tuvieran elementos necesarios para la estructuración idónea (Haladyna et al., 2002; Martin, 2004; Case y Swanson, 2005; Ferreyra et al., 2010; Soler et al., 2013).

Elaboración de los ítems

En total se redactaron y construyeron 70 ítems, estos se plantearon como ítems de opción múltiple en forma de pregunta o afirmación, se utilizaron los tipos de ítems simple y multirreactivo; con un formato de cuestionamiento directo y ordenamiento y selección de elementos. Los ítems constaron de tres componentes: la instrucción, la base y las opciones de respuesta (Haladynaet al., 2002; Case y Swanson, 2005; Frola, 2008). De éstos, se eligieron 37 con los siguientes atributos: relevancia y representatividad suficientes para cubrir el contenido del programa (tres unidades), considerando los objetivos educativos previstos, la validez de redacción y la organización apropiada y pertinente al nivel académico del estudiante.

Se determinó el perfil de referencia de los ítems basado en criterios definidos de manera colegiada, consensuada y validada por la academia de profesores siguiendo el propósito de la evaluación. La estructura de los ítems se definió a partir de la tabla de especificaciones (Tristán y Molgado, 2007) y se definió la taxonomía cognoscitiva de acuerdo a la *Taxonomía de los objetivos Educacionales* propuesta por Bloom (1971).

Validación de los ítems para el instrumento diagnóstico

Validación técnica

Los ítems fueron revisados y analizados evaluando la claridad, comprensión, precisión semántica e ideológica. Para ajustar la estabilidad y consistencia de las variables, se realizó una validación técnica del contenido, basado primeramente en 27 criterios (Departamento de Evaluación Educativa, 2013),14de ellos para el ítem, 10 para las opciones de respuesta y 3 para la respuesta correcta, posteriormente, se validaron con 10 criterios basados en Galofre y Wright, (2010); ambos se calificaron con el valor máximo de calidad de 5 de acuerdo a Galofre y Wright, (2010) y Soler et al., (2013).

Validación por estudio piloto

La aplicación del estudio piloto se realizó en el año 2012; a una población de 128 estudiantes voluntarios que cursaban Metodología Científica II, y que corresponde aproximadamente al 25% del ingreso promedio de la carrera de Biología. Se aplicó el cuestionario de forma directa y el tiempo empleado para contestarlo fue en promedio de 90 minutos.

Se determinaron los parámetros psicométricos como el índice de dificultad (proporción de estudiantes que contestaron correctamente el ítem, con valores de 0 a 1, indica que tan fácil o difícil resulta el ítem), el coeficiente de correlación biserial (CCB) (producto momento de Pearson, estima el grado de asociación entre dos variables lineales)(Aguilar y García, 2011) y el parámetro de validez predictiva o punto de correlación biserial (describe la relación entre las respuestas a un ítem y las calificaciones en el test de todas las personas) (Backhoff et al., 2000).

Para conocer cómo fueron elegidas las opciones de respuesta incorrectas, fue necesario valorar que todos los distractores fueran elegidos justificando su plausibilidad; evaluando el nivel de correlación entre las variables como fiabilidad, consistencia interna del examen con el α de Cronbach (valor máximo 1). Los

resultados se utilizaron para obtener datos de una evaluación preliminar y para determinar la posibilidad de alcanzar una puntuación global, combinando aditivamente el conjunto de ítems.

Inclusión al banco de ítems

Se modificó a partir de Frola (2008) un formato llamado acta de nacimiento para registrar, identificar y ubicar fácilmente al ítem y a su elaborador, fue de vital importancia, pues ayudó a mantener un estricto control de los ítems, y por ende la calidad del proceso de validación y calibración; facilitó la sistematización del banco de ítems. Por último, los ítems ya validados se incluyeron en un banco de ítems para su aplicación.

Resultados y discusión

Construcción de los ítems del instrumento diagnóstico

Se obtuvo un instrumento diagnóstico constituido por 37 ítems, que fueron seleccionados por los atributos de validez ya mencionados, ya que es mejor, elegir pocos con estas características, que una mayor cantidad como lo reporta Sarrias-Ramis et al., (2010). De éstos, 18 ítems corresponden al conocimiento de la unidad uno, 11 para la unidad dos y ocho para la unidad tres. Además, se integraron dos preguntas, una de percepción del aprendizaje sobre el contenido de Metodología Científica I; donde el 96.3% de estudiantes refiere que si adquirió los conocimientos para responder el cuestionario y sólo el 3.7% considera que no los adquirió. La última pregunta se refirió a la elección de la carrera de Biología como primera opción, el 77% de los estudiantes reporta que si la eligió y el 23% elige otras carreras.

Los ítems se organizaron en 10 bloques temáticos:

A-método científico experimental.

B-protocolo de investigación.

C-problema biológico.

D-objetivos.

E-diseño experimental.

F-equipo de laboratorio.

G-conversiones.

H-disoluciones.

I-informe de investigación.

J-referencias bibliográficas.

Los niveles taxonómicos según la categorización de Bloom (1971) que se consideraron para la formulación de los ítems, fueron desde el nivel de conocimiento hasta aplicación. El 8% de los ítems presentaron el nivel de conocimiento; el 16% de comprensión y el porcentaje mayor (76%) el de aplicación. Para los biólogos el proceso de aplicación refleja el modelo constructivista, en donde en el proceso enseñanza-aprendizaje sitúa al estudiante con un rol activo que participa y construye sus saberes cognitivos, procedimentales y actitudinales, siendo capaz de transformar constantemente sus conocimientos (Gutiérrez et al., 2014). Por su parte, Soler et al., (2013) mencionan que el nivel de aplicación del conocimiento supone que las preguntas promueven un proceso intelectual superior a la memoria o recuerdo. Pensar la respuesta requiere razonamiento, interpretar y relacionar datos, sacar conclusiones y tomar decisiones. La mayoría de los ítems construidos, están orientados a evaluar habilidades para interpretar información y tomar decisiones, características importantes de las habilidades experimentales y/o procedimentales. Así, el camino que sigan los estudiantes al adquirir estas habilidades será menos difícil si reciben una retroalimentación continua acerca de su progreso.

El grupo colegiado de profesores del Módulo de Metodología Científica II determinó el perfil de referencia, donde se muestra el número de ítems y se describe de manera detallada el contenido de cada uno de ellos, se incluyen las instrucciones y fechas de aplicación.

En la tabla 1 de especificaciones, se muestra el contenido temático de los ítems, el resultado de aprendizaje, el nivel cognoscitivo, número de ítem y su porcentaje; se puede observar que el 48.7% de los ítems corresponden a los conocimientos de la unidad uno, el 29.7% a la unidad dos y el 21.6% a la unidad tres; el mayor porcentaje pertenece al contenido de la unidad uno, debido a que el estudiante en el proceso de investigación debe tener la capacidad de ubicar un problema biológico, siguiendo la base del método científico experimental y llegar a proponer hipótesis, objetivos y un diseño experimental adecuado al tema de estudio.

Del 48.7% de los ítems de la unidad uno, el 27.1% corresponde al subtema de diseño experimental, ya que el estudiante debe tener una base sólida en el proceso de planeación del experimento, de tal forma que se recaben datos confiables y verosímiles (Montgomery, 2003). El objetivo del diseño experimental es el de obtener información clara y suficiente acerca del

fenómeno estudiado, sin error o con un error que se pueda manejar o controlar.

Tabla 1. Las especificaciones de los ítems basado en Tristán y Molgado (2007) Conocimiento (CN), Comprensión (CM), Aplicación (A), T1. Protocolo de Investigación, T2. Trabajo experimental, T3. Análisis de resultados e informe final, Subtema (St).

Contenido	Resultado de aprendizaje Que el estudiante:	Nivel cognoscitivo			Núm. Ítems (%)
		CN	CM	A	
T1. St. 1 Definición de método científico. T1. St. 2 Definición de método científico experimental.	Describa el concepto de método científico. Identifique el concepto de método científico experimental.	X X			2 (5.4)
T1. St. 3 Protocolo de Investigación.	Relacione las partes de un protocolo de investigación experimental con su contenido. Organice las partes de un protocolo de investigación científica experimental.			X X	2 (5.4)
T1. St. 4 Problema de investigación. T1. St. 5 Problema biológico.	Defina el problema de investigación científica. Reconozca los elementos estructurales de un problema biológico.	X	X		2 (5.4)
T1. St. 6 Objetivos general y particular.	Explique y redacte las principales características de un objetivo general en una investigación científica. Seleccione un objetivo particular a partir de un objetivo general planteado.		X	X	2 (5.4)
T1. St. 7 Diseño Experimental	Aplique conocimientos de seleccionar la hipótesis, la población objetivo, criterios de inclusión y exclusión, factor de estudio, niveles de factor, unidad experimental, tratamientos, repeticiones y variables de respuesta a partir de un texto de investigación biológica experimental.			XX XX XX XX XX	10 (27.1)
T2. St. 1 Equipo de laboratorio	Discrimine el grado de precisión de la balanza analítica; distinga el principio del espectrofotómetro; diferencie la centrífuga a partir de un principio físico e identifique el principio de la autoclave, como técnica de esterilización.		X X X X		4 (10.8)
T2. St. 2 Conversiones	Calcule conversiones de volumen, peso, longitud, y que emplee equivalencias en notación científica y ppm.			XX XX X	5 (13.5)
T2. St. 3 Disoluciones	Resuelva problemas de disoluciones porcentuales y normales.			X X	2 (5.4)
T3. St. 1 Informe	Relacione los conceptos de las partes y el orden en un informe de investigación; que organice un informe de investigación y a partir de un texto de investigación biológica, seleccione los conceptos de problema, objetivos, hipótesis, antecedentes y justificación.			X X X	3 (8.1)
T3. St. 2 Referencias	Utilice y organice los elementos bibliográficos para la escritura de un artículo científico, tesis, capítulo de libro, página web y libro de acuerdo al estilo APA.			XX XX X	5 (13.5)

Debe ser lo más sencillo posible, evitando errores de manejo y/o conceptuales (Montoya-Márquez et al., 2011); además, debe definir las variables a controlar (factores que se mantienen constantes); la o las variables a probar (factores del diseño y sus niveles, o bien, los tratamientos); los objetos (animales, plantas, etc.) a los cuales se les medirá el efecto de o los factores del diseño; el espacio físico dónde se encuentran los objetos (unidades experimentales) y donde se aplicarán los tratamientos; finalmente definir las variables que se miden como respuesta al efecto de los tratamientos sobre los objetos de estudio (Montgomery, 2003). La importancia de un diseño experimental es la validez de la investigación, permitiendo controlar el error aleatorio, es decir, la variación no considerada del objeto de estudio y facilitara el análisis de datos.

Del 29.7% de la unidad dos, el 13.5% corresponde al subtema dos (conversiones de unidades), este, se considera de suma importancia en las áreas de ciencia y tecnología para la resolución de problemas. En este sentido, la conversión de unidades es un "saber hacer" imprescindible para el ámbito científico, pues el manejo de variables numéricas es muy habitual; por tanto, es muy importante cuidar al máximo la presentación del resultado de cualquier cálculo, lo que implica dos cosas: que el resultado numérico sea correcto, y que las unidades que lo acompañan también lo sean, así, la omisión de las unidades se considera un error en sí mismo; responder correctamente el valor numérico, pero equivocadamente las unidades, también es un error (Atares, 2011).

Por último, del 21.6% de la unidad tres, el 13.5% corresponde al subtema de referencias, ya que una investigación científica debe estar sólidamente documentada. Un correcto uso de las citas y la inclusión de las referencias bibliográficas, demuestran la ética del investigador, al reconocer que el trabajo también depende del conocimiento referenciado y que, por tanto, el documento ha sido sometido a un cuidadoso estudio. Las importancias de las referencias bibliográficas son: dar a conocer trabajos previamente publicados que sirvan de apoyo a las informaciones, tesis, teorías etc.; dar fiabilidad al trabajo documentando el origen de las afirmaciones y contenidos permitiendo su verificación; reconocer los méritos ajenos impidiendo el plagio; permitir al lector ampliar determinados apartados del trabajo, etc. Cuando las fuentes se mencionan incorrectamente o de manera incompleta, se corre el riesgo de que lectores conocedores del tema, consideren que se encuentran ante situaciones de erroresde interpretación de las fuentes, con la consecuente pérdida de confianza en la conducta ética y valía

profesional del implicado. Para evitar que esto suceda, cada vez que en el texto del trabajo o tesis se incorporen expresiones, datos o elementos tomados de las fuentes consultadas, cualquiera sea su naturaleza (impresas, audiovisuales o electrónicas, publicadas o no), se debe dar el crédito correspondiente y asegurar la fidelidad de interpretación (Fernández, 2009).

Validación de los ítems

Para la validación técnica se consideraron dos conjuntos de criterios, los de Galofré y Wright, (2010) fueron: Presencia de viñeta, Enunciado completo, Evitar el uso de negaciones, Concordancia gramatical entre enunciado y opciones, Distractores verosímiles, Extensión similar entre las opciones, Evitar las opciones ninguna y todas las anteriores, Opciones ordenadas, Opciones homogéneas y Nivel taxonómico de Aplicación de conocimiento o superior. Estos, se utilizaron porque el conocimiento del módulo de Metodología Científica, pertenece al área de las ciencias biológicas, además de que está fundamentado en Josefowicz (2002) y en el National Board of Medical Examiners (NBME), siendo el más usado por docentes y educadores en ciencias de la salud por su transparencia, objetividad, tener instrucciones claras y estar adaptado a las condiciones del proceso de enseñanza-aprendizaje en Latinoamérica. En la Tabla 2 se muestran los 27 criterios técnicos utilizados institucionalmente en la FES Iztacala.

Con respecto, al total de los ítems y la validación técnica, el 70.27% de ellos, tuvieron muy buena calidad técnica (4.51-5); y el 27.03% son ítems aceptables que podrían ser mejorados (4.01-4.5), el 2.7% mostró que son ítems con o sin viñetas y con un defecto de construcción (3.5-4) (Figura 1) según el índice de calidad propuestos por Galofré y Wright, (2010). El valor promedio fue de 4.62, lo que indica que en general son preguntas sin viñeta y sin defectos de construcción. El defecto que se encontró fue diferencia en la extensión de las opciones de respuesta.

En cuanto al índice de calidad según Soler et al., 2013 el 54.05% de los ítems tuvieron un valor de 4.51-5, esto quiere decir, que son ítems con viñetas y sin defectos de construcción; el 18.92% corresponden al rango de 4.01-4.5, así que, son ítems sin viñetas y sin defectos de construcción; finalmente el 27.03% entran en el rango de 3.5-4, lo que significa que son items con o sin viñeta y con un defecto de contrucccion (Figura 1). El valor promedio fue de 4.35 considerando a los ítems como preguntas sin viñeta y sin defectos de construcción. Los defectos más frecuentes que se encontraron en los ítems fueron que no estaban escritos en un lenguaje simple, y que en las opciones de respuesta se repetía el artículo al inicio de la oración.

Tabla 2. Criterios técnicos de los Ítems del instrumento diagnóstico para alumnos de Metodología Científica II de la Carrera de Biología (basado en los criterios del Departamento de Evaluación Educativa, FES Iztacala).

Núm	Ítem
1-14	Pertenece al tema y resultado de aprendizaje correspondiente. Corresponde al nivel cognoscitivo determinado. Está redactado de forma clara. Está escrito en un lenguaje simple: sujeto, verbo, predicado y complemento. Está escrito de forma concisa y concreta. Se entiende sin necesidad de leer las opciones de respuesta. Esta escrito sin errores gramaticales, de sintaxis, ni de puntuación. Está redactado en un lenguaje apropiado para los alumnos. Está exento de trampas, segundas intenciones o pretensiones capciosas. Carece de oraciones o frases negativas. Evita frases que modifican o limitan el significado de las oraciones. Carece de indicios que sugieren la respuesta correcta. Es independiente de otros reactivos. Se apoya en recursos adicionales (imágenes, casos, etc.) sólo cuando es necesario
	Las opciones de respuesta
15-24	Tienen concordancia gramatical y lógica con el enunciado. Son plausibles (elegibles, relacionadas con el tema). Son breves. Son claras. Evita textos como "Todas las anteriores" o "Ninguna de las anteriores". Son equilibradas en longitud. Carecen de pistas topográficas que ayudan a elegir y/o descartar opciones Evitan frases que limitan el significado de las oraciones, tales como siempre, nunca Evitan el uso del mismo artículo o palabra al inicio de todas las opciones de respuesta Son diferentes (No se repiten)
	La respuesta correcta
25-27	Sólo es una. Carecen de indicios que permiten inferirla. Es independiente de las respuestas a otros reactivos

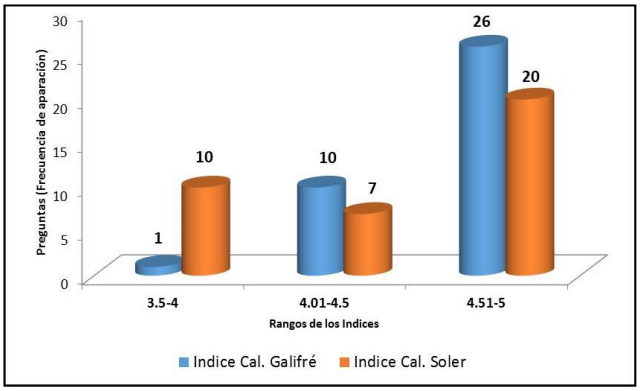


Figura 1. Índices de Calidad de los ítems para la validez técnica de acuerdo a Soler et al., 2013; Galofre y Wright, 2010.

Galofre y Wright (2010) al aplicar el Índice de Calidad a distintos exámenes, de ciencias básicas y clínicas del continente americano, encontraron que su valor oscilaba entre 1.6 y 4.6; en el instrumento diagnóstico del presente estudio se obtuvo un índice de 4.62, el cual, está en el límite superior mencionado por los autores.

La calificación promedio de la prueba piloto fue de 61.40%, los valores extremos alto y bajo por estudiante fueron 91.89 y 27.03% (DE ± 4.43) respectivamente, el índice de confiabilidad de Cronbach fue de 0.63, ubicándolo en un valor de consistencia media. El grado de dificultad de los ítems fue de 0.60 lo que la sitúa en una prueba de tipo regular. En la Figura 2 se muestran el porcentaje de los ítems con respecto a los resultados del instrumento diagnóstico, se categorizaron como difícil, regular, fácil y muy fácil.

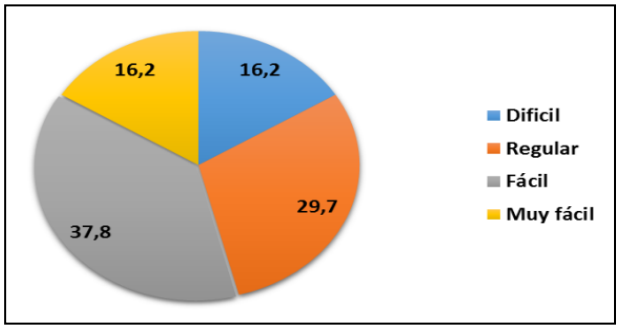


Figura 2. Porcentaje del grado de dificultad de los ítems del instrumento diagnóstico.

El valor promedio del CCB fue de 0.27, lo cual indica, que existe una buena relación entre el constructo y el contenido de los ítems (Aguilar y García, 2011). En cuanto al punto de correlación biserial se encontró un valor promedio de 0.419; según Bacca et al., (2005), tienen una buena correlación, discriminando el rendimiento entre los estudiantes con alto y bajo desempeño; además de mantener su estabilidad temporal (Gargallo et al., 2009).

El 8.1% de los ítems (nivel conocimiento) tuvieron un índice de dificultad regular y un CCB inadecuado, esto quiere decir que uno de los ítems presento validez técnica baja por un distractor inadecuado, por lo que tendría que modificarse. Los ítems que corresponden al nivel de comprensión (16.2%) resultaron fáciles (0.72) con un CCB adecuado lo que significa que los estudiantes ubican el problema biológico, ordenan un protocolo de investigación, además de identificar el equipo de laboratorio de acuerdo a su fundamento, el 75.6 % de los ítems que abarcaron el nivel de aplicación fueron regulares y adecuados, ya que, solo los estudiantes que manejan los procedimientos contestaran afirmativamente (Tabla 3).

Tabla 3. Valores promedio (Porcentaje, Índice de dificultad y Coeficiente de correlación biserial) por bloque taxonómico, datos del examen piloto.

Nivel Cognoscitivo	Porcentaje de examen	Índice de Dificultad	Coeficiente de correlación Biserial
Conocimiento	8.1	0.50 (regular)	0.14 (inadecuado)
Comprensión	16.2	0.72 (fácil)	0.21 (adecuado)
Aplicación	75.6	0.60 (regular)	0.29 (adecuado)

El formato de entrada para el banco de ítems, debe reflejar el concepto y habilidad trabajado en el aula, visualizar si está enfocado hacia lo general o hacia aspectos concretos del tema a evaluar. Asimismo, se debe observar si evalúa la capacidad memorística u otro nivel cognoscitivo, si hay algún tipo de ambigüedad y si ubica su contenido dentro del programa; considerando todo esto, el acta de nacimiento modificado a partir de Frola, 2008 presenta la instrucción y base del ítem, el número de opciones, las opciones, la opción correcta, el tipo de formato, el nivel taxonómico, la justificación, el identificador del reactivo, la descripción y contenido, el elaborador, el responsable del registro y la fecha de elaboración.

Una propuesta complementaria sugiere que el aprendizaje de las Ciencias Experimentales solo se consolidará si la resolución de problemas se acompaña con un proceso de investigación dirigida. Por lo que, uno de los mayores retos para la didáctica de la ciencia es el abismo que existe entre las situaciones de enseñanza-aprendizaje que recurren a la memorización de principios o al estudio de escenarios de investigación

versus la realidad del conocimiento científico que se construye a través del planteamiento de problemas y rutinas metodológicas propias de la investigación (Reyes et al., 2014).

Entre los profesionales que participan activamente en la docencia, hay preocupación sobre la dirección o sentido que tiene la educación, junto con la orientación que reciben los estudiantes en formación universitaria; pues la mayoría de los exámenes, no se estandarizan, y por el contrario, son orientados hacia la memorización de datos y conceptos, sin desarrollar la capacidad para "razonar" del estudiante, además de que las preguntas no refuerzan la dirección deseada, coincidiendo con lo mencionado por Galli et al., (2011).

La construcción de preguntas relevantes, que exploren contenidos pertinentes en diferentes contextos biológicos y mejorar su calidad para llegar a evaluar el razonamiento y la capacidad para tomar decisiones es lo ideal, pero a la vez, un desafío en el proceso de enseñanza-aprendizaje (Guilbert, 1989; Mc Coubrie, 2004).

La evaluación diagnóstica, puede entonces, constituir una experiencia de aprendizaje muy significativa si estimula a los estudiantes, a leer en profundidad los temas importantes, concentrarse en la comprensión de principios y conceptos fundamentales de situaciones problemáticas (Case y Swanson, 2005). Deberá entonces servir para emitir juicios y tomar decisiones, permitir obtener una medida de los logros alcanzados, identificar dificultades o problemas especiales en el aprendizaje, determinar las causas de los fracasos, valorar los métodos y materiales utilizados, pronosticar resultados futuros y valorar el programa y la eficacia de la tarea docente.

Conclusiones

Al definir diez bloques temáticos del programa del módulo de MC II, segundo semestre, de la carrera de Biología, FES Iztacala, se formuló la tabla de especificaciones bajo la cual, se construyeron y seleccionaron 37 ítems, mismos que se describieron en el perfil de referencia, donde el porcentaje mayor corresponde al nivel de aplicación. Los criterios de validez técnica del instrumento mostraron que el 70% de ítems son de buena calidad y el resto deberán ser modificados. La validez estadística por aplicación, mostró que el instrumento tiene una consistencia interna confiable, con un índice de discriminación bueno y un grado de dificultad regular, lo que indica que la herramienta diagnóstica es apropiada para evaluar el nivel de conocimientos sobre el proceso de investigación biológica experimental.

Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza PAPIME 205215, UNAM.

Se reconoce el trabajo de los profesores del módulo de MC II, en especial a la Memoria del Biol. José Martínez Aguilar.

Al P. de Ing. Electrónica Salvador Gutiérrez Herrera, UAM Unidad Azcapotzalco.

Referencias

Aguilar, G. D., & García, P. I. (2011). Metodología de análisis del examen de diagnóstico académico (EDA). Mexico, D.F.: UNAM.

Atares, H. L. (2011). 09. Artículo docente. Factores de conversión vs reglas. - RiuNet - Upv. Recuperado el 4 de mayo de 2016, de https://riunet.upv.es/.../09.%20Artículo%20docente.%20Factores%20de...

Avolio de Cols, S., & Iacolutti, M. D. (2006). Enseñar y evaluar en formación por competencias laborales (1ª ed.). Buenos Aires, Argentina: Banco Interamericano de Desarrollo.

Bacca, A. M., González, A., & Uribe, R. A. (2005). Validación de la Escala de Depresión de Yesavage en adultos mayores colombianos. Pensamiento Psicológico, 1(4), 53-63.

Backhoff, E., Larrazolo, N., & Rosas, M. (2000). Nivel de dificultad y poder de discriminación del Examen de Habilidades y Conocimientos Básicos (EXHCOBA). Revista Electrónica de Investigación Educativa, 2(1), 1-29.

Bloom, B. (1971). Taxonomía de los objetivos de la educación: la clasificación de las metas educacionales. (1a ed.). (M. P. Rivas, Trad.) Buenos Aires, Argentina: Centro Regional de Ayuda Técnica: Agencia para el Desarrollo Internacional (A.I.D).

Boruchovitch, E., & Dos Santos, A. (2015). Psychometric studies of the Learning Strategies Scale for university students. Paidéia (Ribeirão Preto), 25(60), 19-27.

Camarero Suárez, F., Martín Del Buey, F., & Herrrero Diez, J. (2000). Estilos y estrategias de aprendizaje en estudiantes universitarios. Psicothema, 12(4), 615-622.

Case, S., & Swanson, D. (2005). Como elaborar preguntas para evaluaciones escritas en el área de ciencias básicas y clinicas. (A. Galofré., Trad.) Philadelphia, PA, USA: National Board of Medical Examiners (NBME).

Conectados, S. (2014). ¿Cómo debería ser un buen examen? Blog de educacion. Recuperado el 2 de mayo de 2016, de blog.smconectados.com/2014/01/09/como-deberia-ser-un-buen-examen/

Cruz, G. R. (2014). La importancia de la evaluación diagnóstica en la educación. El siglo de Torreón, pág. 7.

Departamento de Evaluación Educativa. (2013). Criterios de Validación Técnica de ítems. FES Iztacala. Tlalnepantla de Baz: UNAM.

Díaz Barriga, A. F., & Hernández, R. G. (2010). Estrategias Docentes para un aprendizaje significativo Una interpretación constructivista (3ª ed.). México, D.F.: Ed. Mc Graw Hill.

Fernández, M. M. (2009). Recuperado el 2 de mayo de 2016, de: www.bibliotecaminsal.cl/wp/wp.../Mercedes-Fernandez-Menendez.pdf

Ferreyra- Martínez, M., Larrazolo-Reyna, N., Backhof-Escudero, E., & Sánchez-Álvarez, C. (2010). Hacia reactivos constructivos para evaluaciones a gran escala de alto impacto. Evaluación de la Educación. (pág. 19). Buenos Aires: Congreso Iberoamericano de Educación.

Frola, P., & Velázquez, J. (2011). Competencias docentes para la evaluación cualitativa. (1ª ed.). México, D.F.: Frovel.

Frola, R. P. (2012). Competencias docentes para la evaluación. Diseño de reactivos para evaluar el aprendizaje. México: Trillas.

Galli, A., Roiter, H., De Mollein, D., Swieszkowki, s., Atamañuk, N., Guerrero, A. Barrero, C. (2011). Evaluación de la calidad de las preguntas de selección múltiple utilizadas en los exámenes de Certificación y Recertificación en Cardiología en el año 2009. Revista Argentina de Cardiología, 79(5), 419-422.

Galofré, A. (2006). Instrucciones para calcular un índice de calidad para preguntas de selección múltiple. Recuperado el 20 de abril de 2016, de Universidad Católica del Norte. Chile. Obtenido de: www.saidem.org.ar/.../Galofré%20A:%20Preguntas%20de%20selección...

Gargallo, B., Suárez, R. J., & Pérez, P. C. (2009). El cuestionario Ceveapeu. Un instrumento para la evaluación de las estrategias de aprendizaje de los estudiantes universitarios. Revista ELectrónica de Investigación y EValuación Educativa, 15(2), 1-31.

Guilbert, J. (1989). Guía Pedagógica para el personal de salud. (5ª ed.). Valladolid, España: Organización Mundial de la Salud.

Gutiérrez, C., Oyarzún, P., Bielenberg, M., & Muñóz, C. (2014). Modalidades de enseñanza que utilizan en la docencia asistencial las/las matronas/ es clínicos del área gineco-obstétrica para impartir conocimientos procedimentales. Rev. Educ. Cienc. Salud, 11(1), 12-17.

Haladyna, T., Downing, S., & Rodriguez, M. (2002). A Review of Multiple-Choice Item-Writing Guidelines for Classroom Assessment. APPLIED MEASUREMENT IN EDUCATION, 15(3), 309-334.

Instrumentos de evaluación. (2016). Recuperado el 20 de abril de 2016, de: www.udec.edu.mx/.../INSTRUMENTOS%20DE%20EVALUACION.pdf

Landsheere, G. (1993). Crítica a los examenes. En D. A.F., El examen: textos para su historia y debate (págs. 271-293). México, D.F.: UNAM.

Martín Arribas, M. (2004). Diseño y validación de cuestionarios. Matronas Profesión, 5(17), 23-29.

Marzano, R., & Kendall, J. (2008). Designing & Assessing educational objectives. Applying the new taxonomy. Thousand Oaks, CA, USA: Corwin Press.

Mc Coubrie, P. (2004). Improving the fairness of multiple choice questions: a literature review. Med Teach, 26, 709-712.

McCoubrie, P. (2004). Improving the fairness of multiple choice questions: a literature review. Med Teach, 26, 709-712.

Montgomery, D. (2003). Diseño y análisis de experimentos. 2a ed. México, D.F.: Limusa Wiley.

Montoya-Márquez, J., Sánchez-Estudillo, L., & Torres-Hernández, P. (2011). Diseños experimentales ¿qué son y cómo se utilizan en las ciencias acuáticas? Ciencia y Mar, 15(43), 61-70.

Muñiz, J., & Fonseca, E. (2008). Construcción de instrumentos de medida para la evaluación universitaria. Revista de Investigación en Educación (5), 13-25.

Pérez-Nievas, L. C. (2009). Marco teórico de la evaluación diagnóstica. Educación. Navarra: Departamento de educación.

Ramírez, G. A. (2015). Metodología de la investigación científica. Recuperado el 20 de abril de 2016, de www.postgradoune.edu.pe/.../ALBERTORAMIREZMETODOLOGIADEL

Reyes, L. S., Zuñiga, B. A., & Llarena, d. T. (2014). Procesos cognitivos y científicos: Un modelo de evaluación para las ciencias experimentales. México, D. F. Centro Nacional de Evaluación para la Educación Superior, A.C. (CENEVAL).

Salinas, J., Pérez, A., & De Benito, B. (2008). Metodologías Centradas en el alumno para el aprendizaje en red. Madrid, España.: Síntesis.

Sarrias-Ramis, R., Mateu, E., Bailles, E., & Pérez, J. (2010). Longitud (número de preguntas) y resultado de un examen. Educ. Med., 13(3), 187-192.

Silva, R. (2008). www.monografias.com › Educacion. Recuperado el 3 de mayo de 2016, de http://www.monografias.com/trabajos38/citas-bibliograficas/citas-bibliograficas.shtml.

Soler Fernández, R., Méndez Díaz, C., & Rodríguez García, E. (2013). Formación continuada. Cómo redactar preguntas con opciones de respuesta múltiple. Radiología, 55(1), 28-36.

Tamayo y Tamayo, M. (2007). El proceso de la investigación científica. México, D.F.; Limusa.

Tristán López, A., & Molgado Ramos, D. (2007). Tablas de Validez de Contenido (TVC). Recuperado el 24 de abril de 2016, de www.itsescarcega.edu.mx/documentos/desacad/.../TABLAS-1.pdf

Zulantay, A. (2011). Rúbrica para validar instrumentos de evaluación – Educar Chile. Recuperado el 2 de mayo de 2016, de: ww2.educarchile.cl/.../C6AC1R7_orientaciones_Rubrica%20para%20validar%20Instr...

http://www.itsescarcega.edu.mx/documentos/desacad/Curso%20Taller/TABLAS~1.PDF

UNAM. FES, Iztacala. (2009). Plan de Estudios: Biología. Tomo I. p. 6,7, 17 y 18; México.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Diagnóstico del nivel de conocimientos de estudiantes que ingresan a Metodología Científica II de la carrera de Biología de la FES Iztacala, UNAM

Martínez García Martha[1]*, Álvarez Rodríguez Carmen[1], Fregoso Padilla Martha María de Lourdes[2], Molina González María Graciela[2], Trujillo Hernández Antonia[2], Salazar Rojas Víctor Manuel[1]

[1]UNAM, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. División de Investigación y Posgrado. Av. de los Barrios 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Méx. C.P. 54090. México.
[2]UNAM, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Carrera de Biología. Av. de los Barrios 1. Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Méx. C.P. 54090. México.

*Autor para correspondencia: marmartinezgar@hotmail.com

Recibido:

29/mayo/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Diagnóstico, evaluación, aprendizaje

Keywords

Diagnostic test, evaluation, learning

RESUMEN

En la carrera de Biología de la FES Iztacala, se impartió el módulo de Metodología Científica II, de 1994 a 2015, bajo un sistema de enseñanza modular. El cuerpo colegiado del módulo, interesado en conocer la eficiencia del proceso de enseñanza aprendizaje en este sistema, planteó la aplicación de un instrumento estandarizado con el objetivo de evaluar nivel de conocimiento sobre el contenido del programa en 10 bloques temáticos, dirigida a toda la generación de estudiantes a partir del 2013. Participaron 1076 estudiantes durante los años 2013 a 2015. Los datos se analizaron para obtener los promedios de calificación por grupo y generación y se analizó por un método de agrupamiento. Los resultados de la evaluación mostraron que la calificación aprobatoria (60.3%) se alcanzó hasta el 2015. Los participantes se agruparon en 4 perfiles de ingreso al módulo denominados: Teórico+Práctico+, Teórico+Práctico-, Teórico-Práctico+ y Teórico-Práctico-. La información generada permitirá al profesorado establecer las estrategias didácticas a utilizar en las asignaturas equivalentes que se imparten actualmente.

ABSTRACT

The module 'Scientific Methodology II' was part of the BS Biology program at FES Iztacala, UNAM (Iztacala Department of Higher Studies, National Autonomous University of Mexico) from 1994 to 2015. From 2013 on, the Faculty of the module proposed the application of a standardized diagnostic test to assess the contents of the module in 10 subject areas. In the years 2013 to 2015, 1076 students took the test. The obtained data were analyzed to obtain group and class averages, and a grouping algorithm was applied. Results from the test showed that the passing grade (60.3%) was obtained only in 2015, while the participants were grouped in four entry profiles: Theoretical+Practical+, Theoretical+Practical-, Theoretical-Practical+, and Theoretical-Practical-. This information will enable the Faculty to fine tune the didactical approach of the equivalent subjets that are taught at present.

Introducción

En el sistema productivo de México, la investigación científica es parte integral, tanto para aprovechar el conocimiento universal como para producir innovaciones. De ahí que resulta necesario promover un desarrollo científico y tecnológico vinculado a un sistema educativo de calidad. El impulso de la ciencia y la tecnología son aspectos fundamentales para el desarrollo de un país (SEP, 2013); sin embargo, México no ha logrado dar avances importantes en estos rubros, por lo que entre los principales desafíos que deberá enfrentar están: a) consolidar la capacidad científica y tecnológica, b) fortalecer la educación superior y c) difundir el conocimiento científico y tecnológico (FUSDA, 2007).

Para promover con la educación profesional el desarrollo de la ciencia se requiere personal de alto nivel, con vocación para enseñar y que lleve a cabo esta actividad. Durante su formación académica el científico adquiere los conocimientos acerca de su campo, las teorías y los métodos que se usan para generar conocimiento *de novo* (Valdez, 2005). Según Astolfi (1997), hay tres modelos o ideologías predominantes de enseñanza (transmitivo, de condicionamiento y constructivista), que sirven de base a las prácticas de los maestros conscientemente o no, cada uno dispone de una lógica y de una coherencia que habrá de caracterizarlo. El constructivismo sostiene que la ciencia es una construcción y no una simple copia de la realidad y que tiene mucho de invención (Delval, 2013). La evidencia acumulada en el área de enseñanza de las ciencias sugiere que la comprensión de ideas centrales en una disciplina, así como el desarrollo de prácticas científicas demanda la participación activa de los estudiantes en la construcción de su propio conocimiento (National Research Council, 2015).

Dentro del constructivismo, el modelo curricular basado en un sistema modular, se caracteriza fundamentalmente por vincular la investigación, la docencia y la extensión en un solo proceso que es la formación del profesional; garantiza el aprendizaje de los conocimientos científicos y la metodología de la investigación, tiene en cuenta la capacidad de los estudiantes para realizar multiprocesos, destaca la pertinencia universidad - sociedad, desde la óptica de la transformación social. Conceptualmente el currículo no se reduce al plan de estudios, sino que tiene otros componentes de vital importancia como: fundamentos, diagnóstico, perfiles, competencias, contenidos, metodología y evaluación (Thompson et al., 2013). Desde esta perspectiva, la enseñanza de la Biología debe modificarse de manera que los alumnos tengan múltiples oportunidades para observar fenómenos, realizar experimentos, analizar datos, generar modelos, construir argumentos y comunicar sus ideas.

Es importante que desde la licenciatura los alumnos entren en contacto con la ciencia y que además apliquen los principios teóricos de ésta, ya que esto les brinda la oportunidad de iniciarse en una carrera de investigación científica. Por ello en el contexto de los planes y programas de estudio, la carrera de Biología de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala (FES Iztacala), presentó una forma diferente para la enseñanza de la Biología, el Plan Modular, de allí como resultado de un análisis profundo y sistematizado de los planes "Tradicional" y "Modular" se buscó implementar estrategias de aprendizaje más activo, con base en una formación teórico-práctica más sólida y con una fase terminal enfocada a la inserción del profesional de la biología al mercado laboral y productivo, el Plan Modular Unificado (López et al., 1999). El sistema de enseñanza modular está centrado en que el alumno aprenda por iniciativa propia y el profesor se torna en asesor que guía dicho proceso. Para lograr lo anterior, se trabaja por módulos, cuyos objetivos de aprendizaje giran alrededor de un problema concreto, en él se estipulan las actividades que el alumno realizará, en el marco teórico que debe dominar, el tiempo aproximado de duración y los criterios de evaluación.

En este plan de estudios la columna vertebral son los Módulos de Metodología Científica, en el caso particular de los módulos de Metodología Científica I y II los objetivos que se persiguen son que el alumno adquiera los conocimientos necesarios para plantear y resolver un problema de investigación biológica a través de la investigación documental, la ejecución del experimento, el procesamiento de los resultados, su análisis, interpretación y su difusión. Estos módulos se caracterizan por ser formativos, con una estructura para la enseñanza integrativa, con actividades de aprendizaje que permite a los estudiantes alcanzar objetivos educacionales de capacidades, destrezas y actitudes (http://biologia.iztacala.unam.mx/bio_antec.php).

Este plan desde su concepción en 1994 y hasta su última generación 2015, careció de un instrumento de evaluación masificado y sistemático que permitiera conocer el nivel de aprendizaje a lo largo de estos módulos formativos como punto de partida para diseñar o rediseñar estrategias de enseñanza y/o reforzar los conocimientos de los módulos.

La evaluación en el ámbito de la enseñanza-aprendizaje tiene como objetivo reconocer los aprendizajes que el estudiante logra y la enseñanza que imparte el docente. Esto requiere de seguimiento antes, durante y al terminar la actividad educativa, lo anterior permite conocer, medir y tomar decisiones, así como inducir la reflexión del profesor sobre su propuesta didáctica y la posibilidad de mejorar los procesos de enseñanza (Frola, 2008).

Una de las estrategias didácticas para evaluar los procesos de construcción del conocimiento es a través del desarrollo de proyectos (Bautista et al., 2013), lo cual permite integrar distintos contenidos científicos, entre los que se encuentran: organización del proyecto, planteamiento de hipótesis, análisis de información, marco teórico, experimentación, reporte final del trabajo y colaboración con el equipo de trabajo.

Así, el modelo educativo de enseñanza para Metodología Científica se estableció en un contexto modular, sin embargo, quedó sin abordarse de forma sistemática el campo disciplinar de la evaluación, el cual actualmente, se posiciona en un papel central dentro de las reformas educativas internacionales (Reyes et al., 2014).

Especialistas del área educativa señalan que las universidades mexicanas solían utilizar pruebas de logro académico informales, sin someterse en su mayoría a pruebas estadísticas de rutina (Backhoff y Tirado, 1993). En este módulo la evaluación diagnóstica se llevaba a cabo como un esfuerzo individual por algunos profesores, sin ninguna sistematización. En los últimos años, el profesorado del módulo viene desarrollando trabajo de investigación educativa encaminada a establecer indicadores para la evaluación del proceso de enseñanza.

La academia de profesores que imparten Metodología Científica II, aplicó una herramienta diagnóstica a los estudiantes que ingresan al módulo, en el segundo semestre de la Carrera de Biología con el propósito de evaluar el nivel de conocimientos sobre investigación científica experimental e identificar los perfiles de ingreso de los estudiantes, bajo el sistema de enseñanza modular.

Metodología

Participantes

La muestra fue de 1076 estudiantes distribuidos en 13 grupos por año, durante 2013, 2014 y 2015, que ingresaron al segundo semestre, donde se ubica el Módulo de Metodología Científica II (MMCII) dentro del plan Modular Unificado de la Carrera de Biología de la FES Iztacala-UNAM (Tabla 1).

Tabla 1. Muestra poblacional de estudiantes del MMCII de la Carrera Biología de tres años (N= 1076).

Grupo	2013	2014	2015
2201	31	35	36
2202	27	33	37
2203	32	31	36
2204	23	37	40
2205	32	37	38
2206	31	32	34
2207	0	34	33
2251	19	22	28
2252	19	20	29
2253	29	27	32
2254	28	23	27
2255	23	31	27
2256	0	23	0
Total	**294**	**385**	**397**

Instrumento diagnóstico

El instrumento consistió en un cuestionario de 37 ítems de opción múltiple con cuatro opciones y una sola respuesta correcta, clasificados en 10 bloques temáticos (Tabla 2). El instrumento fue previamente validado mediante una revisión técnica de acuerdo a los criterios establecidos por el Departamento de Evaluación de la FES Iztacala y de Aguilar y García (2011) y una prueba piloto (datos no mostrados).

Tabla 2. Bloques temáticos abordados en el instrumento diagnóstico.

BLOQUE	TEMA
1	Método Científico
2	Protocolo
3	Problema Biológico
4	Objetivos
5	Diseño Experimental
6	Equipo de Laboratorio
7	Conversiones
8	Disoluciones
9	Informe de Investigación
10	Referencias Bibliográficas

Aplicación

El instrumento de diagnóstico se aplicó al inició de cada semestre par, durante tres años consecutivos de 2013 a 2015 por un profesor diferente al responsable académico de cada grupo, durante las últimas 2 h de su clase. Se explicó a los alumnos cuál era el objetivo y la utilidad de los datos que se obtuvieran del instrumento aplicado. Los profesores encargados de esta actividad recibieron una guía de instrucciones para la aplicación del cuestionario, que incluía recomendaciones de la lectura del cuadernillo de preguntas y la forma de llenado de la hoja de respuestas. A cada estudiante se le proporcionó lápiz, goma, cuadernillo de preguntas y una hoja de respuestas.

Colección y análisis de datos

Una vez resuelto el cuestionario, los datos se vaciaron en un formato y hoja de calibración en Excel, diseñado por los autores, organizada por *ítems* y por bloques. Con los resultados de cada bloque se llenó una base de datos para obtener el resultado o calificación final. Se estimó el desempeño de las tres generaciones calculando los promedios de calificación del cuestionario por generación.

Se realizó un análisis numérico de los grupos del MMCII de la carrera de Biología mediante un análisis de conglomerados (Sneath y Sokal, 1973) con distancia euclidiana y ligamiento promedio como medida de distancia y método de agrupamiento mediante el software JMP SAS Versión 12.2.0, 2015. El análisis numérico empleo las medias de los resultados obtenidos en los 10 bloques de contenidos temáticos por grupo. La información se arregló en una matriz de 36 x 10, donde las filas correspondieron a los grupos y las columnas a los bloques de contenidos temáticos.

Los resultados fueron comunicados a la planta docente de los módulos de Metodología Científica I y II vía impresa, quien, a su vez, los dio a conocer a los estudiantes participantes de forma individual y grupal.

Resultados y discusión

La enseñanza modular representa un reto para la evaluación, debido a la complejidad de los saberes que esto supone, en este sentido los esfuerzos se llevana cabo vía institucional al ingreso y al concluir la carrera de Biología en la FES Iztacala. Sin embargo, es también relevante conocer el nivel de aprovechamiento de los estudiantes en el transcurso de la carrera.

Al realizar la evaluación de los grupos que ingresan a MMCII, se observa que, durante los años 2013 y 2014, el promedio general del instrumento aplicado, estuvo por debajo de la calificación mínima aprobatoria sobre 100. En tanto que para el 2015 alcanzo la calificación de 60.30% (Figura 1).

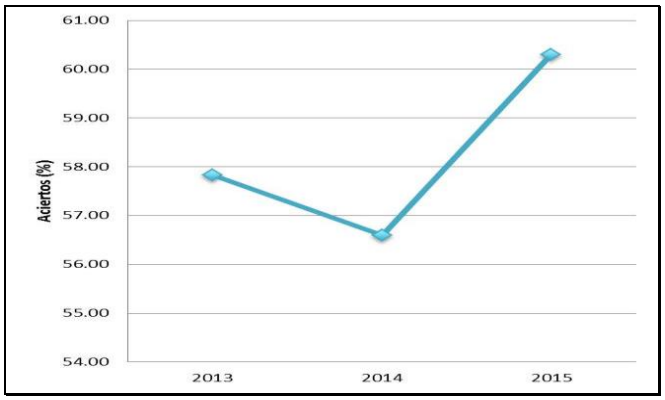


Figura 1. Desempeño de tres generaciones consecutivas de estudiantes que ingresaron al MMCII de la Carrera de Biología, FES-Iztacala UNAM.

El instrumento alcanzó la categoría de aciertos entre 56.5 al 60% en el periodo evaluado, lo que ubica a los estudiantes en un nivel bajo de conocimientos, aunque para un instrumento diagnóstico se considera aceptable bajo los criterios de Dirección General del Departamento de Evaluación de la UNAM (Aguilar y García, 2011). Es necesario considerar, que los participantes en la prueba apenas han cursado un semestre de educación superior en la Universidad y superan apenas los bajos niveles alcanzados al egreso del bachillerato, en el área de las ciencias naturales (22-23%) y matemáticas en cálculo (38%) (Backhoff y Tirado, 1993). Este pobre desempeño se presenta de forma reiterada en los años de evaluación sistemática en el país (Backhoffy Tirado, 1993; INEE Planea Media Superior, 2015). Por lo cual, una parte de la población estudiantil al inicio del segundo semestre, mantiene algunas de las deficiencias en los conocimientos que se debieron aprender en el bachillerato y que son fundamentales para la carrera universitaria.

El resultado de la aplicación en el 2014 representó el menor porcentaje de aciertos, esto pudo deberse a diferentes factores en los que se incluyen: un incremento en la matrícula del 10% (datos proporcionados por la carrera de Biología, FES Iztacala) paso de 11 a 13 grupos por generación (Tabla 1), lo que redujo la disponibilidad del espacio, material, además de la atención del profesor a cada estudiante, haciendo

menos eficiente el proceso de enseñanza-aprendizaje en particular en un módulo teórico-práctico, lo cual concuerda con lo señalado por Izar et al. (2011). A partir del 2014, los profesores del módulo de Metodología Científica fueron informados del rendimiento de su grupo, lo cual llevó posiblemente a la reflexión sobre la estrategia pedagógica empleada, además, aunque se mantiene la matricula aumentada, se redujo a 12 grupos, lo que conlleva a tener mayor disponibilidad de espacio, todos estos factores consideramos influyeron positivamente, lo cual se vio reflejado para el 2015, al obtenerse el porcentaje de aciertos más alto (Figura 1).

El análisis detallado de los resultados del cuestionario aplicado, donde se abordaron 10 bloques temáticos (Tabla 2), muestra que para el 2013, las áreas más fortalecidas fueron los bloques sobre Método Científico, Objetivos, Protocolo, Conversiones, Disoluciones e Informe de Investigación. Para los años 2014 y 2015, las áreas fortalecidas fueron: Problema Biológico, Equipo, Diseño Experimental y Referencias Bibliográficas (Figura 2). A raíz de que se dieron a conocer los resultados de la aplicación del 2013, probablemente la planta docente, en primera instancia, se enfocó en fortalecer las áreas con menor nivel de manejo del conocimiento, no obstante, esto modificó el desempeño de los estudiantes en los años subsecuentes, ya que en los bloques donde al inicio mostraron los niveles más altos, no se lograron mantener en el nivel alcanzado previamente.

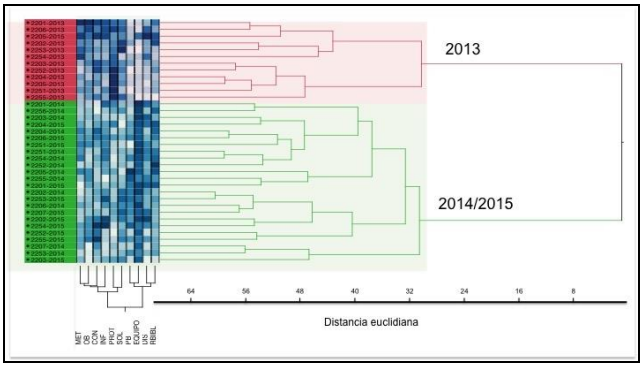


Figura 2. Dendrograma de los contenidos evaluados y resultados observados por año en 13 grupos del MMCII de la Carrera de Biología FES Iztacala, UNAM.

Construido con los promedios obtenidos en los 10 bloques temáticos por grupo y distancias de similitud. La intensidad de menor a mayor del color azul en los recuadros de los bloques, indica el valor porcentual obtenido de menos a más respectivamente. El conglomerado rojo integra los resultados alcanzados en 2013; mientras que el conglomerado verde representa los resultados observados en los años 2014 y 2015. Método (MET), Protocolo (PROT), problema biológico (PB), Objetivos (OB), Diseño experimental (DIS), EQUIPO DE LABORATORIO (EQUIPO), Conversiones (CON), Disoluciones (SOL), Informe de Investigación (INF), Referencias Bibliográficas (RBIBLI).

En los tres años de la aplicación del instrumento diagnóstico, se detectaron cuatro perfiles de ingreso con base en dominio de los conocimientos mostrados, los cuales se denominaron: Teórico+Práctico+ (T+P+), a estudiantes con un nivel aceptable de conocimientos teóricos y prácticos; Teórico+Práctico-(T+P-), estudiantes con aceptable nivel de conocimientos teóricos y con un menor conocimiento del equipo de laboratorio; Teórico-Práctico+ (T-P+), estudiantes que presentaron mayor conocimiento del equipo de laboratorio y Teórico-Práctico- (T-P-), aquellos que presentan deficiencias tanto en el conocimientos teóricos y prácticos.

Los perfiles de ingreso para el 2013, fueron T+P+ y T+P- los cuales presentaron puntajes débiles en común en Problema Biológico y Equipo; el segundo perfil se distinguió porque presentó mayor debilidad en los bloques temáticos de Objetivos y Diseño Experimental. En el 2014 y 2015, la mayor parte de la población quedo incorporada en el perfil T-P+ destacado por un aumento en el puntaje de los bloques Equipo y Problema Biológico que en relación al del 2013, en donde se obtuvieron valores bajos. A menor escala se observa una tendencia a homogenizar las fortalezas en los diferentes bloques, se reducen las diferencias entre los grupos de mayor y menor desempeño en el bloque de Diseño Experimental, principalmente.

El 12% de los grupos de 2014-2015 se agruparon en un perfil atípico T-P- que solo mejora ligeramente en el bloque de Equipo y disminuyó en todos los demás, inclusive aún por debajo de los perfiles de menor desempeño del año 2013. Son tres grupos los que conforman este perfil: en los cuales se encuentra uno de los de nueva aparición, el cual tenía el horario mixto en diferentes salones; el segundo donde se integró a la plantilla a una profesora de recién ingreso y en el tercero hubo cambio el equipo de profesores, estos factores pudieron influir negativamente en el rendimiento.

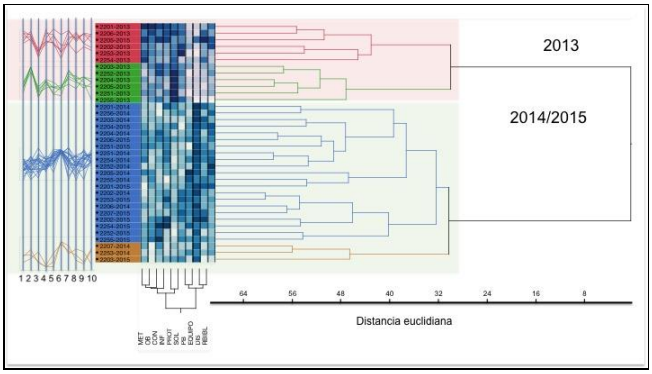


Figura 3. Dendrograma de los contenidos evaluados y perfil de comportamiento de los resultados observados por año en 13 grupos del MMCII de la carrera de Biología FESI UNAM.

Construido con los promedios obtenidos en los 10 bloques temáticos por grupo y distancias de similitud. La intensidad de menor a mayor del color azul en los recuadros de los bloques, indica el valor porcentual obtenido de menos a más respectivamente. El conglomerado rojo integra los resultados obtenidos en el año 2013. Mientras que el conglomerado verde representa un perfil de comportamiento de resultados similares observados en los años 2014 y 2015. 1= MET, 2=PROT, 3=PB, 4=OB, 5=DIS, 6=EQUIPO, 7=CON, 8=SOL, 9=INF, 10= RBIBLI.

Este estudio brinda información oportuna, válida y confiable sobre el nivel de conocimiento que muestran los estudiantes, se discuten algunos de los factores que pueden influir en el proceso de evaluación en el MMCII, cumple así uno de los objetivos de la evaluación educativa (Ávila, 2005).

La evaluación al interior del módulo es fundamental en una perspectiva de búsqueda de la mejora, tanto en lo que se refiere a las técnicas pedagógicas llevadas a cabo en las aulas como en cuanto a los procesos administrativos y de gestión (INEE, 2004). En este sentido se deben distinguir dos necesidades básicas a las que debe responder la evaluación (Pineda, 2000): la primera, la evaluación como comprensión del proceso de aprendizaje en el grupo, en la que el propósito principal es promover la reflexión y participación en el análisis y la segunda, la acreditación, que se relaciona con el requerimiento institucional de certificar si se obtienen los conocimientos que se marcan en los objetivos.

Conclusiones

La evaluación diagnóstica a los estudiantes que ingresan al MMCII, del segundo semestre de la carrera de Biología, a lo largo de tres años, permitió detectar cuatro tipos de perfil de ingreso, establecidos con base en el dominio de los conocimientos teóricos y su aplicación en temas relacionados con la investigación biológica experimental.

La comunicación de los resultados motivó la reflexión colegiada sobre la eficiencia del quehacer docente y el establecimiento de indicadores de actuación del profesorado, permitió detectar las áreas de oportunidad y mejora a través del reforzamiento de las temáticas endebles, realizar las modificaciones pertinentes a fin de obtener mejores resultados en evaluaciones futuras. El dar a conocer los resultados a los estudiantes puede favorecer un proceso metacognitivo que le permita seleccionar una estrategia personal para mejorar su desempeño académico.

Agradecimientos

Al Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza PAPIME 205215, UNAM.

A los profesores del módulo de Metodología Científica II, en especial a la Memoria del Profesor José Martínez Aguilar.

Al profesor Eduardo López-Urrutia por su valiosa aportación a este trabajo.

Al P. de Ing. Electrónica Salvador Gutiérrez Herrera, UAM Unidad Azcapotzalco.

Referencias

Aguilar G. D., García P. I. A. M. (2011). Metodología de análisis del examen de diagnóstico académico (EDA). Recuperado el 25 de abril de 2013 de: /planeacion/sites/www.cch.unam.mx.planeacion/files/programas/EDA/metodologia_2011_final.pdf

Ávila Díaz, Antonio. (2005). Sistema Integral de Evaluación de Procesos y Proyectos Educativos. Subsecretaría de Servicios Educativos para el D.F.

Astolfi J. P. (1997). Tres modelos de enseñanza en aprender en la escuela. Ed. Dolmen, p. 127-135.

Backhoff E., Tirado F. (1993). Habilidades y conocimientos básicos del estudiante universitario: hacia los estándares nacionales. Revista de la Educación Superior, México: ANUIES, XXII. 88: 1-14.

Bautista A. S. D., Cervantes G. S. P., Guerrero H. J., Velázquez L. K. J. (2013). Técnicas para la evaluación y la planeación en la calidad educativa. Ed. UNAM-PAPIME/ FES Acatlán, p. 5-17

Delval J. (2013). El aprendizaje y la enseñanza de las ciencias experimentales y sociales. Siglo XXI.

Frola P. (2008). Competencias docentes para la evaluación. Diseño de reactivos para evaluar el aprendizaje. Ed. Trillas.

FUSDA (2007). Educación, Ciencia y Tecnología para el desarrollo Nacional. Recuperado el 28 de marzo 2016, de: http://www.fusda.org/Revista10-6EDUCACION.pdf.

Instituto Nacional para la Evaluación de la Educación (INEE) (2004). Documentos Institucionales: "Plan Maestro de Desarrollo 2004 - 2012". México.

Instituto Nacional para la Evaluación de la Educación (INEE) (2015). Planea Media Superior. Recuperado el 6 de noviembre de 2015 de: http://planea.sep.gob.mx/ms/informes_de_resultados/

Izar J. M., Ynzunza C. B., López H. (2011). Factores que afectan el desempeño académico de los estudiantes de nivel superior en Rioverde, San Luis Potosí, México. *CPU-e, Revista de Investigación Educativa, 12*. Recuperado el 25 de abril de 2016 de http://www.uv.mx/cpue/num12/opinion/Izar-desempeño académico.html

López T. A., Salcedo, A.M., Arriaga F. A., García S. N., Vargas M. R., Urbieta U. B., Mandujano P. M. (1999). La Licenciatura de Biología en la ENEP- Iztacala de la UNAM. Revista de la Educación Superior XXVIII (109): 41-65

National Research Council (2015). What research says about effective instruction in undergraduate science and engineering? Washington, DC: The National Academies Press.

Pineda M. A. (2000). Evaluación del aprendizaje. Ed. Trillas.

Reyes L. S. P., Zúñiga B. A., Llerena de T.R. (2014). Procesos cognitivos y científicos: Un modelo de evaluación para las ciencias experimentales. México. CENEVAL. p. 7

Secretaría de Educación Pública (SEP). (2013). Programa Sectorial de Educación 2013-2018. México.

Sneath P. H. A., Sokal R. R. (1973). Numerical taxonomy. W. H. Freeman and Company, San Francisco.

Thompson K.V., Chmielewski J., Gaines M. S., Hrycyna C.A., La Course W. R. (2013). Competency-Based Reforms of the Undergraduate Biology Curriculum: Integrating the Physical and Biological Sciences. CBE—Life Sciences Education 12:162-169

Valdéz R. P. (2005). La enseñanza de la ciencia en México. Ingenierías VIII (26): 3-5

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estrategia didáctica en la enseñanza de la nomenclatura química inorgánica

Meléndez Balbuena Lidia*, Muñoz Ávila Susana, López Olivares Guadalupe

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Química Inorgánica. Edificio 105 Av. San Claudio y 18 Sur Col. Sn Manuel, Puebla, Pue. C.P. 7200. México.

*Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com

Recibido:

31/mayo/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Aprendizaje, nomenclatura, algoritmos

Keywords

Learning, nomenclature, algorithms

RESUMEN

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la implementación del uso de esquemas de algoritmos y tarjetas en el proceso de enseñanza-aprendizaje de la nomenclatura en química inorgánica. Se destaca la utilidad del uso de esquemas de algoritmos y tarjetas como medios visuales activos que ayudan a superar la complejidad del aprendizaje de la nomenclatura química con la enseñanza tradicional. La estrategia fue aplicada a veinte estudiantes del primer cuatrimestre de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

ABSTRACT

The goal of this project is to provide results of the implementation of algorithm diagrams (AD) and files in the teaching-learning process of nomenclature in inorganic chemistry, and provide visual active methods to help in the traditional teaching. This study was applied to twenty students of first grade in Faculty of Chemistry Sciences, BUAP.

Introducción

La Química es una de las asignaturas escolares que presentan serios problemas en su comprensión y enseñanza tanto en el nivel medio superior como en los niveles iniciales de una licenciatura, según diversas investigaciones realizadas en distintos contextos, edades, y niveles educativos (Chamizo, 1996; Driver, 1989). Estas investigaciones muestran que la dificultad principal que tienen los estudiantes en la comprensión de los conceptos químicos está relacionada con la necesidad de contar con un pensamiento abstracto que les permita representar un modelo de interpretación de los conceptos abordados en la asignatura de química. El rico lenguaje de la química ha transcendido al mundo cotidiano: los términos aforar, destilar, disolver o reaccionar forman parte de nuestro lenguaje coloquial. Y así vemos que en el siglo XXI, el problema de la nomenclatura química (conjunto de reglas utilizadas para asignar nombres a las sustancias químicas) afecta seriamente a los estudiantes de los diferentes niveles escolares. El dominio de la nomenclatura química inorgánica básica es difícil de lograr, y aunque el tema se aborda en los cursos de química de diversos niveles de escolaridad, los resultados son poco alentadores. Su complejidad exige un alto nivel de abstracción, que pocos alumnos alcanzan en los primeros cursos de licenciatura, mucho menos lo logran en el bachillerato y sólo algunos en la secundaria. Según los científicos, ignorar el uso de la nomenclatura química sería abandonar voluntariamente una herramienta de mucho valor en la concepción y exposición de las relaciones químicas. Es por ello que una de las responsabilidades de la comisión de símbolos, terminologías y unidades perteneciente a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (conocida por sus siglas en inglés como IUPAC) es asegurar la claridad, la precisión y el acuerdo amplio en el uso de los símbolos por todos los químicos y editores de revistas científicas. En este trabajo se propone el uso de Esquemas de Algoritmos como medios visuales activos que ayudan a superar la desventaja de la enseñanza tradicional (Orlik, 1991), funcionan típicamente sobre la motivación extrínseca de los alumnos, apoyados con tarjetas que contienen las reglas de nomenclatura y características que identifican a los compuestos.

Metodología

En este trabajo se aplicó el uso de los esquemas de algoritmos y tarjetas en el proceso enseñanza-aprendizaje de la nomenclatura química inorgánica. La estrategia didáctica fue aplicada a veinte estudiantes del primer cuatrimestre de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP. Se dio inicio con la exploración de los conocimientos previos de los estudiantes, relacionados con la nomenclatura química inorgánica, a través de la aplicación de un cuestionario que consta de tres módulos. El módulo 1 consiste en identificar grupos funcionales a través de la fórmula del compuesto, en el módulo 2 se pide nombrar los compuestos y en el módulo 3 escribir la fórmula a partir del nombre del compuesto. Para la evaluación final fue aplicado el mismo cuestionario con la finalidad de determinar si el estudiante presento avances favorables en escribir y nombrar correctamente los compuestos inorgánicos haciendo uso de los algoritmos propuestos.

Descripción de la estrategia

1. Se proporcionó información, a través de un documento (Ciriano, 2007), de las características de los diversos compuestos inorgánicos a nombrar, como son: su composición, es decir, el número y tipos de átomos que los constituyen, los diversos grupos funcionales que los caracterizan, así como las reglas de nomenclatura establecidas por la IUPAC para nombrarlos y escribir su fórmula química.
Los alumnos trabajaron el documento en equipos de cuatro personas, llevaron a cabo su análisis, con la finalidad de obtener la información necesaria para construir los esquemas de algoritmos y tarjetas.
2. Se construyeron tres esquemas de algoritmos, con los cuales es posible identificar si los compuestos son binarios, ternarios o poliatómicos, y a qué grupo funcional corresponden cada uno de los compuestos en cuestión (figuras 1, 2 y 3).

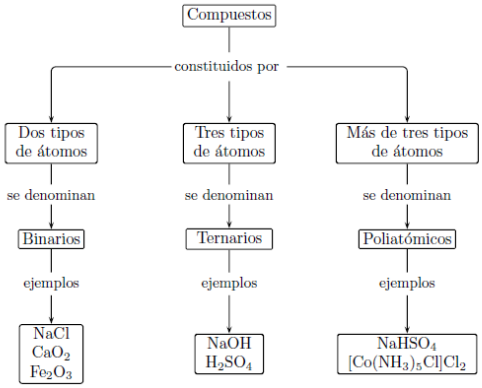


Figura.1. Algoritmo de identificación de los compuestos binarios ternarios y poliatómicos.

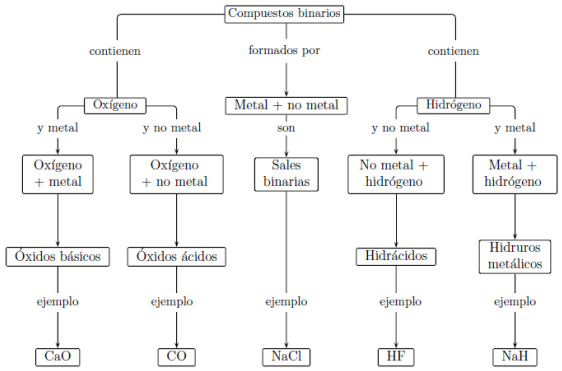


Figura 2. Algoritmo de identificación de los compuestos binarios.

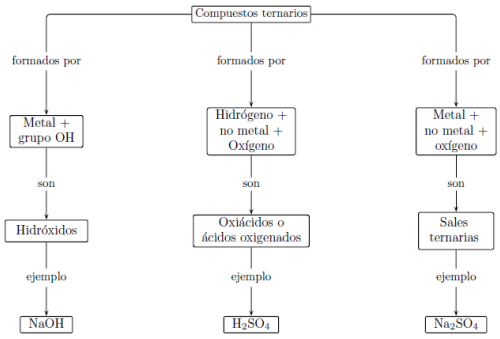


Figura 3. Algoritmo de identificación de los compuestos ternarios y poliatómicos.

3. Haciendo uso de las reglas de nomenclatura establecidas por la IUPAC, los estudiantes identificaron las propiedades estructurales de cada tipo de compuesto y elaboraron tarjetas, que contienen sus características de composición y estructurales, así como las reglas para nombrarlos y escribir sus fórmulas correctamente.

4. Los Esquemas de algoritmos y las tarjetas fueron utilizados para resolver una serie de ejercicios relacionados con el nombre y la fórmula de los compuestos. Esta actividad nos permite evaluar la eficacia del uso de los esquemas de algoritmos y las tarjetas, y al mismo tiempo el avance de cada uno de los estudiantes.

6. Finalmente, se aplicó el mismo examen que fue utilizado como diagnóstico de los conocimientos previos, en este caso sin que utilicen los esquemas de algoritmos ni las tarjetas, con la finalidad de evaluar su avance en el conocimiento, comprensión y aplicación de las reglas de nomenclatura.

Examen diagnóstico

Módulo 1. Los compuestos químicos se encuentran clasificados en grupos funcionales, con base en el tipo de elementos que los constituyen. Relaciona las siguientes columnas:

a. $CsHSO_4$ ( ) Hidróxido
b. H_2S ( ) Sal ternaria oxigenada
c. $SnCl_2$ ( ) Óxido básico
d. CO_2 ( ) Sal ácida
e. AlH_3 ( ) Oxácido
f. H_3PO_4 ( ) Hidrúro metálico
g. MgO ( ) Sal binária
h. $Pt(OH)_4$ ( ) Óxido ácido
i. K_2CrO_4 ( ) Hidrácido

Módulo 2. Escribe el nombre de las siguientes fórmulas químicas.

a. $CsHSO_3$
b. H_2S
c. $SnCl_2$
d. SeO_2
e. CaH_2
f. HClO
g. CrO_2
h. $Zr(OH)_3$
i. K_2CrO_4
g. KHS
h. $Al(H_2PO_4)_3$

Módulo 3. Escribe la fórmula química de las siguientes sustancias.

a. Hidróxido cuproso
b. Ácido selenhídrico
c. Carbonato de calcio
d. Anhídrido carbónico
e. Fosfato ácido de potasio
f. Ácido bromoso
g. Cromato de potasio
h. Fluoruro de cobalto(II)
i. Cloruro de cobalto(III) hexahidratado
j. Sulfato ácido de hierro(III)

NOMENCLATURA DE OXIDOS BASICOS. (metal + oxígeno)
Para dar nombre a estos compuestos, se escribe el término OXIDO, la preposición DE, y a continuación el nombre del METAL seguido de su número de oxidación en romano y entre paréntesis.
CuO óxido de cobre(II)
Cu_2O óxido de cobre(I)

Ejemplo del tipo de ejercicios que los estudiantes resuelven, se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Ejercicio propuesto
Escribir la fórmula de los compuestos formados al combinar los iones por intersección de filas y columnas.

	OH^{1-}	I^{1-}	H^{1-}	SO_4^{2-}	IO^{1-}	O^{2-}
Cu^{2+}	1	8	15	22	29	36
Ag^{1+}	2	9	16	23	30	37
Ni^{3+}	3	10	17	24	31	38
Pb^{4+}	4	11	18	25	32	39
Fe^{2+}	5	12	19	26	33	40
Fe^{3+}	6	13	20	27	34	41
Zn^{2+}	7	14	21	28	35	42

Resultados y discusión

Los resultados del análisis del examen diagnóstico se presentan a continuación, se resaltan los principales logros y dificultades encontrados después de analizar las respuestas al cuestionario diagnóstico aplicado.

Logros

- Identifican al elemento por su símbolo.
- Identifican si el elemento es metal o no metal.
- Muestran menos problemas para nombrar los compuestos binarios.
- Conocen algunas reglas de la nomenclatura química inorgánica.
- Toman en cuenta la electronegatividad de los elementos.

Dificultades

- Muestran dificultad en la determinación de los números de oxidación.
- Tienen problemas en la identificación de los grupos funcionales.
- Muestran mayor dificultad para escribir la fórmula química que para nombrar un compuesto.
- Confunden los ácidos ternarios con los binarios.
- Tienen dificultades en aplicar exactamente las reglas de nomenclatura

El análisis de los resultados obtenidos del examen diagnóstico revela que los alumnos carecen de los conocimientos básicos necesarios para el aprendizaje del tema de la nomenclatura química inorgánica, muestran dificultad en la identificación de los grupos funcionales que caracterizan a los diferentes compuestos químicos y en consecuencia aplican incorrectamente las reglas de nomenclatura, así como también presentan dificultades en la determinación de los números de oxidación de los elementos que constituyen la fórmula química, dando como resultado nombres incorrectos y fórmulas mal escritas.

Estos resultados revelan que muchos de los métodos tradicionales de enseñanza utilizados en instituciones universitarias no cubren las necesidades educativas de los estudiantes, dado que los alumnos presentan dificultades en la comprensión y aplicación de conceptos, en descubrir su pertinencia y en transferir conocimientos.

Aplicación de la estrategia

Los esquemas de algoritmos diseñados y las tarjetas, fueron aplicados a una serie de ejercicios en los cuales el estudiante primero construyó su fórmula correcta, identificó con ayuda de los algoritmos si el compuesto es binario o ternario y a qué grupo funcional corresponde y finalmente, con ayuda de las tarjetas, proporcionó el nombre correcto del compuesto. Para aprovechar bien este tipo de esquemas, cada estudiante debe tener copia de los esquemas de algoritmos, con los que trabaja constantemente hasta que aprende bien el procedimiento. En este proceso el alumno, a través del uso de los algoritmos y tarjetas, logró familiarizarse con los grupos funcionales y las reglas de nomenclatura química inorgánica.

Por último, se aplicó el mismo cuestionario utilizado en el diagnóstico de conocimientos previos, el cual fue contestado sin el uso de los esquemas de algoritmos ni las tarjetas. Las tablas 2, 3 y 4 muestran el número de alumnos que lograron respuestas correctas en la aplicación del examen diagnóstico antes y después de ser aplicada la estrategia.

Tabla 2. Resultados comparativos del Módulo 1, antes y después de la implementación de la estrategia.

Identificación del grupo funcional del compuesto formulado	No. Alumnos con respuesta correcta antes de la implementación de la estrategia.	No. Alumnos con respuesta correcta después de la implementación de la estrategia.
$CsHSO_4$	-	15
H_2S	3	19
$SnCl_2$	20	20
CO_2	10	20
AlH_3	-	19
H_3PO_4	4	20
MgO	2	20
$Pt(OH)_4$	10	20
K_2CrO_4	-	18

Tabla 3. Resultados comparativos del Módulo 2, antes y después de la implementación de la estrategia.

Nombrar el compuesto	No. Alumnos con respuesta correcta antes de la implementación de la estrategia.	No. Alumnos con respuesta correcta después de la implementación de la estrategia.
$CsHSO_3$	-	15
H_2S	4	18
$SnCl_2$	16	20
SeO_2	11	20
CaH_2	-	19
HClO	4	20
CrO_2	2	20
$Zr(OH)_3$	10	20
K_2CrO_4	-	18
KHS	-	18
$Al(H_2PO_4)_3$	-	19

Tabla 4. Resultados comparativos del Módulo 3, antes y después de la implementación de la estrategia.

Escribir la fórmula química de las siguientes sustancias.	No. Alumnos con respuesta correcta antes de la implementación de la estrategia.	No. Alumnos con respuesta correcta después de la implementación de la estrategia.
Hidróxido cuproso	3	16
Ácido selenhídrico	2	16
Carbonato de cálcio	7	20
Anhídrido carbónico	-	20
Fosfato ácido de potasio	-	18
Ácido bromoso	-	19
Cromato de potasio	-	18
Fluoruro de cobalto(II)	4	19
Cloruro de cobalto(III) hexahidratado	5	18
Sulfato ácido de hierro(III)	-	17

Al comparar los resultados del examen diagnóstico aplicado antes y después de la estrategia, se observa que los resultados obtenidos son notablemente mejores después de aplicar la estrategia, pues en este caso los alumnos logran identificar si el compuesto es binario, ternario o poliatómico, así como identificar con mayor acierto a qué grupo funcional corresponden, facilitando de esta manera la elección de las reglas de nomenclatura a aplicar y consecuentemente nombrar y escribir correctamente los compuestos químicos.

Conclusiones

La práctica de la utilización de esquemas de algoritmos apoyados con las tarjetas en las clases de química muestra que este método ayuda a los estudiantes a adquirir habilidades en la identificación del grupo funcional de cada uno de los compuestos químicos. Para aprovechar bien este tipo de esquemas, cada estudiante debe tener copia del esquema de algoritmo, con el cual trabaja constantemente hasta que aprende bien el procedimiento. Otra tarea importante para los estudiantes es que deben elaborar sus propios esquemas de algoritmos. Esta tarea les ayuda a comprender mejor cómo lograr la solución y muestra al profesor cómo es su progreso. Además, los estudiantes pueden elaborar sus propios esquemas de algoritmos de buena calidad y después el profesor puede discutir en grupo este trabajo, que sirve muy bien para el desarrollo de sus habilidades. El uso de tarjetas fue de gran utilidad debido a que los estudiantes, después de identificar al compuesto, recurren a consultar la información contenida en la tarjeta para dar su nombre correcto como lo establecen las reglas de nomenclatura.

Referencias

Chamizo, J. A. (1996). *Enseñar lo esencial acerca de lo más pequeño*, *Educación Química*, 7(1), pp. 7-12.

Chang, R. (1992). *Química.*, 4ª ed., McGraw-Hill, México, p. 254-255.

Ciriano, M, y Roman, P. (2007). *Nomenclatura química inorgánica. Recomendaciones de la IUPAC de 2005.* Prensa Universitaria de Zaragoza. 2007.

Driver, R, Guesne, E. y Tiberghien, A. (1989). Ideas científicas en la infancia y en la adolescencia, MEC, Morata, Madrid, pp. 19-30 y 225-258.

Flores, F. y Gallegos, C. L. (1994). Preconceptions and relations used by children in the construction of food chains*, Journal of Research in Science Teaching*, 31(3), pp. 259-272.

Bodroga, E. y Leong. D. (2004). *Herramientas de la mente, el aprendizaje en la infancia desde la perspectiva de Vygotsky*. Pearson Prentice Hall, México, pp. 2-14.

Llórenis, M. J. (1991). (Comenzando a aprender química. Ideas para el diseño curricular, *Aprendizaje Visor*, España.

Orlik, Y. (1996). *Using schemes-algorithms for solving chemical problems*. 14th Biennial Conference on Chemical Educatión, Clemson, p.51.

Orlik, Y. (2002). QUÍMICA. *Métodos Activos de Enseñanza Aprendizaje*. Grupo Editorial Iberoamérica, México. pp. 224-227.

Pozo, J. I., Gómez Crespo, M.A., Limón, M., Sanz Serrano, A. (1991). *Procesos cognitivos en la comprensión de las ciencias: las ideas de los adolescentes sobre la química,* CIDE., Madrid.

Whitten, K. W; Davis, R. E. y Peck, M. L. (1998). *Química General*. 5ª ed. Ed. Mc Granw Hill. España.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Desarrollo de competencias mediante la experimentación en asignaturas de química

González Cortés María del Carmen*, Portilla Pineda Margarita, Ramírez Angulo Javier

Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Unidad Azcapotzalco, Universidad Autónoma Metropolitana
Av. San Pablo No. 180, Colonia Reynosa, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: mcgc@correo.azc.uam.mx

Recibido:

4/junio/2016

Aceptado:

9/agosto/2016

Palabras clave

Aprendizaje significativo, competencias, desarrollo integral

Keywords

Significant learning, skills, integral development

RESUMEN

Los actores del proceso educativo, actualmente, para generar nuevos conocimientos científicos deben de modificar los marcos de referencia y actuación, por lo que es necesario la implementación de metodologías, mediante las cuales se promueva la búsqueda del conocimiento de un estudiante dentro de un marco de referencia bien definido, donde es conveniente que los estudiantes desarrollen actividades centradas en sus habilidades para así poder consolidar sus aprendizajes. Aquí se presenta una metodología de trabajo que consiste en la realización de experimentos sencillos basándose en la consideración de que el conocimiento divertido es más fácil de asimilar y permitiendo que el alumno desarrolle competencias generales logrando un aprendizaje significativo. Esta propuesta se aplicó en el segundo curso de química de las carreras de ingeniería en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, y ha permitido tanto el aprendizaje significativo de los temas del curso, así como el desarrollo integral del alumno.

ABSTRACT

The actors of the educational process, at present, to generate new scientific knowledge must modify the frameworks and action, so that the implementation of methodologies is necessary, by which the pursuit of knowledge a student is promoted within a framework of well defined reference, which is convenient for students to develop activities focused on their skills in order to consolidate their learning. Conducting simple experiments based on the consideration that the funny knowledge is easier to assimilate, and allowing the student to develop general skills in turn achieving meaningful learning: a working methodology here presented. This proposal was implemented in the second year of chemical engineering careers in the Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, and allowed both meaningful learning of the course topics and the development of the student.

Introducción

Hoy por hoy, los actores del proceso educativo, tanto docentes como alumnos, y debido a la rapidez con la que se generan nuevos conocimientos científicos se deben de modificar los marcos de referencia y actuación. Esta necesidad ha generado acciones que han derivado en la implementación de metodologías, mediante la cual se promueva la búsqueda del conocimiento de un estudiante dentro de un marco de referencia bien definido, donde es conveniente que los estudiantes desarrollen actividades centradas en sus habilidades para así poder consolidar sus aprendizajes y que además éstos les sean significativos.

Hay que recordar, que la reforma educativa mundial se empieza a gestar desde los 70's y toma en consideración como aprenden los alumnos, más que como enseñan los docentes, sin embargo, no es hasta los 90's que realmente se toma conciencia de la pertinencia de este cambio y se le nombra como modelo por competencias. México entra a esta dinámica a partir de la firma del Tratado de Libre Comercio de América del Norte y su incorporación a la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) (Rodríguez, 2009).

Por primera vez se habla de competencias en la Declaración de Bolonia en 1999 y se dividen en genéricas y profesionales. Las competencias genéricas que se seleccionaron para América Latina están divididas en once competencias sistémicas, ocho competencias instrumentales y ocho competencias interpersonales; se empezaron a aplicar en 4 carreras profesionales, para luego extenderse a otras 14.

Así, actualmente la enseñanza está dirigida a generar competencias en los alumnos que los preparen para una profesionalización acorde a los requerimientos de la sociedad. Las competencias genéricas son importantes debido a que son la base para generar las demás. Este tipo de competencias son aquellas que cualquier estudiante debe de desarrollar e ir incrementando conforme pasa por los diferentes niveles educativos.

Las competencias genéricas se dividen en instrumentales, sistémicas y autopersonales. Algunas de las competencias genéricas que se buscan en un egresado de alguna licenciatura de ingeniería son: capacidad de abstracción, análisis y síntesis, capacidad para organizar y planificar el tiempo, capacidad para adquirir conocimientos de las asignaturas, capacidad de comunicación oral y escrita, habilidades en el uso de la tecnología de la información y la comunicación, capacidad para identificar, plantear y resolver problemas, capacidad de autocrítica, capacidad de aprender y actualizarse, habilidad para trabajar en forma autónoma y en equipo, capacidad para tomar decisiones y capacidad de investigación, entre otras.

Para la propuesta presentada en este trabajo, el sustento teórico y conceptual, de tipo pedagógico-didáctico que se exhibe, concibe a la enseñanza y al aprendizaje como un binomio, mientras que la función educativa se centra en el aprendizaje y está orientada para que el estudiante sea gestor de su propio proceso de aprendizaje con la guía del profesor (Martín-Lunas 1991).

La base teórica cognitiva, que permite un trabajo de este tipo es el constructivismo, que promueve la búsqueda del conocimiento de un estudiante dentro de un marco de referencia bien definido, donde indica que es conveniente que los estudiantes desarrollen actividades centradas en sus habilidades para así poder consolidar sus aprendizajes de manera adecuada (Ravanette, 2002), por lo tanto, es un planteamiento en donde se indica que el proceso de enseñanza y de aprendizaje se debe de dar en un ambiente creativo y de innovación. Con esta orientación, el interés reside en favorecer el desarrollo de los procesos cognitivos y creativos, para que posteriormente el estudiante se desarrolle con autonomía e independencia en su práctica profesional, con sus propias innovaciones.

Por lo tanto, se debe de buscar una formación integral, de alta calidad mediante el desarrollo de conocimientos, actitudes, habilidades y valores de una manera equilibrada, generando un aprendizaje autónomo, considerando a los estudiantes como constructores de su propio proceso formativo, mediante una enseñanza centrada en el aprendizaje de los alumnos considerando que ellos pueden aprender por experimentación, realizando sus propias inferencias, descubrimientos y conclusiones.

El presente trabajo se realizó en la Universidad Autónoma Metropolitana, en donde se imparten 10 diferentes licenciaturas de Ingeniería y los alumnos que se inscriben en alguna de ellas deben de cursar asignaturas de Química de manera obligatoria. Una característica que se tiene en estos cursos es que a los alumnos no les gusta la Química por diferentes razones, sin embargo, una que ellos indican repetitivamente es el hecho de que se les hace muy difícil, porque no encuentran relación entre esta asignatura y la práctica en el ámbito profesional, sobre todo en las clases de teoría, en donde para aprobar la asignatura, memorizan los contenidos y aunque el resultado final es

satisfactorio en cuanto a calificación, no ocurre lo mismo con la significancia del aprendizaje del alumno.

Así, la significancia del aprendizaje es, generalmente, atribuible al alumno; sin embargo, también se puede deber a otros factores como son los procesos de enseñanza y a las particularidades escolares (Fend, 1990). En niños de primaria, Eduardo Pérez (1986) indica que los estilos de enseñanza y los métodos utilizados pueden ser factores que influyen en el rendimiento académico y por lo tanto en el aprendizaje de los alumnos, siendo esta premisa aplicable a nivel superior. Por su parte, Imídeo Nerici (1985) asegura que, para tener un proceso educativo óptimo, el docente debe de trabajar con las estrategias metodológicas adecuadas para llevar al alumno a la autonomía y emancipación intelectual.

Por otro lado, Vygotsky, citado por Ganem y Ragasol (2010) expresa en su teoría que los jóvenes aprenden significativamente cuando construyen activamente su conocimiento; al interpretar y analizar el concepto a aprender; por lo tanto mientras más participativo sea el alumno más rápidamente se va a apropiar del conocimiento.

Empero Ausubel y colaboradores (1983) indican que para que un alumno aprenda significativamente debe de poder relacionar el nuevo conocimiento con la estructura cognoscitiva previa; o sea, que se va a dar por una relación sustancial entre las ideas nuevas con los conceptos existentes conocidos por él y que le son además muy relevantes. Uno de los supuestos que maneja Ausubel y que potencializa el aprendizaje significativo es el uso de materiales adecuados, relacionables de forma intencional y sustancial con las ideas que se hallan disponibles en la estructura cognoscitiva del alumno; por lo tanto, es imprescindible escoger, adecuadamente, aquel material que tenga significancia para los alumnos.

Un método que permite que el alumno sea activo es el de descubrimiento guiado, propuesto por David Ausubel, mencionado por Klausmeier y Goodwin (1977), involucrándolo de una manera activa a través de una acción directa en la construcción de su propio aprendizaje, teniendo como finalidad el aprender a aprender. Este tipo de aprendizaje implica que el estudiante debe de reordenar la información disponible e integrarla a su estructura cognitiva lo que va a provocar una transformación en ésta, de tal forma que se genere así el nuevo conocimiento; estas acciones dependen de la disponibilidad de la persona para aprender, que según Ausubel es una de las premisas que se maneja en este tipo de método: la persona que desea aprender debe de estar dispuesta a hacerlo mediante una actitud abierta, inquisitiva y cooperativa.

Bruner, en Guilar (2009), indica que el docente debe de organizar las actividades del curso de manera que los alumnos aprendan a través de una participación activa, siendo dirigidos por el docente, mediante indicios o preguntas y una retroalimentación oportuna. Según este autor, al igual que Ausubel, entre los aspectos importantes para que se dé el aprendizaje están: la disposición para aprender por parte del alumno, la estructuración que le dé el docente a los temas a tratar en el curso y la forma en que se dé la retroalimentación, la cual puede ser desde una palabra de aliento o un castigo, hasta una felicitación frente al grupo.

Considerando todo lo anterior, es posible hacer cambiar una actitud, siempre y cuando el proceso de aprendizaje sea motivacional para el alumno. Se propone utilizar un método activo, debido a que la instrucción debe de cumplir con tres principios:

- Estar descrita conforme las experiencias y al contexto en el que se encuentra el estudiante.
- Estar estructurada de forma tal que al alumno le sea fácil comprenderla.
- Estar organizada en forma de espiral: los mismos conceptos o temas se debe de trabajar cada vez más con mayor profundidad.

Según Ausubel, mediante este método el docente provoca que los alumnos descubran el conocimiento progresivamente a través de experimentos, investigaciones, reflexiones, etc. Entre las ventajas que se tienen de la aplicación de este método están que disminuye el olvido y la falta de interés, centraliza el aprendizaje y no las acciones de enseñanza, incrementa la capacidad de comprensión y que se puede aplicar en todas las asignaturas (Cisneros, 2011).

Aquí, el docente debe de estar consciente que no se debe de dar el conocimiento, exclusivamente, de manera tradicional, de una manera expositiva; sino que la actividad se debe de diseñar de tal forma que la secuencia de pasos a seguir permita que el alumno lo vaya descubriendo, apoyándose en sus capacidades y aptitudes, para que logre el aprendizaje significativo.

Básicamente este método se ha utilizado generando la reflexión del alumno, siendo guiado por el docente a través de indicios o preguntas. En este trabajo se presenta otra forma de trabajar, a través de

experimentos diseñados exprofeso para que el alumno se cuestione el qué y el para qué de lo que hace y que, mediante ciertas indicaciones y preguntas, sea capaz de inferir el conocimiento.

Por otro lado, también se debe de considerar la direccionalidad escolar para la generación adecuada de los materiales. Así, en este caso, se debe de considerar que la función principal de un Ingeniero es el proponer diseños y soluciones tecnológicas a necesidades sociales y económicas, considerando las limitaciones que se encuentre durante el proceso, para esto los Ingenieros deben desarrollar competencias que les permitan explayar sus conocimientos en un sentido práctico. Estas competencias se obtienen con la práctica, por tal motivo es conveniente que desde que el joven ingresa a una institución de educación superior trabaje en este campo.

En el estudio se muestra el trabajo desarrollado en asignaturas de Química para lograr que el alumno, además de adquirir los conocimientos propios de esta área, comience a relacionar la teoría con la práctica ingenieril. Este trabajo está basado en el modelo activo de aprendizaje en donde el alumno desarrolló tareas experimentales, fuera de un laboratorio, y considerando tanto la teoría como las observaciones obtenidas en los experimentos, inferir los resultados, sacar conclusiones y proponer nuevas experimentaciones, relacionadas tanto con el tema en cuestión como con el mismo experimento realizado.

La metodología de trabajo aplicada permitió un desarrollo más óptimo y con mayor significancia comparativamente a un grupo de compañeros que no participaron en el desarrollo de este estudio.

Objetivos

El objetivo principal de este trabajo es que los estudiantes desarrollen competencias genéricas a la vez que el trabajo les sirva de motivación para aprender de forma significativa, los conocimientos de Química de Materiales, necesarios que tenga y aplique un Ingeniero de cualquier especialidad mediante experimentos diseñados exprofeso para un tema en concreto.

Los objetivos específicos son:

- Desarrollar la capacidad de abstracción, análisis y síntesis a partir de experimentos diseñados exprofeso, para los temas de los cursos de Química del Tronco General de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la UAM, Unidad Azcapotzalco.
- Ampliar las habilidades de comunicación oral y escrita de los alumnos mediante la realización de reportes y propuestas.
- Acrecentar la habilidad para trabajar en forma autónoma y en equipo
- Incrementar su habilidad de interpretación de situaciones

Metodología

El método fue aplicado a los alumnos que cursaron las asignaturas de Química, del Tronco General en las carreras de Ingeniería que se imparten en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco denominadas “Estructura Atómica y Enlace Químico” en dos grupos, denominados “grupo 1” y “grupo 2”; y “Estructura y Propiedades de los Materiales para Ingeniería” en otros dos grupos, denominados “grupo 3” y “grupo 4”.

En los grupos 1 y 3 se aplicó la metodología, teniendo un total de 71 alumnos. Por su parte los grupos 2 y 4 se tomaron como grupo control (61 alumnos), para hacer la comparación y verificar las ventajas de utilizar está metodología. Las condiciones de trabajo fueron: el docente frente al grupo era el mismo en los cuatro grupos y el turno de actividades de los alumnos era de tiempo completo y matutino.

El procedimiento que se siguió fue: en un día de clase se les indicaba el tema a tratar en la siguiente sesión y se les dejaba como tarea un experimento relacionado a ese tema, y dependiendo del experimento debían de tomar fotografías del mismo o video, por lo cual tenían que pedir ayuda a un familiar o amigo. El trabajo se desarrollaba en casa y posteriormente, la siguiente sesión de clase se iniciaba con preguntas acerca del experimento: como se hizo el experimento, que observaron, que concluyeron. También los alumnos tenían que entregar un reporte con las observaciones y las conclusiones a las que llegaron; y posterior a la clase teórica, se trabajaba en equipo, para una propuesta de experimento que tenían que presentar oralmente.

En total se trabajaron dos experimentos en el curso denominado “Estructura Atómica y Enlace Químico” y 4 experimentos de esta clase en el segundo curso “Estructura y Propiedades de los Materiales en Ingeniería”. Las características de estos experimentos es que los pueden realizar en sus casas, sin problemas o

peligros, no son caros, los materiales los tienen en su casa, ya que son de uso común y no necesitan equipos especiales para realizarlos.

Un ejemplo de este tipo de experimentos, es el que se refiere al tipo de enlace presente en una sustancia. El experimento consistió en verificar que sucedía con tres materiales sólidos al colocarlos, en diferente tiempo, en trozos pequeños, dentro de un salero herméticamente cerrado y el cual se debía de agitar por un cierto tiempo.

En este caso, las preguntas que se hicieron al iniciar la clase posterior al experimento, fueron: ¿de qué tamaño eran los cristales antes de introducirlos al salero?, ¿de qué tamaño eran los cristales después de realizar el experimento?, ¿a qué se debe el cambio en el tamaño de los cristales?, ¿qué propiedad del material se vio afectada visiblemente, en cada caso?, ¿qué adjetivo calificativo se le puede poner a esa propiedad, que represente lo ocurrido en el material?, ¿qué tipo de enlace presenta cada tipo de material? y ¿qué relación hay entre el tipo de enlace y el comportamiento de la propiedad?

En este punto, se revisó que utilizaran palabras adecuadas al mensaje que querían dar; por ejemplo, al hablar del tamaño de los cristales, que no usaran los términos “pequeños” o “grandes”, se les explicó que son términos muy relativos y que como Ingenieros tienen que ser precisos, por lo que es mejor que indiquen una longitud. Esto con el fin de mejorar sus habilidades de comunicación.

Al finalizar la sesión se entregaron los reportes con las observaciones y conclusiones, de manera individual y el docente revisaba el contenido, la ortografía y la redacción, con la finalidad de mejorar las habilidades de comunicación escrita de los alumnos; en caso de tener fallas en esta sección, los alumnos podían volver a entregar el reporte, pero obteniendo una calificación menor. También se entregaron las fotografías o los videos, según fuera el caso para ser revisados posteriormente; una vez revisados el docente le pidió a cada alumno, que en su nombre les diera las gracias a la o las personas que habían ayudado a cada alumno, por su cooperación en ese trabajo.

Dentro de este ejemplo, finalmente los alumnos formaban equipos y entregaban una propuesta de experimento, la cual debería estar sustentada por la teoría, de tal forma que debería de responder a la pregunta ¿éste experimento cómo explica la presencia de los diferentes tipos de enlace?

Las propuestas se revisaron siguiendo la misma metodología usada para el reporte, verificando sí se había logrado un aprovechamiento de los alumnos, tanto en conocimiento, como una mejora en la ortografía y en la redacción; además de verificar la pertinencia de la propuesta.

En los grupos de control, no se llevaron a cabo estos experimentos, dándose una clase completamente expositiva, en donde la participación de los alumnos era a través de ejercicios en clase y tareas.

Resultados y discusión

Según la teoría, la aplicación de esta metodología permite llevar al alumno a descubrir el concepto o idea perseguida, que él comprenda el conocimiento, se apropie de él y no utilice la memoria como factor de aprendizaje.

La verificación de los resultados, se dio en tres tiempos:

- Primer tiempo. En el segundo experimento, en cada curso, debido a que cada alumno, después de verificar cuales fueron sus errores, tanto de conceptos como de ortografía y redacción, en la primera práctica, debía de mejorar en su reporte de la segunda práctica.
- Segundo tiempo. En las propuestas experimentales generadas después de realizar el segundo experimento, ya que las nuevas propuestas deberían de mostrar más coherencia con el tema y una lógica en el procedimiento.
- Tercer tiempo. Al finalizar el trimestre y asignar la calificación obtenida por los alumnos, considerando su participación en los experimentos y la calificación obtenida en sus exámenes.

El instrumento de evaluación fue el examen departamental proporcionado por la Coordinación de Asignatura del Departamento de Ciencias Básicas, de la UAMA.

En el primer tiempo, en el “grupo 1”, la mejoría de los alumnos en cuanto a redacción y ortografía fue leve, mientras que en el segundo tiempo las propuestas tanto de la primera práctica como de la segunda fueron muy creativas, en general y efectivamente las propuestas de la segunda práctica tenían una mayor coherencia con el tema revisado en la práctica.

Para el grupo tres, al tener cuatro prácticas, los alumnos se ejercitaron más, por lo tanto, cualitativamente, se observó una mejoría sustancial en el primer tiempo de evaluación, esto es, en cuanto a los conceptos utilizados en los reportes, la forma de redactar los textos y en la ortografía. Sin embargo, en cuanto a creatividad, disminuyó esta calificación, ya que sus propuestas no eran originales, sino que en algunos casos presentaban la práctica que habían realizado con ligeras modificaciones; sin embargo, la evaluación en el segundo tiempo, mostró mejoría al presentar mayor orden en sus propuesta y una mejor relación con los temas en las últimas prácticas a comparación de las primeras.

Por último, en el tiempo tres, que es la calificación final del curso, considerando las actividades y los exámenes, al compararlo con los grupos 2 y 4, en los que no se aplicó esta metodología de trabajo, se observó una mayor cantidad de alumnos que aprobó la asignatura y con la mejor calificación posible (las calificaciones aprobatorias en la UAM son: MB –equivalente a 10, B – equivalente a 8 y S equivalente a 6). En la figura 1 se muestran las cantidades, en porcentajes, que obtuvieron, en conjunto, los grupos en los que se aplicó el método y en los que no se aplicó esta metodología.

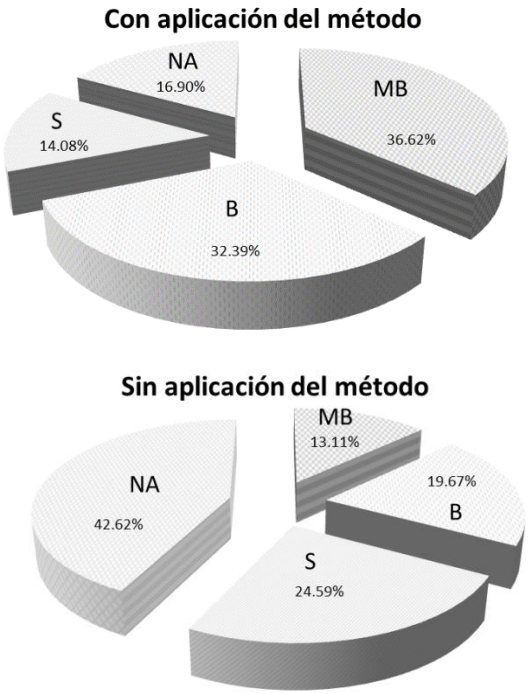


Figura 1. Calificaciones obtenidas por los grupos con y sin aplicación del método de descubrimiento guiado.

Por otro lado, entre los resultados obtenidos, el docente reportó una mejor atención en los grupos de alumnos en los que se aplicó el método y mayor creatividad entre los alumnos que tomaron el primer curso de Química.

También se observaron algunas situaciones no previstas, como el trabajo colaborativo para el desarrollo de las prácticas entre alumnos que viven solos y una mayor participación a partir del segundo experimento de los familiares de los alumnos

Conclusiones

Lo más importante en este método es que la actividad principal la realiza el alumno, es él quien descubre, el profesor solamente le guía mediante múltiples preguntas de carácter intermedio, bien formuladas, que lo apoyan para avanzar en el proceso de adquisición de los contenidos.

Se motiva al alumno a aceptar que los conocimientos de Química le pueden ser útiles en algún momento y que esta área de conocimiento es importante, al igual que las Matemáticas o la Física en el desempeño de su carrera, pero sobre todo a considerar que pueden aplicar este conocimiento en actividades para encontrar soluciones a problemas, aunque no tengan todos los recursos físicos necesarios, tales como un laboratorio.

Los resultados muestran que aplicar el método les trajo beneficios a los alumnos, que se reflejaron tanto en sus calificaciones, como en el comportamiento en clase.

Las competencias que desarrollaron fue la comunicación oral y escrita y el trabajo en equipo, que son competencias de tipo general.

Como se indicó, Ausubel menciona que para que un alumno aprenda, mucho depende de la predisposición con la que llegue a tomar la clase; si se logra motivar al alumno haciendo este tipo de actividades, la predisposición para aceptar los conocimientos va a ser elevada, obteniendo así que los alumnos aprendan y que ese aprendizaje sea significativo, además de obtener una calificación alta, que le apoya en su promedio.

Por último, esta metodología favorece, no solo el aprendizaje de un conocimiento, sino también el desarrollo de diferentes competencias y una relación social-académica entre los jóvenes, provocando, al interior del salón de clases, una sensación de bienestar, tranquilidad y compañerismo que facilita la enseñanza, el aprendizaje y la convivencia entre todos los que intervienen en el proceso educativo al interior del aula.

Referencias

Ausubel, D. P., Novak, J. D., Hanesian, H. & Pineda, M. S. (1983). Psicología educativa: un punto de vista cognoscitivo. Ed. Trillas.

Cisneros, I. L. (2011). *Métodos activos y técnicas didácticas aplicables a la educación inicial, primaria, secundaria y superior.* Revisado el*15 de febrero del 2016, de Universidad Tecnológica del Choco Sitio web: http://www.utchvirtual.net/recursos_didacticos/documentos/educacion/metodos.pdf*

Fend, H. (1990). *Factores determinantes de los rendimientos escolares: ¿Cuál es la importancia del maestro?* Revista Pedagógica, 20.

Ganem, P. & Ragasol, M. (2010). *"Pilares del constructivismo". Piaget y Vygotski en el aula. El constructivismo como alternativa de trabajo docente*, Colección Formación y Práctica Pedagógica. Ed. Limusa. ISBN: 978-607-05-0153-1.

Guilar, M. E. (2009). *Las ideas de Bruner "de la revolución cognitiva" a la "revolución cultural".* Educere, 13(44), pp. 235-241.

Klausmeier, H. & Goodwin, W. (1977). "*Principios y condiciones del aprendizaje" Psicología Educativa: Habilidades humanas y aprendizaje*. Ed. Harla S.A. de C.V.

Martín-Lunas, A. (1991). *Eficiencia en el Aprendizaje: Una Experiencia. Universidad Futura*. Vol. 3 No. 8 y 9, pp 119-124, UAM.

Nerici, I. (1985). *Hacia una Didáctica General Dinámica*. Edit. Kapelusz. Buenos Aires. Argentina. 3º Edición

Pérez, E. (1986). *Consideraciones en torno a los índices de reprobación en el I grado de educación primaria*. Colección Pedagógica Universitaria No. 13. Universidad Veracruzana. México

Ravanette, T. (2002). *El constructivismo En La Psicología Educativa*. Editorial Desclée de Brouwer. 1ª ed. Pp 13-26.

Rodríguez, C. K. & Salgado, F. L. I. (2009). *Puntos críticos sobre la reforma en Educación Básica y Media Superior en México*. Revista del Centro de Investigación. Vol. 8, Núm 32, pp. 121-134.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Álvarez Feregrino Ruth · EQ10
Álvarez-Rodríguez Carmen · EQ40

B

Birrichaga Bonilla Nadya Ivette · EQ2

C

Chirino Galindo Gladys · EQ30

F

Fregoso Padilla Martha María de Lourdes · EQ40

G

Gavilán García Irma C. · EQ2
González Cortés María del Carmen · EQ52

H

Holguín Quiñones Saúl · EQ15, EQ22

J

José Tapia Luisa · EQ10

L

López Olivares Guadalupe · EQ47

M

Martínez García Martha · EQ30, EQ40
Meléndez Balbuena Lidia · EQ47
Mendieta Márquez Enrique · EQ2
Molina González María Graciela · EQ40
Morales Sánchez Leticia Andrea · EQ15, EQ22
Morales Sánchez Virginia · EQ15, EQ22
Muñoz Ávila Susana · EQ47

P

Portilla Pineda Margarita · EQ52

R

Ramírez Angulo Javier · EQ52

S

Salazar Rojas Víctor Manuel · EQ40

T

Trujillo Hernández Antonia · EQ40

U

Urbieta Ubilla Beatriz Rosalía · EQ30

V

Villanueva Santiago María Guadalupe · EQ30

SECCIÓN 3.
QUÍMICA AMBIENTAL

ÍNDICE

Química Ambiental ***QA3***

Deslignificación del bagazo de agave mediante procesos de ozonización *QA4*
Calidad del agua en humedales costeros del Golfo de México *QA11*

Química Analítica ***QA16***

Caracterización de jales mineros para recuperación de elementos estratégicos (Ga, In, Ge y tierras raras) *QA17*
Estudio de biodegradación por Chlorella vulgaris de aminas alifáticas usadas como agentes de flotación *QA23*
Efecto de la adición de aminas usadas como colectores en el crecimiento de Chlorella vulgaris *QA32*
Evaluación fisicoquímica del suelo como indicador en la calidad y extracción de ácidos húmicos (AHs) en Hidalgo, México *QA40*

Química del Agua ***QA47***

Evaluación de la calidad del agua de la laguna de Chignahuapan, Almoloya del Río, Edo. de México *QA48*
Obtención de Quitosano a partir de jaiba por un método químico y la formación de perlas para retención de colorante *QA59*
Arsenic Contamination Associated to Hydrologic Confinement a Case Study Report *QA67*
Propuesta de tratamiento al agua del pozo de extracción "Santa María Amajac" en San Salvador, Hidalgo *QA71*
Bioadsorción de Pb (II) utilizando bagazo de coco y olote de maíz del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos *QA77*
Adsorción de Cu (II) utilizando bagazo de coco y olote de maíz del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos *QA83*
Evaluación de contaminantes en agua y sedimentos del canal "Río de la Compañía" al Oriente del Estado de México *QA90*

Química del Suelo ***QA96***

Metales tóxicos en polvos de una avenida de alto aforo vehicular de la Ciudad de México *QA97*
Problemática a la salud y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas organofosforados por plantación de hortalizas en Vega de Metztitlan, Hidalgo *QA102*

Química Verde ***QA108***

Producción verde de un poliéster alifático *QA109*
Síntesis de nanopartículas de plata usando como agente reductor extracto de epazote: Efecto antimicrobial en el fruto del annono. *QA116*
Síntesis verde de nuevas iminas quirales halogenadas *120*
Síntesis verde de una nueva imina quiral y su complejo con Pd(II) *QA124*

Toxicología Química ***QA127***

Efecto tóxico de la acrilamida en ratas Wistar hembra _____ *QA128*

ÍNDICE DE AUTORES ***QA135***

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química Ambiental

Universidad Autónoma Metropolitana
QA3

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Deslignificación del bagazo de agave mediante procesos de ozonización

Pérez Bravo Gerardo, Ramírez Cortina Clementina Rita*

Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Energía, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Del. Azcapotzalco, 02200, Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: crrc@correo.azc.uam.mx

Recibido:

25/junio/2016

Aceptado:

21/agosto/2016

Palabras clave

Ozono, bagazo de agave, lignina

Keywords

Ozone, agave bagasse, lignin

RESUMEN

Se investigó la deslignificación del bagazo de agave mediante un tratamiento con ozono. Se llevaron a cabo pruebas preliminares para evaluar la remoción de lignina. Se determinó el pH al cual se obtiene la máxima reducción de lignina, efectuando ozonizaciones a diferentes valores de pH (2.5 a 12), manteniendo constante las demás variables. Se analizó el contenido de celulosa y hemicelulosa en cada experimento. Con el pH ya definido se efectuó una ozonización incrementando el tiempo de reacción. La máxima reducción de lignina que se logró con el ozono fue del 38.67%, en una de las pruebas preliminares. El proceso de ozonización permite disminuir el contenido de lignina en el bagazo de agave, para una posible aplicación posterior, ya sea en la obtención de pulpa para papel, blanqueo de pulpa o producción de bioetanol.

ABSTRACT

Agave bagasse deslignification through a treatment with ozone was investigated. Preliminary tests were conducted to evaluate lignin removal. It was determined the pH which gives the maximum lignin reduction, making ozonizations at different pH values (2.5 to 12), keeping the rest variables constant. It was analysed each experiment cellulose and hemicellulose content. With the defined pH was made an ozonization by increasing reaction time. The maximum lignin reduction which was achieved with ozone was 38.67%, in one of the preliminary tests. Ozonization process allows to reduce lignin content of agave bagasse, for a possible further application, whether in obtaining pulp for paper, pulp bleaching or bioethanol production.

Introducción

En el proceso de fabricación del tequila se obtiene un residuo proveniente del proceso de cocimiento y molienda de las cabezas de *Agave tequilana Weber* variedad *azul*. Este residuo, conocido como bagazo de agave, es producido a razón de entre 55 y 60 kilogramos por litro de tequila elaborado (Valenzuela, 2003) y su disposición final se realiza en tiraderos. En el año 2015 la producción de tequila 100% de agave fue de 118.9 millones de litros y 129.4 millones de litros de tequila con un mínimo de 51% de azúcares de agave, haciendo un total de 248.3 millones de litros (Consejo Regulador del Tequila, 2016), por lo tanto, se estima que en el 2015 se generaron entre 10.17 y 11.09 millones de toneladas de bagazo.

Debido a las grandes cantidades de bagazo de agave que se producen y a su alto contenido de humedad (80%), se ha dificultado su transporte, aprovechamiento, confinamiento y tratamiento. Lo cual ha provocado tiraderos clandestinos o incorporaciones inadecuadas a campos agrícolas, con los consiguientes riesgos de favorecer problemas fitosanitarios, promover alteraciones negativas a la fertilidad de los suelos y ocasionar contaminación ambiental por lixiviados. Adicionalmente, el contenido de azúcares remanentes es suficiente para la infestación por hongos y levaduras fermentadores, lo que genera malos olores y productos indeseables, siendo también un excelente hospedero para plagas (insectos y roedores) y enfermedades de plantas (Rodríguez et al., 2010).

El bagazo está compuesto de material fibroso de color café amarillento y actualmente su disposición final se hace en confinamientos alejados de las plantas de tequila, donde se seca al sol y se apila en pacas. Este residuo agroindustrial puede tardar años en reintegrarse al medio ambiente. La composición química del bagazo de agave es alta en celulosa y relativamente baja en lignina, por ejemplo, Sanjuán Dueñas y Grellmann (1987) manifestaron que la composición química que obtuvieron de las fibras desmeduladas de la piña del agave fue de 64.96% de celulosa, 16.85% de lignina y 5.54% de hemicelulosa.

Por otra parte, en un proceso de *ozonización* hay que considerar dos posibles vías de acción oxidante: la directa, debida a la reacción entre el ozono y los compuestos disueltos, y la indirecta, derivada de las reacciones entre los radicales hidroxilo ($OH^{\bullet}$), generados en la descomposición del ozono y los propios compuestos disueltos (Ortiz, 2002). Debido a que el ion OH^- actúa como iniciador de la cadena de reacciones que genera el radical hidroxilo ($OH^{\bullet}$), bajo condiciones alcalinas (pH > 10) la reacción indirecta es la dominante y abajo de un pH = 4 cambia a la reacción directa. En aguas superficiales y subterráneas (pH = 7) ambas reacciones, directa e indirecta, pueden ser de importancia (Gottschalk et al., 2000).

Una de las posibles aplicaciones de la deslignificación del bagazo de agave es la obtención de pulpa para papel. Todos los procesos utilizados para la obtención de pulpa tienen la misma meta, liberar a la celulosa de la lignina que la rodea manteniendo intactas las hemicelulosas y celulosas y de esta manera, aumentar el rendimiento de fibras utilizables (Austin, 1989). En general se obtiene el mejor balance de las propiedades adecuadas para hacer papel cuando se ha eliminado la mayor parte de la lignina de las fibras.

Otra de las posibles aplicaciones de la deslignificación del bagazo de agave es la producción de bioetanol. Haq et al. (2016) efectuaron una revisión de la literatura referida al proceso con ozono usado como oxidante para descomponer la lignina y la hemicelulosa e incrementar la biodigestibilidad de la celulosa para la producción de bioetanol a partir de materias primas lignocelulósicas. Las principales ventajas del gas ozono son su poder oxidante y su disponibilidad. Además, este pretratamiento se realiza a temperatura normal y presión atmosférica y puede remover eficientemente la lignina sin la formación de subproductos tóxicos. La ozonización se ha aplicado a diversos desechos agrícolas y forestales, la ozonización ha probado ser altamente efectiva en la deslignificación de la paja de trigo, aserrín de álamo, paja de centeno y de herbáceas energéticas; también ha mejorado el rendimiento de los azúcares después de la hidrólisi. En la literatura se menciona que se obtiene una deslignificación muy alta con ozono, que varía desde un 13.26% hasta un 87%, según el sustrato (Tudare et al., 2013; Mbachu, 1979).

Los distintos estudios realizados sobre el número de monómeros que configuran la molécula de lignina, Figura 1, han arrojado datos muy dispares. Se ha cifrado entre 800 y 4,500, lo cual significa que existen ligninas con distintos grados de polimerización (García Esteban et al., 2003).

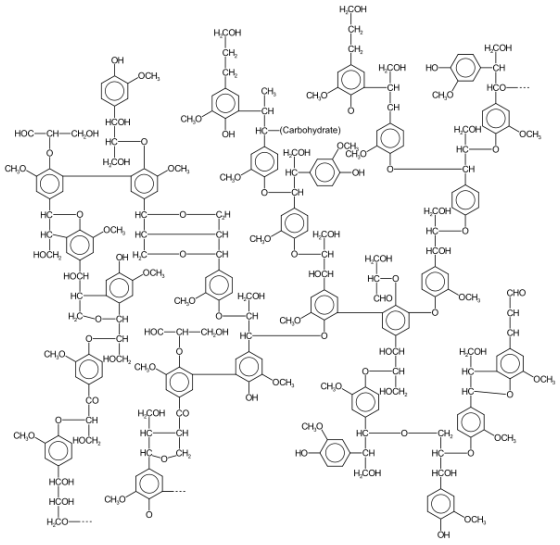


Figura 1. Estructura de la lignina.

Metodología

Métodos de análisis

En la presente investigación se utilizaron dos tipos de bagazo de agave: el bagazo de agave original tal y como se desecha directamente de las fábricas de tequila o "completo" y el bagazo de agave "desmedulado", que se obtiene después de eliminar la parte no fibrosa llamada "médula".

Para la caracterización del bagazo de agave se aplicaron las siguientes determinaciones:

a) Humedad. Se aplicó el método TAPPI T 550 om-08
b) Cenizas. Se aplicó el método TAPPI T 211 om-93
c) Lignina. Se aplicó el método TAPPI T 222 om-02
d) Fibra Neutro Detergente. Se aplicó el procedimiento propuesto por Van Soest (1963, 1964); Van Soest y Wine (1967) y Van Es y Van der Meer (1980).
e) Fibra Ácido Detergente. Se aplicó el procedimiento propuesto por (Van Soest, 1963; Van Soest y Wine, 1967; Van Es y Van der Meer, 1980).

Tratamiento del bagazo de agave con ozono

Pruebas preliminares. Se llevaron a cabo 10 pruebas preliminares con ozono en un reactor de 500 mL, con bagazo de agave sin desmedular (1 a 3 g), pH de 7 y 11, con 300 mL de agua desionizada, el flujo ozono fue de 0.54 a 0.96 L/min y diversos tiempos de reacción. Se aplicaron diversas dosis de ozono, de 3.1, 18 y 8.7 mg O_3/min, respectivamente, la primera dosis se generó con aire y las otras dos con oxígeno. A la muestra de bagazo de agave se le determinó el contenido de lignina antes y después del tratamiento con ozono. Estos ensayos preliminares se efectuaron por triplicado a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Pruebas a escala de laboratorio. Estas pruebas se efectuaron con una mayor cantidad de muestra y se analizaron además de la lignina, el contenido de celulosa y hemicelulosa. Estos experimentos se realizaron con 15 g de bagazo de agave desmedulado en un reactor de 500 mL y se hizo reaccionar con ozono. Las pruebas se hicieron a 3 valores diferentes de pH ácido (2.57, 3.79 y 5.7), y a 3 valores diferentes de pH alcalino (9.36, 10.95 y 12.14), con 300 mL de agua desionizada, el flujo de aire fue de 947 mL/min y un tiempo de reacción de 3 horas, en cada prueba. En esta etapa de la experimentación se utilizó una dosis de ozono de 1.5 mg O_3/min. El reactor se operó a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Para ajustar el pH ácido se utilizó ácido acético y para el alcalino hidróxido de sodio. Se utilizó ácido acético para ajustar el pH ácido debido a que, de acuerdo con Zambrano et al. (2003), el empleo del ozono en medio acético presenta una alta selectividad y eficiencia en la deslignificación. Los gases a la salida del reactor se hicieron burbujear en 200 mL de una solución de ioduro de potasio al 2%, en un matraz Kytasato, para atrapar el ozono que no reaccionó y, de esta manera, evitar que escape a la atmósfera. Por seguridad, los gases a la salida del reactor se hicieron burbujear en un segundo matraz Kytasato, conteniendo 200 mL de una solución de ioduro de potasio al 2%, conectado en serie con el primer matraz. A fin de determinar la cantidad de ozono que no reaccionó, después de cada experimento de ozonización, se aplicó el método iodométrico (Greenberg et al., 1981).

Al terminar el tiempo establecido de reacción, se efectuó la filtración del producto obtenido en cada prueba. El filtrado se lavó con agua desionizada y se secó al aire por 3 días. En cada prueba se tomaron muestras con la técnica del cuarteo para analizar el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, antes y después de la ozonización.

Se efectuó una prueba de ozonización variando el tiempo de reacción a 4 horas, con el pH al cual se obtuvo la máxima remoción de lignina y las mismas condiciones, es decir, 15 g de la muestra de bagazo de agave, generación de ozono de 1.5 mg/min, 300 mL de agua desionizada y un flujo de aire de 947 mL/min. Y se determinó el contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, antes y después de la ozonización.

Resultados y discusión

Análisis del bagazo de agave desmedulado y sin tratamiento

En la Tabla 1 se muestran los resultados promedio de 13 análisis químicos del bagazo de agave desmedulado y sin tratamiento de ozonización.

Tabla 1. Composición química del bagazo de agave desmedulado.

Componente	Contenido (%)	Desviación estándar
Celulosa	44.8	3.21
Lignina	17.7	2.32
Hemicelulosa	18.2	2.95
Cenizas	3.4	0.107
Humedad	6	0.086

Tratamiento del bagazo de agave con ozono

Resultados de las pruebas preliminares

En las pruebas preliminares con ozono se trabajó con una muestra de bagazo de agave sin desmedular, el resultado del contenido de lignina promedio de los 3 análisis practicados (16.1, 16.327 y 17.5) a esta muestra de bagazo antes de realizar estas pruebas preliminares, fue de 16.6 ± 0.75%.

Al inicio las pruebas preliminares se llevaron a cabo con un generador de ozono de poca capacidad, alimentado con una bomba de aire, con una generación de 3.1 mg O_3 por minuto. Se realizaron pruebas a pH de 7 y 11 variando el tiempo de ozonización desde 1 hora hasta 10 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

En estos resultados se observa que al aumentar el tiempo de reacción se logra un mayor porcentaje de reducción de lignina; también se realizó una prueba a pH 11 con un porcentaje similar al de pH 7 y 6 horas de reacción (26.47 y 25.38%). En la segunda prueba, al igual que en el resto de las pruebas, las fibras del bagazo se movían y se agitaban por la acción del flujo de gas, en la primera prueba las fibras no alcanzaban a moverse con el flujo, debido al mayor peso del bagazo. Probablemente, gracias a una mejor transferencia de masa del ozono hacia la lignina es que se obtuvo una mayor reducción de lignina en la segunda prueba que en la primera.

Tabla 2. Resultados de las pruebas preliminares del bagazo sin desmedular con 3.1 mg O_3/min.

Tiempo de reacción	1 hora	1 hora	6 horas	10 horas	6 horas
pH	7	7	7	7	11
Dosis de ozono (mg)	186	186	1, 116	1, 860	1, 116
Bagazo inicial (g)	2.9996	1.0029	1.0326	1.0281	1.0332
Lignina inicial (g)	0.4979	0.1665	0.1714	0.1706	0.1715
Bagazo final (g)	2.8662	0.9671	0.8418	0.9149	0.8881
Lignina final (g)	0.4700	0.1499	0.1279	0.1399	0.1261
% pérdida de peso	4.44	3.57	18.47	11.01	14.04
% reducción lignina	5.59	9.97	25.38	17.99	26.47

Con el fin de aumentar la dosis de ozono aplicada se operó un generador alimentado con oxígeno, el cual proporcionó una dosis de 18 mg de ozono por minuto, los resultados se pormenorizan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de las pruebas preliminares de bagazo sin desmedular con 18 mg O_3/min.

Tiempo de reacción	20 min	60 min	90 min
pH	7	7	7
Dosis de ozono (mg)	360	1, 080	1, 620
Bagazo inicial (g)	2.1944	1.0105	1.1096
Lignina inicial (g)	0.3642	0.1677	0.1842
Bagazo final (g)	2.0592	0.9322	1.0318
Lignina final (g)	0.3072	0.1407	0.1496
% pérdida de peso	6.16	7.75	7.01
% reducción lignina	15.65	16.1	18.78

En estos resultados se advierte que al triplicar y cuadruplicar la dosis de ozono no se obtiene una reducción de la lignina en la misma proporción sino solamente una pequeña diferencia de 0.5 y 3 puntos porcentuales.

Se realizaron dos ensayos preliminares con una tercera dosis de ozono de 8.7 mg de ozono/min, las pruebas se

efectuaron a pH alcalino, los resultados se presentan en la Tabla 4. Se observó la mejor reducción de lignina en estas pruebas preliminares.

Tabla 4. Resultados de las pruebas preliminares de bagazo sin desmedular con 8.7 mg O_3/min.

Tiempo de reacción	3 horas	1.5 horas
pH	11	13.92
Dosis de ozono (mg)	1, 566	783
Bagazo inicial (g)	1.0954	1.0323
Lignina inicial (g)	0.1818	0.1713
Bagazo final (g)	0.9049	0.7822
Lignina final (g)	0.1115	0.1477
% pérdida de peso	17.39	24.22
% reducción lignina	38.67	13.77

Como conclusión de las pruebas preliminares se encontró que al aumentar la dosis de ozono y el tiempo de reacción no se tiene un aumento proporcional en la reducción de la lignina, posiblemente debido a que la cinética de la reacción entre el ozono y la lignina es muy lenta. Las pruebas preliminares sugieren que puede ocuparse un generador de baja capacidad y alimentado con aire, para hacer el proceso más viable a gran escala.

Resultados de las pruebas a escala de laboratorio

En esta etapa de la experimentación cada prueba se realizó con 15 g de muestra de bagazo de agave desmedulado, 300 mL de agua destilada, utilizando una dosis de ozono de 1.5 mg O_3/min, 3 horas de tiempo de reacción (270 mg de ozono por prueba) y un flujo de aire de 947 mL/min, variando únicamente el pH inicial. Los resultados de estos experimentos se muestran en la Tabla 5. Con estos resultados se construyó la Tabla 6, reducción de peso (%) contra el pH inicial.

Tabla 5. Resultados del bagazo desmedulado a diferente pH inicial y 1.5 mg O_3/min.

pH inicial	12.14	10.95	9.36	5.7	3.79	2.57
Lignina inicial (g)	2.955	1.977	2.785	2.343	3.026	2.613
Lignina final (g)	2.646	1.873	2.422	1.705	2.569	2.534
Celulosa inicial (g)	6.420	7.338	6.457	6.935	6.553	6.618
Celulosa final (g)	6.042	6.822	5.962	6.891	6.064	5.995
Hemicelu-losa inicial (g)	2.464	2.289	2.408	2.498	2.633	2.601
Hemicelu-losa final (g)	2.450	2.233	2.332	2.214	2.359	2.559
pH final	7.13	4.14	4.25	4.18	4.25	2.81
O_3 que reaccionó (mg)	188.64	145.9	247.4	144.4	177.1	173.2

Tabla 6. Reducción de peso del bagazo desmedulado en pruebas a diferente pH inicial con 1.5 mg O_3/min.

	Reducción de peso (%)		
pH inicial	lignina	celulosa	hemicelulosa
12.14	10.46	5.89	0.57
10.95	5.26	7.03	2.45
9.36	13.03	7.67	3.16
5.7	27.23	0.63	11.37
3.79	15.10	7.46	10.41
2.57	3.02	9.41	1.61

Estos últimos datos se graficaron para mostrar en la Figura 2 el efecto del pH inicial en la variación de la composición del bagazo desmedulado en las pruebas de ozonización.

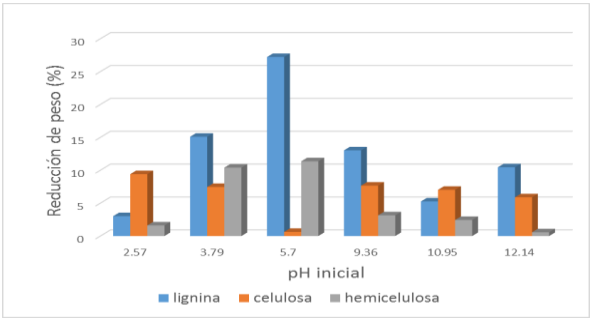


Figura 2. Gráfica del efecto del pH inicial en la ozonización del bagazo desmedulado.

Como se puede observar en la Figura 2 las mejores reducciones de lignina se pueden lograr en un intervalo de pH de 4.5 a 7.5, aproximadamente, con una mínima degradación de celulosa.

Prueba de ozonización con pH 7.5.

En virtud de que se determinó visualmente que en el intervalo entre 4.5 y 7.5 se obtienen las mejores remociones de lignina, se efectuó una prueba con un pH inicial de 7.5, aumentando el tiempo de reacción a 4 horas, con una dosis de ozono aplicada de 360 mg. Las demás condiciones se mantuvieron constantes, esto es, 15 g de muestra de bagazo de agave, 300 mL de agua desionizada, aplicando una dosis de ozono de 1.5 mg O_3/min y un flujo de aire de 947 mL/min.

Los resultados se muestran en la Tabla 7. El pH al final de la ozonización fue de 4.36 y la cantidad de ozono que reaccionó fue de 252.72 mg. Se advierte una mayor reducción de hemicelulosa que de lignina, aunque muy leve. No se obtuvieron los resultados esperados de una mayor reducción de lignina con respecto a los experimentos anteriores con una dosis de ozono de 270 mg.

Tabla 7. Resultados del bagazo desmedulado a pH 7.5 inicial y 360 mg O_3 (4 h)

Componente	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Reducción %
Lignina	2.774	2.4245	12.6
Celulosa	6.8899	6.2646	9.07
Hemicelulosa	2.8041	2.3779	15.2

Discusión de resultados

En medio ácido ocurre la reacción de fragmentación de la lignina, mediante la ruptura del enlace β–aril éter con ozono molecular, no obstante, debido a la gran reactividad del ozono con los anillos aromáticos, la reacción de fragmentación de la lignina se lleva a cabo en mucho menor proporción que la reacción del ozono molecular con los anillos aromáticos presentes en la lignina, como lo proponen Bertaud et al. (2001) al obtener solamente trazas de vainillina, que es un subproducto de la reacción de fragmentación de la lignina. Los subproductos en esta reacción directa son, principalmente, ácidos carboxílicos como el ácido acético, ácido oxálico y el ácido fórmico, es por esto que al final de la ozonización en la mayoría de los experimentos bajó el pH.

De acuerdo con Shrinath (1997), la apertura y destrucción de los anillos aromáticos de la lignina por parte del ozono es la reacción que origina el blanqueo, siendo el pH óptimo de 1 a 3. Por otra parte, Roncero et al. (2003) obtuvieron el mejor resultado para el blanqueo con ozono a un pH de 2.5, de una pulpa de *Eucalyptus* obtenida de un proceso Kraft. Por lo antes expuesto y por el hecho de que en los experimentos realizados en la presente investigación se obtuvo el color más claro del bagazo ozonado al pH de 2.57 y de que en la mayoría de los experimentos se obtuvo un pH más bajo al final de la ozonización, debido a que se generaron principalmente ácidos carboxílicos, son indicios de que la mayor parte del ozono reaccionó con los anillos aromáticos de la lignina y en mucho menor proporción con los enlaces β–aril éter.

Conclusiones

La máxima remoción de lignina del bagazo de agave que se logró con el ozono fue del 38.67%, en una de las pruebas preliminares, con un pH de 11 y una dosis de ozono de 1.43 gramos de O_3 por gramo de bagazo.

Los resultados de este estudio mostraron que el ozono es muy eficiente para el blanqueo del bagazo de agave en medio acuoso. Se observó el mejor blanqueo del bagazo ozonado al pH inicial de 2.57.

Como conclusión general de esta investigación, el proceso de ozonización permite disminuir el contenido de lignina en el bagazo de agave, lo cual podría tener una posible aplicación posterior, ya sea en la obtención de pulpa para papel, blanqueo de la pulpa o producción de bioetanol y, de esta manera, darle un mejor destino y aprovechamiento a este desecho de la industria del tequila.

Agradecimientos

A la Química Carmen Olmedo Badía, experta en producción de papel del Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada (CICATA) del Instituto Politécnico Nacional, por su invaluable aportación y asesoría en el desarrollo y conclusión del proyecto de investigación. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Consejo Mexiquense de Ciencia y Tecnología (COMECYT) por las becas otorgadas.

Referencias

Austin G. T. (1989). Manual de Procesos Químicos en la Industria. Mc Graw Hill, México, p. 719-740.

Bertaud F., Croué J. P., Legube B. (2001). Ozonation of a β-O-4 Dimer Lignin Model: By-Product Identification and Reaction Pathways. *Ozone Science & Engineering*, 23:2 139-148.

Consejo Regulador del Tequila. (2016). Recuperado el 13 de febrero de 2016, de http://www.crt.org.mx/EstadisticasCRTweb/.

García Esteban L., Guindeo Casasús A., Peraza Oramas C., de Palacios de Palacios P. (2003). La madera y su anatomía. Fundación Conde del Valle de Salazar, Ediciones Mundi-Prensa, Madrid, España, p. 309-318.

Gottschalk C., Libra J. A., Saupe A. (2000). Ozonation of Water and Waste Water, A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application. WILEY-VCH, Weinheim, Alemania, p. 14-15.

Greenberg A. E., Connors J. J., Jenkins D. (1981). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA-AWWA-WPCF, Washington D. C., EUA, p. 399-402.

Haq F., Ali H., Shuaib M., Badshah M., Hassan S. W., Hussain Munis M. F., Chaudhary H. J. (2016). Recent Progresses in Bioethanol Production from Lignocellulosic Materials: A Review. *International*

Journal of Green Energy, DOI: 10.1080/15435075.2015.1088855

Mbachu R. A. D. (1979). Degradation of Lignin by Ozone. Tesis de Doctorado, Universidad McGill, Departamento de Química, Montreal, Canadá.

Ortiz Lozoya C. E. (2002). Eliminación de Fenol Mediante Procesos de Oxidación Avanzada. Tesis de Maestría, UAM-Azcapotzalco, México D. F.

Rodríguez Macías R., Alcantar González E. G., Iñiguez Covarrubias G., Zamora Natera F., García López P. M., Ruiz López M. A., Salcedo Pérez E. (2010). Caracterización física y química de sustratos agrícolas a partir de bagazo de agave tequilero. *Interciencia*, 35:7.

Roncero M. B., Queral M. A., Colom J. F., Vidal T. (2003). Why Acid pH Increases the Selectivity of the Ozone Bleaching Processes. *Ozone: Science and Engineering*, 25:6 523-534.

Sanjuán Dueñas R., Grellmann K. A. (1987). El Maguey Como Fuente de Materias Primas para la Obtención de Pulpas. *Amatl*: Boletín Informativo del Instituto de Madera, Celulosa y Papel, Universidad de Guadalajara, abril-junio 1987, número 1, p. 1-9.

Shrinath A. S. (1997). Reaction and Mass Transfer Model for Ozone Bleaching of High Consistency Soda (AQ)-Oxygen Eucalyptus Pulps. Tesis de Doctorado, Universidad Estatal de Nueva York, Colegio de Ciencia Ambiental y Forestal, EUA.

Tudare J., Faneite A., Ferrer A., Chacón D., Ríos J., Ledesma A. (2013). Pretratamiento de la Cascarilla de Arroz, con Ozono, para Producción de Bioetanol. Universidad del Zulia, Venezuela, *Conference Paper*, DOI: 10.13140/2.1.1852.7040.

Valenzuela Zapata A. G. (2003). El Agave Tequilero Cultivo e Industria de México. Ediciones Mundi-Prensa, México, p. 15, 27-35, 154-157.

Zambrano Becker D. A., Pereira Soto M.A., Berg Gebert A. K. (2003). Oxidación Selectiva de Lignina con Ozono en Medio Acético. Universidad de Concepción.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Calidad del agua en humedales costeros del Golfo de México

Flores Valverde Erasmo, Valladares Rodríguez María Rita

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor de correspondencia: efv@correo.azc.uam.mx

Recibido:

22/junio/2016

Aceptado:

21/agosto/2016

Palabras clave

Agua, parámetros, humedales

Keywords

Water, parameter, wetlands

RESUMEN

Se realizaron monitoreos de agua en humedales costeros del Golfo de México desde el estado de Tamaulipas, Veracruz, Tabasco y Quintana Roo. Se registraron parámetros de campo: Temperatura, pH, conductividad y oxígeno disuelto. Las muestras se trasladaron al laboratorio y se determinaron los siguientes parámetros: color, turbiedad, sólidos disueltos, N-nitratos, demanda química de oxígeno, demanda bioquímica de oxígeno, p-total, coliformes totales y coliformes fecales. Se concluye que la información obtenida puede ser punto de referencia de investigaciones futuras de la calidad del agua en humedales costeros del Golfo de México y tener utilidad en la planeación de la adaptación y mitigación de dichos humedales ante el cambio climático, ya que se observó que estos ecosistemas se encuentran saludables ya que el nivel de oxígeno disuelto está en el intervalo de 4.1-7.4 mg/L.

ABSTRACT

Water monitoring were made in coastal wetlands of the Gulf of Mexico from the state of Tamaulipas, Veracruz, Tabasco and Quintana Roo. field parameters like temperature, pH, conductivity and dissolved oxygen were recorded: Samples were transported to the laboratory and the following parameters were determined: color, turbidity, dissolved solids, N - nitrate, chemical oxygen demand, biochemical oxygen demand, p- total coliforms and fecal coliforms. It is concluded that the information obtained can be benchmarked for future research of water quality in coastal wetlands of the Gulf of Mexico and have utility in planning adaptation and mitigation of these wetlands to climate change, it is observed that these ecosystems are healthy and that the level of dissolved oxygen is in the range of 4.1-7.4 mg/L.

Introducción

Ya sea en estado líquido, sólido o gaseoso, el agua es vital para nuestro planeta. Dependemos de ella para beber y para el sustento de nuestros cultivos, animales e incontables especies que dependen de ecosistemas dulceacuícolas para vivir. Los mares ayudan a regular los niveles de CO_2 y las temperaturas globales, a la vez que transportan nutrientes y sustentan los ecosistemas marinos. Conforme el clima cambie, también lo harán los recursos de agua dulce y salada, de los que dependen nuestras comunidades y economías. Y a medida que cambie también lo hará o debería cambiar nuestra relación con el agua (National Geografic, 2016).

Uno de los ecosistemas de mayor importancia en las regiones tropicales son los humedales costeros. En general se tienen poco conocimiento sobre su respuesta ante un clima cambiante y su deterioro parece ocurrir cada vez más rápido. La pérdida de hábitats, así como la alteración y fragmentación de los humedales aunado a la conversión de tierras para la agricultura, el uso industrial o urbano, la construcción de presas entre otros cambios, están generando una de las peores crisis ambientales del último siglo (Barnett, 2005).

A pesar de su riqueza biológica, los humedales se encuentran entre los ecosistemas más amenazados, debido principalmente a: pérdida de hábitats de las principales especies por cambios en el uso de suelo para fines agropecuarios y de desarrollo urbano e industrial, sobreexplotación del recurso agua dulce par riego y también para usos domésticos e industriales, introducción de especies invasoras que ponen en peligro a las especies nativas, sobreexplotación pesquera, de algas marinas y madera mangle, deforestación que genera caudales en ríos cargados de lodo y sedimentación en zonas costeras, contaminación por descargas de fuentes puntuales de aguas residuales urbanas e industriales, y de fuentes difusas relacionadas con los fertilizantes empleados en actividades agrícolas (Alvarez, 2005).

La conservación del humedal y sus alrededores resulta importante para retener los azolves, generar microclimas y controla la pérdida de calidad del agua, tanto para la conservación de la biodiversidad, como para la actividad pesquera. Mantener la calidad del agua para ecosistemas de agua dulce sirve para proteger a los peces de agua fría o a los de gua templada. Bajo las actuales proyecciones de cambio climático, principalmente durante los episodios de ondas de calor hacia los años 2030-2050, se estima que las temperaturas del agua podrán incrementarse en cerca de 2 °C con la consecuencia de una reducción en su calidad (Bates 2008).

Metodología

Se llevó a cabo un monitoreo de muestras de agua a través de los siguientes humedales costeros: Sistema Lagunar Altamira (municipio de Altamira Tamaulipas), Sistema Lagunar de Alvarado (municipio de Alvarado, Veracruz), sistema Carmen Pajonal Machona (municipio de Cárdenas Tabasco), y sistema Boca Paila Punta Allen (municipio de Quintana Roo), (Magaña, 2011) la finalidad fue obtener muestras de agua para conocer su calidad y obtener información de simple vista e información proporcionada por los lugareños mediante entrevistas en cada lugar.

En la actualidad los sitios de estudio son propiamente humedales, como en el caso de Quintana Roo, otros puntos muestreados corresponden a lo que fue un lugar de humedal y que actualmente son parte del mar convertido en playa, este es el caso de algunos sitios de Tabasco, otros que fueron humedales y que actualmente son viviendas, este es el caso de algunos sitios de Veracruz y Tamaulipas.

Los muestreos se efectuaron en fechas distintas a cada Estado de la República iniciando en el mes de enero en los estados de Veracruz y Tamaulipas en el estado de Tabasco en el mes de febrero y en el estado de Quintana Roo en el mes de marzo. En campo se midieron los parámetros: Temperatura, pH, conductividad eléctrica, y oxígeno disuelto, las mediciones se efectuaron conforme las normas NMX-003-AA-2000 y norma ISO 5667-4 se determinaron los parámetros de campo, pH y temperatura conforme a lo establecido en las normas correspondientes: NMX-AA-008-SCF-2000 y NMX-AA-007-SCF-2000.

Utilizando un potenciómetro marca Conductronic PC 18 con certificado de calibración vigente, las muestras se conservaron en hielo y se transportaron al laboratorio cumpliendo con la normatividad para tal efecto. En el laboratorio se determinaron los siguientes parámetros: color, turbiedad, DQO, DBO5, sólidos disueltos, N-Nitratos, P-total, coliformes totales y coliformes fecales. Los resultados de dos sitios de cada estado estudiado se muestran a continuación, en las tablas 1 a 8.

Resultados y discusión

Tabla 1. Muestra obtenida en el Sistema Lagunar de Alvarado, estado de Veracruz, el día 12 y 13 de enero de 2011. Sitio de muestreo. PONTÓN 1.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temp. °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	27.5
pH U de pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	7.34
O_2 dis. (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	6.68
C.E. (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	42,500
Color (U PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	N.D.
Turb. UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	N.D.
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	21,200
N-NO3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	<0.05
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	113
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	11
P.Tot. (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	0.1
Colif. totales. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	4
C.F. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	N.D.

N.D. No Detectable

Tabla 2. Muestra obtenida en el Sistema Lagunar de Alvarado, Veracruz, el 12 y 13 de enero de 2011.Sitio RIO BLANCO.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temp. °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	24.7
pH (U de pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	7.9
O_2 (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	4.1
C.E (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	920
Color(U PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	20
Turb.(UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	16
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	450
N-NO3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	1.1
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	28
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	16
P.T. (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	0.6
Colif. totales (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	60
C.F. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	4

Tabla 3. Muestra obtenida en el Sistema Lagunar de Altamira, Tamaulipas, el 19 y 20 de enero de 2011. Sitio PLAYA TESORO.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temp. °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	19.3
pH (U de pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	7.7
O_2 dis. (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	4.60
C.E. (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	57,000
Color(U PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	6
Turb.(UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	5
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	28,800
N-NO3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	0.3
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	149
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	29
P.T. (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	0.2
Colif. totales (NMP/100m)	NOM-112-SSA1-1994	30
C.F. (NMP/100m)	NOM-112-SSA1-1994	4

Tabla 4. Muestra obtenida en el municipio de Altamira, Tamaulipas, el 19 y 20 de enero de 2011. Sitio la OCANA.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temp. °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	20.9
pH (Ude pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	7.79
O_2 dis. (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	6.75
C.E (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	13,400
Color(U PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	26
Turb.(UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	26
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	6,700
N-NO3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	2
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	73
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	7
P.T (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	0.2
Colif. totales. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	12
C.F. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	N.D.

Tabla 5. Muestra obtenida en el Sistema Pajonal Machona, Tabasco el 9 y 10 de febrero de 2011. Sitio PUERTO CEIBA.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temp. °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	25
pH (U de pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	8.47
O_2 dis. (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	7
C.E. (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	44,700
Color(U PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	26
Turb.(UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	20
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	22,300
N-NO3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	0.25
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	94
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	28
P.T. (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	1
Colif. totales (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	10
C.F. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	N.D.

Tabla 6. Muestra obtenida en el Sistema Pajonal Machona, Tabasco el día 9 y 10 de febrero de 2011. Sitio Villa Pto. CEIBA MANGLARES.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temp. °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	22.5
pH (U de pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	8.0
O_2 dis. (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	7.0
C.E. (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	46,800
Color(U PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	36
Turb.(UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	30
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	23,700
N-NO3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	0.25
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	92
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	27
P.T. (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	0-5
Colif. totales (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	15
C.F. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	N.D.

Tabla 7. Muestra obtenida en el Sistema Boca Paila Punta Allen, Quintana Roo el 25 y 26 de marzo de 2011
Sitio CAPECHEN.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temp. °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	27.50
pH (U pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	7.63
O_2 dis. (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	7.0
C.E (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	41,560
Color (U PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	30
Turb. (UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	30
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	20,800
N-NO3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	0.2
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	43.30
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	24.2
P.T (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	0.073
Colif. totales (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	N.D.
C.F. (NMP/100ml)	NOM-112-SSA1-1994	N.D.

Tabla 8. Muestra obtenida en el Sistema Boca Paila Punta Allen, Quintana Roo, el 25 y 26 de marzo de 2011. Sitio CANAL DE CHUNYAXCHE.

PARÁMETRO	NORMA	VALOR
Temperatura °C	NMX-AA-007-SCFI-2013	27.50
pH (Unidades de pH)	NMX-AA-008-SCFI-2011	8.08
O_2 dis. (mg/L)	NMX-AA-012-SCFI-2001	7.4
Cond.elect. (µs/cm)	NMX-AA-093-SCFI-2012	16,680
Color (Unidades PtCo)	NMX-AA-045-SCFI-2001	8
Turbiedad (UTM)	NMX-AA-038-SCFI-2001	8
S.D.T. (mg/L)	NMX-AA-034-SCFI-2012	8320
N-NO_3(mg/L)	NMX-AA-079-SCFI-2001	0.8
DQO(mg/L)	NMX-AA-030/1-SCFI-2012	48
DBO(mg/L)	NMX-AA-028-SCFI-2001	40
Fósforo total (mg/L)	NMX-AA-029-SCFI-2001	0.06
Colif. totales (NMP/100m)	NOM-112-SSA1-1994	16
Colif.F. (NMP/100m)	NOM-112-SSA1-1994	N.D.

Discusión de los resultados

Los resultados obtenidos, indican la calidad del agua de los humedales del Golfo de México, en la fecha, lugar y hora en que se obtuvieron las muestras. Los parámetros medidos se pueden resumir de la manera siguiente. Temperatura entre 19.3-27.5 °C, pH entre 7.34-8.34 unidades de pH, oxígeno disuelto entre 4.1-7.4 mg/L, conductividad eléctrica 920-46800 µs/cm, color No detectable-36 UPtCo, turbiedad No detectable-30 UTM, SDT 450-2800 mg/L, N-NO3 <0.05-2 mg/L, DQO 28-149 mg/L, DBO 7-40 mg/L, P total 0.073-1 mg/L, CT No detectable-30 NMP/100 mL, CF No detectable-4 NMP/100 mL. Se observa que a pesar de que los sitios estudiados están relativamente distantes, hay parámetros como temperatura y pH que no presentan intervalos de valor muy grande entre si, a pesar de que los sitios están relativamente distantes, sin embargo, existen parámetros como la conductividad eléctrica, sólidos disueltos totales y parámetros biológicos que presentan intervalos de valor relativamente distintos entre si. Evidentemente esto indica que los sitios en estudio corresponden a aguas de diferente calidad, es decir, se trata de agua dulce y hasta agua marina con alta salinidad y por consecuencia el aumento de temperatura afectará de forma distinta a los humedales, esto es, debido al cambio climático habrá disminución de nutrientes por causa de una creciente estratificación en los cuerpos de agua y una disminución del oxígeno disuelto lo que afectará el hábitat de muchas especies y como consecuencia habrá desaparición o movilidad de éstas(Burkett, 2000).

Conclusiones

La calidad del agua de los humedales costeros registrada en esta investigación puede ser de utilidad como punto de referencia, para que en una serie de trabajos futuros de este tipo se puedan observar las tendencias que siguen los parámetros, ya que hasta ahora se tiene poco conocimiento sobre su respuesta ante un clima cambiante. La pérdida de hábitats, alteración y fragmentación de humedales aunado a los cambios de uso del suelo, de forestal a agrícola, industrial o urbano, la construcción de presas entre otros cambios, están generando una de las peores crisis ambientales del último siglo. El monitoreo constante de la calidad del agua en las regiones de estudio debe implementarse para mostrar los impactos de las variaciones climáticas y sus repercusiones en la producción agrícola y pesquera de los humedales del Golfo de México. (Carr, 2000; Allen, 2005).

Referencias

Allen Consulting Group. (2005). Climate change Risk and vulnerability: Promoting an efficient adaptation. Response in Australia. Report to the Australian Greenhouse office by the Allen Consulting Group. 159 pp.

Alvarez C. M. (2005). Impactos sobre los Ecosistemas Acuáticos Continentales. Evaluación preliminar de impactos en España por efectos del Cambio Climático. Ed. Monasterio del medio ambiente, Madrid, 113-146 pp.

Barnett T.P. (2005). Potencial Impacts of Warning Climate, on wáter availability in snow denominated regions. Nature, 438,303-309 pp.

Bates B.C. (2008). El Cambio Climático y el Agua. Documento Técnico del grupo Intergubernamental de expertos sobre el cambio Climático, Secretaría del IPCC, Ginebra, 224 pp.

Burkett V.R. and J. Kusler. (2000). Climate Change Potencial Impacts and Interactions in wetlands of the United States. J. Am. Water, Resour.Asocc, 36, 313-320 pp.

Carr D. L. (2003). Administración de los recursos naturales y fecundidad en la reserva de la biosfera de Sian Ka´an: campos y anticoncepción en el pueblo langostero de Punta Allen. En: Muñón Pablos, E. Editorial, Género y medio ambiente. México.

CICC (Comisión Intersecretarial del Cambio Climático). (2009). Programa especial de Cambio Climático. Poder ejecutivo Federal. México

National Geografic (2016). El desafío del clima. Vol. 38, número 5 Instituto Nacional de Ecología.

Genton C. et al. (2003). Internal Atlantic Tropospheric circulation and precipitation Variability. Clim. Dyn, 21, 289-307pp.

Martínez J. y Fernández A.B. (2004). Cambio Climático: una visión desde México. SEMARNAT, Instituto Nacional de Ecología.

Magaña V. (2011). Medidas de Adaptación al Cambio Climático en los Humedales del Golfo de México. SEMARNAT, INE-Banco mundial, gobierno de JAPÓN, UNAM, UAM

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química Analítica

Universidad Autónoma Metropolitana
QA16

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Caracterización de jales mineros para recuperación de elementos estratégicos (Ga, In, Ge y tierras raras)

Macías Macías Karen Y., Ceniceros Gómez Agueda Elena*, Gutiérrez Ruiz Margarita E.

Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Av. Universidad No. 3000, Coyoacán, Cd. de México. C.P. 04510. México

*Autor para correspondencia: aguedaceniceros@yahoo.com

Recibido:

28/abril/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Jales, elementos estratégicos, tierras raras

Keywords

Mining-residue, strategic-elements, rare-earths

RESUMEN

Se realizó la caracterización fisicoquímica, mineralógica y elemental de 3 muestras distintas de jales mineros, procedentes de la explotación tanto de minerales de hierro como de minerales polimetálicos, con el fin de evaluar la posibilidad de recuperación de elementos estratégicos como Ga, In, Ge y/o tierras raras para su posible uso en la fabricación de nuevos materiales. La caracterización mineralógica se llevó a cabo por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopia Electrónica de Barrido con análisis de Energía Dispersiva de rayos X (MEB-EDS). La caracterización elemental se realizó por diversas técnicas: Espectroscopia Óptica de Emisión por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) y acoplado a un Espectrofotómetro de Masas (ICP-MS), Fluorescencia de Rayos X (FRX), y por Análisis Instrumental de Activación de Neutrones (INAA). Los resultados indicaron que los elementos mayoritarios (>100 mg/kg) presentes en las muestras son Fe, Zn, Pb y Cu, los cuales aumentan su concentración con la disminución del tamaño de partícula. Los elementos estratégicos encontrados fueron Ga, Y, La, Ce, Nd y Sc en concentraciones de 5 a 32 mg/kg. Se descubrió también la presencia de Au (2.1 mg/kg) en una de las muestras en partículas menores a 250 µm.

ABSTRACT

The physicochemical, mineralogical and elemental characterization of 3 different samples of mining residues from the exploitation of both iron ores and polymetallic minerals was done in order to evaluate the possibility of recovery of strategic elements, like Ga, In, Ge and/or rare earth elements (REE) for its possible use in the manufacture of new materials. The mineralogical characterization was carried out by X-ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive X-ray analysis (SEM-EDS). The elemental characterization was performed by diverse methods: Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with optic detector (ICP-AES) and with a Mass Spectrometer detector (ICP-MS), X-ray Fluorescence (XRF), and Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). The results indicated that the major elements (>100 mg/kg) in the samples are Fe, Zn, Pb and Cu, and their concentration increase with decreasing particle size. The strategic elements found were Ga, Y, La, Ce, Nd and Sc in concentrations from 5 to 32 mg/kg. It was also found the presence of Au (2.1 mg/kg) in one of the samples in particles less than 250 µm.

Introducción

Los elementos estratégicos son aquellos que son esenciales para la fabricación de nuevas tecnologías, por lo tanto, tienen un gran valor económico para la industria aeroespacial, automotriz y electrónica principalmente (Estudio de la Comisión Europea, 2010).

Elementos como el galio e indio son utilizados en la industria de semiconductores, también se utilizan para fabricar diodos LED de distintos colores, además de diodos láser. Tienen aplicaciones para la fabricación de pantallas de cristal líquido (LCD), espejos y paneles solares, aleaciones (de Ga e In) de bajo punto de fusión, lo cual indica que son líquidas a temperatura ambiente permitiendo su uso en termómetros que sustituyan a los fabricados con mercurio (Habashi, 1997). El germanio es utilizado como material conductor en transistores, como óxido sirve para aumentar el índice de refracción de vidrios, lo que lo hace útil en la fabricación de anteojos y lentes para microscopio o cámaras fotográficas, se utiliza también para crear aleaciones para lámparas fluorescentes (Mastalerz y Drobniak, 2012).

Por otra parte, las tierras raras (grupo de los lantánidos más itrio y escandio) han empezado a tener gran importancia en la producción de materiales de alta tecnología, sin embargo, como no se encuentran yacimientos con grandes cantidades de estos elementos, es de mucha importancia comenzar a considerar otras fuentes de donde extraerlos (Dodson et al., 2012).

La demanda de algunos de estos elementos estratégicos ha aumentado y continuará aumentando a causa del fuerte crecimiento económico en diferentes partes del mundo, y la materialización de un suministro eficiente podría presentar dificultades debido a la necesidad de extraer las menas a grandes profundidades, con concentraciones más bajas de los metales y más complejas (Schlömann, 2016). Por lo que es necesario considerar otras alternativas de obtención de dichos elementos, que evite la sobreexplotación de las minas.

Se ha encontrado que estos elementos se pueden recuperar a partir de los residuos que generan tanto la industria electrónica como la industria minera en el beneficio de otros metales como Fe, Zn, Pb y Cu (Wood y Samson, 2006). Los métodos de obtención de metales estratégicos más utilizados son la electrólisis y la extracción con disolventes (Gupta et al., 2007a, Gupta et al., 2007b).

La industria minera en México ha producido y seguirá produciendo grandes cantidades de residuos mineros, los cuales pueden tener un gran potencial para generar ganancias económicas si se logran obtener de ellos ciertos elementos de interés industrial. Por lo que el presente proyecto tiene por objetivo la caracterización de 3 jales mineros de hierro y polimetálicos con énfasis en la determinación de los elementos estratégicos y tierras raras.

Metodología

Preparación de muestras

Se obtuvieron 3 muestras de jales mineros, 2 de una zona minera de Taxco de Alarcón, Guerrero y una de Lázaro Cárdenas, Michoacán (tabla 1).

Tabla 1. Claves y sitios de procedencia de las muestras de residuos mineros.

Muestra (clave de campo)	Clave	Lugar de procedencia	Color
Jal no oxidado	446-15	Taxco, Gro.	Café oscuro
Jal oxidado	447-15	Taxco, Gro.	Amarillo
Jal compuesto	1271-13	Lázaro Cárdenas, Michoacán.	Gris

Se colocaron las muestras de residuos en charolas de plástico durante 48 horas para su secado al aire, y su posterior cuarteo (homogeneizado) y almacenamiento en bolsas de plástico.

Caracterización fisicoquímica

Medición de pH y conductividad eléctrica

Se siguió el método EPA 9045D para la determinación de pH en suelos y residuos, con el fin de conocer las características fisicoquímicas de las muestras.

Se pesaron 20 g de cada muestra, se les agregó 60 mL de agua desionizada y se pusieron en agitación orbital durante 5 min. a 240 rpm. Posteriormente se dejaron en reposo durante una hora y se les midió el pH con un potenciómetro marca Thermo Scientific Orion Star A211 y la conductividad eléctrica se midió con un conductímetro marca Corning 441.

Caracterización mineralógica

Determinación de porcentaje de tamaño de partícula presente en las muestras

Se realizó el tamizado de las muestras utilizando tamices de malla 100 y 250 durante 40 minutos para obtener el % de 3 diferentes tamaños de partícula para

cada muestra (a: > malla 100, b: malla 100 y c: malla 250). Se calcularon los porcentajes correspondientes para cada tamaño de partícula presentes en las muestras, con el fin de encontrar el tamaño predominante en cada una y para investigar si existe una relación entre el tamaño de partícula de las muestras y la concentración de cada elemento.

Análisis por DRX y MEB-EDS

Las muestras de menor tamaño de partícula (c) fueron pulverizadas y enviadas a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación USAI de la Facultad de Química, UNAM para su análisis por Difracción de rayos X (DRX).

El análisis de las muestras en sus 3 tamaños de partícula se realizó en un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) marca Hitachi TM-1000.

Análisis elemental

Digestiones ácidas parciales asistidas por horno de microondas para ICP-OES y ICP-MS

Se pesaron aproximadamente 0.2 g de cada muestra en una balanza analítica marca Ohaus Discovery, en su tamaño de partícula mayor y menor (a: > malla 100 y c: malla 250). Posteriormente se colocaron en los recipientes (liners) agregando 10 mL de HNO_3 conc. Se siguieron los controles de calidad establecidos en el laboratorio: en total se colocaron en el horno de microondas 6 muestras problema, 1 muestra duplicada, 1 blanco (HNO_3 conc.) y un blanco adicionado (2 mL de una disolución patrón de 25µg/mL de Ga, In, Ge y tierras raras).

Se colocaron en un horno de microondas marca Ethos Easy con el siguiente programa de calentamiento: rampa de temperatura hasta 175°C con mantenimiento durante 4.5 min. y con un tiempo de enfriamiento de 30 min. Posteriormente se filtraron con papel Whatman No. 40 y se aforaron con agua desionizada en matraces aforados de 25 mL para su posterior análisis por ICP-OES. Para ICP-MS únicamente se analizaron las muestras de mayor tamaño de partícula (a: > malla 100).

La digestión ácida en horno de microondas se realiza con el fin de destruir, parcial o totalmente, la matriz en la que se encuentran los elementos de interés, esto nos permite solubilizar la mayor cantidad de elementos presentes en las muestras para su cuantificación por las diferentes técnicas espectroscópicas.

Análisis cualitativo por Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Se analizaron los 3 diferentes tamaños de partícula de las 3 muestras, por fluorescencia de RX con un equipo Thermo Scientific Niton FXL en modo “suelo” y modo “mina”. El equipo nos da un barrido de una gran cantidad de elementos presentes en cada muestra sin necesidad de darles un tratamiento previo y no es una técnica destructiva, por lo que las muestras quedan intactas para realizar más análisis con ellas.

Análisis cuantitativo por Activación de Neutrones con Digestión total de elementos (INAA/TD-MS)

Las muestras fueron analizadas en Canadá por Activation Laboratories Ltd., para el barrido total de elementos por medio de una digestión total con 4 ácidos: HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$ y HF para el análisis por Activación de Neutrones (INAA/TD-MS).

Resultados y discusión

Caracterización fisicoquímica

Los resultados de la caracterización fisicoquímica se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de parámetros fisicoquímicos medidos de las muestras de residuos mineros.

Muestra	pH	Conductividad (µS/cm)
446-15	7.84	368
447-15	7.91	332
1271-13	7.83	676

Las muestras en general presentaron valores de pH ligeramente básicos (7.8-7.91). La muestra de Michoacán (clave 1271-13) fue la que presentó la mayor conductividad, esto quiere decir que es la que tiene mayor contenido de sales que al disolverse conducen la electricidad.

Caracterización mineralógica

Tamaños de partícula, análisis por MEB-EDS y DRX

La distribución de tamaños de partícula de los 3 jales analizados se presenta en la tabla 3.

Las muestras de Taxco presentaron mayor tamaño de partícula (a: > 100), mientras que la muestra de Michoacán (clave 1271-13) se presentó en mayor proporción en un tamaño de partícula intermedio (b: entre 100 y 250 micras). Esto quiere decir que las muestras en general están compuestas por partículas de tamaño mayor o igual a 100 micras.

Tabla 3. Contenido en porcentaje de diferentes tamaños de partícula presentes en cada muestra.

Muestra	446-15	447-15	1271-13
	%		
a: > malla 100	63.71	86.20	30.95
b: Tamiz malla 100	28.91	10.69	54.21
c: Tamiz malla 250	7.37	3.11	14.84

En los análisis de MEB-EDS (figura 1) se observó en todos los casos que en su mayoría se encontraron partículas de tamaños entre 3 y 30 µm con algunas formas definidas.

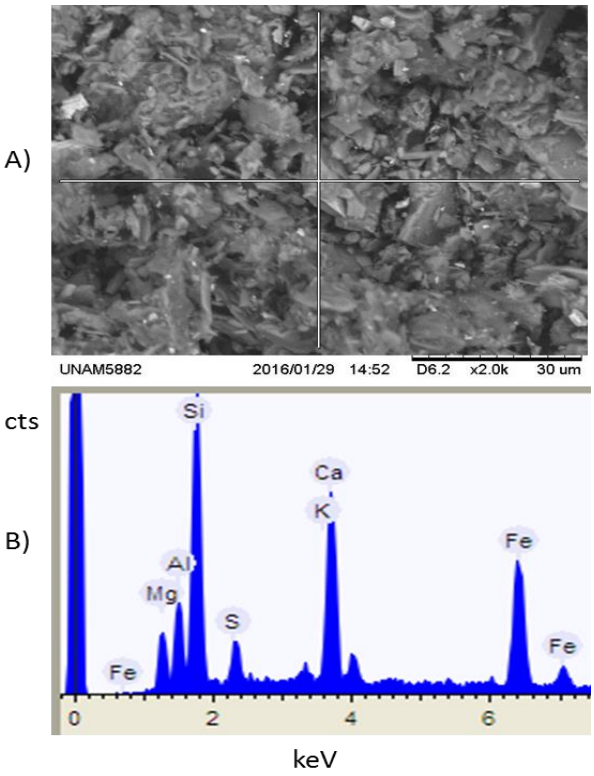


Figura 1. A. Muestra 1271-13 por MEB-EDS con 2000 aumentos. B. Análisis elemental.

Sin embargo, el análisis tanto de las partículas más pequeñas como de las grandes mostró que los elementos predominantes son Si, Al, Ca, K y Fe. Estos elementos son propios de las arcillas, las cuales de manera general se presentan en los jales ya que se trata de residuos. Adicionalmente, se encontró por DRX que el hierro presente en las muestras se encuentra principalmente como pirita (FeS_2),Ferro-actinolita (Na,CaMgMnFe3.2Al0.03Si8O22(OH)2)_e_Hidroniojarosita: K0.35(H3O)0.65Fe3(SO4)2(OH)6 (tabla 4).

Conocer qué minerales están presentes en las muestras nos da información sobre el método de lixiviación a elegir con algún agente oxidante o reductor, según sea la naturaleza de la muestra, para posteriormente extraer los elementos de los que se tenga interés. También es importante conocer qué elementos pueden interferir al momento de realizar las extracciones de los elementos elegidos (Harbuck, 1992).

Tabla 4. Arcillas presentes en las muestras. Resultados DRX.

Muestra	Minerales presentes
446-15	Cuarzo: SiO2 Brushita: CaPO3(OH)·2H2O Calcita: Ca(CO3) Pirita: FeO2 Albita: NaAlSi3O8 Clinochlore: (Mg,Fe,Al)6(Si,Al)4O10(OH)8 Hidroniojarosita: K0.35(H3O)0.65Fe3(SO4)2(OH)6
447-15	Calcita: Ca(CO3) Yeso: CaSO4.2H2O Ferro-actinolita: Na0.04Ca1.8Mg1.9Mn0.1Fe3.2Al0.03Si8O22(OH)1.9 Hidroniojarosita: K0.35(H3O)0.65Fe3(SO4)2(OH)6
1271-13	Cuarzo: SiO2 Clinochlore: (Mg,Fe,Al)6(Si,Al)4O10(OH)8 Calcita: Ca(CO3) Pirita: FeO2 Ferro-actinolita: Na0.04Ca1.8Mg1.9Mn0.1Fe3.2Al0.03Si8O22(OH)1.9 Albita: (Na,Al)Si3O8

Análisis elemental

El análisis semi-cuantitativo por FRX mostró que los metales que se encontraron en mayor proporción en las muestras son el Fe y el Zn, ya que los jales son procedentes del beneficio de estos dos metales principalmente, sin embargo, también se encontraron cantidades importantes de Cu y Pb (tabla 5)

Tabla 5. Resultados cualitativos de metales por FRX para 3 muestras en los 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c).

Muestra	**Zn**	**Cu**	**Pb**	**Fe**
Tamaño de partícula a: > 100 micras b: entre 100 y 250 micras c: < 250 micras	**mg/kg**			
446-15a	6484.4	158.2	535.47	193446
446-15 b	6831.6	131.8	947.27	509232
446-15 c	8449.6	191.9	1635.81	649015
447-15 a	979.5	45.9	3010.22	40191
447-15 b	1362.6	65.1	4922.59	57469
447-15 c	2032.1	148.7	7720.65	91347
1271-13 a	<LD	1361.2	6.88	40191
1271-13 b	<LD	1519.1	8.70	57469
1271-13 c	<LD	1691.5	8.15	91347

Es de gran importancia identificar a los elementos mayoritarios, ya que éstos podrían interferir al momento de realizar los análisis y ensayos de recuperación de los elementos que se encuentren en menores proporciones.

Dentro de los resultados de FRX se pudo observar un aumento en la concentración de los elementos mayoritarios (Fe, Cu, Pb y Zn) conforme disminuía el tamaño de partícula, lo cual se confirmó al realizar el análisis de los mismos elementos por ICP-OES para las muestras de menor y mayor tamaño de partícula (tabla 6). Se encontró que las concentraciones para las muestras de menor tamaño (c) fueron mayores que para las muestras de mayor tamaño de partícula (a). No se logró determinar la presencia de elementos estratégicos y/o tierras raras por estos dos métodos.

Tabla 6. Resultados cuantitativos por ICP-OES: 3 muestras en dos tamaños de partícula (a y c).

Muestra	Zn	Cu	Pb	Fe
Tamaño de partícula a: > 100 micras c: < 250 micras	mg/kg			
LD	0.01	0.01	0.02	0.01
446-15 a	1141.82	74.840	1922.79	42970.89
446-15 c	4000.30	126.397	1127.97	98932.66
447-15 a	671.52	32.101	1930.55	22452.81
447-15 c	1447.60	68.023	5429.42	47882.24
1271-13 a	59.64	1216.638	16.03	67147.16
1271-13 c	65.68	1544.026	13.98	73121.21

Para la cuantificación de elementos estratégicos y tierras raras se implementó la técnica de ICP-MS con digestión parcial de las muestras de tamaño de partícula mayor, con la cual se identificó que la muestra que presentó concentraciones más altas de estos elementos fue la de Michoacán (clave 1271-13), ya que se encontraron concentraciones de 4.8 a 10.9 mg/kg de Ga, Y, La, Ce y Nd (tabla 7).

Sin embargo, la técnica de digestión utilizada para la determinación por Espectroscopia Óptica de Emisión Acoplado a un Espectrómetro de Masas (ICP-MS) no logra destruir completamente la matriz en la que se encuentran los elementos, por lo que se realizó el análisis de las muestras en Activation Labs por el método INAA/TD-MS con digestión total de los elementos (tabla 8 y 9).

En la tabla 8 se muestran los resultados del análisis de Activación de Neutrones (INAA/TD-MS) para la muestra de Michoacán (1271-13) que presentó concentraciones más altas de elementos estratégicos y tierras raras. Se encontró que contiene entre 12 y 13 mg/kg de Ga, de las tierras raras el Ce es el más concentrado con valores entre 29.7 y 32.2 mg/kg. Los otros elementos importantes son La, Y, Nd, y Sc en orden de mayor a menor concentración.

Tabla 7. Resultados de ICP-MS para las 3 muestras en el tamaño de partícula más grande (a). Digestión parcial con HNO_3.

	Muestras (mg/kg)		
Elemento	**446-15a**	**447-15a**	**1271-13a**
Sc	0.4609	0.1805	4.5114
Ga	1.1440	0.2517	**10.4871**
Ge	0.7987	0.2998	1.6020
Y	0.7666	0.2035	**6.3278**
In	0.5593	0.1052	0.1206
La	1.8522	1.5575	**5.3774**
Ce	3.6235	2.3000	**10.8947**
Pr	0.4827	0.2161	1.1908
Nd	1.8444	0.8721	**4.8130**
Sm	0.3917	0.1210	1.0015
Eu	0.1743	0.0260	0.4120
Gd	0.3209	0.0982	1.0660
Tb	0.0870	<L.D.	0.1582
Dy	0.2360	0.0479	1.0513
Ho	0.0817	<L.D.	0.2276
Er	0.1234	<L.D.	0.6361
Tm	0.1235	<L.D.	0.0784
Yb	0.0977	<L.D.	0.5543
Lu	0.1052	<L.D.	0.0610
Th	0.4824	<L.D.	0.5388

Tabla 8. Resultados de análisis INAA/TD-MS para la muestra de Michoacán (1271-13) en 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c).

Tamaño de partícula	Muestra	Ga	Ge	In
		mg/kg		
	LD	0.1		
a: > 100 micras	1271-13a	12.3	< 0.1	0.2
b: entre100 y 250 micras	1271-13b	12	< 0.1	0.3
c: < 250 micras	1271-13c	13	< 0.1	0.2

Muestra	Y	La	Ce	Nd	Sc	Pr	Sm	Gd	Dy	Tb	Er	Yb	Th
	mg/kg												
LD	0.1												
1271-13a	11.8	15.2	31.2	11.1	7.9	3.1	1.9	1.8	1.8	0.3	1.1	1.1	1.4
1271-13b	11.8	15.1	32.2	11.1	7.8	3.1	2	1.8	1.8	0.3	1.1	1.1	1.3
1271-13c	11.9	14.6	29.7	10.8	8.7	3	1.9	1.7	1.8	0.3	1.2	1.2	1.4

Se observó que los elementos estratégicos y tierras raras no se concentran en las partículas de menor tamaño, como en el caso de los elementos Fe, Cu, Zn y Pb, por lo que para su recuperación no se considera necesaria la

separación por tamaños de partículas de los jales previamente a la extracción

Por otra parte, se encontró la presencia de Au en una muestra de Taxco (clave 447-15) en concentraciones entre 0.415 y 2.15 mg/kg (tabla 9), lo cual indica que este jal tiene potencial para la extracción de este metal precioso, el cual si se concentra en el tamaño de partícula menor.

Tabla 9. Resultados de análisis INAA para la muestra de Taxco, Gro. 447-15 en 3 diferentes tamaños de partícula (a, b y c).

Método	**INAA**	**Au**
LD	**0.002**	
Tamaño de partícula	**Muestra**	**mg/kg**
a: > 100 micras	447-15a	0.415
b: entre100 y 250 micras	447-15b	0.608
c: < 250 micras	447-15c	2.15

Conclusiones

Los elementos mayoritarios presentes en las muestras de jales mineros fueron Fe, Zn, Pb y Cu, mientras que los elementos estratégicos y tierras raras se encontraron como elementos minoritarios. La muestra de Michoacán (1271-13) presentó concentraciones relativamente altas de los elementos Ga, Ce, Y, La, Nd y Sc, por lo que a esta muestra se le considera como un jal con potencial para recuperar estos elementos.

Se encontró también la presencia de Au en una muestra de jal de Taxco de Alarcón, Guerrero (447-15) en una concentración máxima de 2.15 mg/kg, la cual se considera alta debido a que es un metal de alta ley (0.93 mg/kg) (Perelló y Cabello, 1989), por lo que este jal también tiene potencial de recuperación de este elemento.

Se demostró que de manera general los metales no estratégicos se concentran más cuando se tiene únicamente la fracción de partículas más pequeñas de la muestra original de jales, mientras que los elementos estratégicos no presentaron esta tendencia, por lo que el método de extracción se aplicaría en la muestra original sin separación previa de tamaños de partícula.

Agradecimientos

Al Proyecto PAPIIT IA105216 por el apoyo otorgado al proyecto.

A la Dra. Ofelia Morton y a la M. en C. Elizabeth Hernández del Instituto de Geofísica UNAM por el apoyo en las determinaciones de ICP-MS.

Referencias

Dodson J.R., Hunt A.J., Parker H.L., Yang Y., Clark J.H. (2012). Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 51: 69-78.

Estudio de la Comisión Europea. (2010). Critical raw materials for the EU, European commission, Enterprise and industry, p. 11-85. Recuperado el 20 de abril de 2016 de http://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical/index_en.htm.

Gupta B., Mudhar N., Begum I, Z., Singh I. (2007a). Extraction and recovery of Ga (III) from waste material using Cyanex 923. *Hidrometallurgy*, 87: 18-26.

Gupta B., Mudhar Singh I. (2007b). Separations and recovery of indium and gallium using bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex 272). *Separation and Purification Technology*, 57: 294-303.

Habashi F. (1997). Handbook of extractive metallurgy. Die Deutsche Bibliothek, WILEY-VCH, Vol. 3, p. 1505-1571.

Harbuck D. (1992). Gallium and germanium recovery from domestic sources. Report of Investigations 9419, United States Department of the Interior. Bureau of Mines, p. 2-5.

Mastalerz M. y Drobniak A. (2012). Gallium and germanium in selected Indiana coals. *International Journal of Coal Geology*, 94: 302-313.

Perelló J., Cabello J. (1989). Pórfidos cupríferos ricos en Oro: Una revisión. *Andean Geology*, Vol. 16, No. 1, p. 73-92.

Schlömann M. (2016). Cadena de procesos para la obtención de metales a partir de menas, relaves y material reciclable. Freiderber Biometallurgical Center for Strategic Elements. Recuperado el 23 de abril de 2016 de http://tu-freiberg.de/forschung/bhmz-2.

Wood S., Samson I. (2006). The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews*, 28: 57-102.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estudio de biodegradación por *Chlorella vulgaris* de aminas alifáticas usadas como agentes de flotación

*López Hernández Leiny Karla[1], López Santiago Norma Ruth[1], Gutiérrez Ruiz Margarita E.[1], Ceniceros-Gómez Agueda Elena[1], Martínez Jardines Luis Gerardo[2], Morales Zamudio Enrique[3]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental. Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México
[2]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología. Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México
[3]LEACSA. Alfonso Esparza Oteo 63, Guadalupe Inn, Álvaro Obregón, Ciudad de México, C.P 01020, México

*Autor para correspondencia: leiny.lopez04@gmail.com

Recibido:

20/mayo/2016

Aceptado:

05/agosto/2016

Palabras clave

Biodegradación, Aminas, *C. vulgaris*

Keywords

Biodegradation, Amine, *C. Vulgaris*

RESUMEN

El estudio presenta la capacidad de biodegradación por *Chlorella vulgaris* de tres aminas alifáticas comúnmente usadas como agentes de flotación. Las aminas son añadidas como acetatos a cultivos líquidos de *Chlorella* y posteriormente cuantificadas mediante cromatografía de líquidos de alto rendimiento acoplado a un detector UV. Los resultados muestran un cambio importante en la concentración de las sales de dodecil y tetradecilamina, con una disminución mayor al 50%, en las primeras horas de exposición, contrario a lo observado con la amina de ocho carbonos, consecuencia asociada al alto nivel de toxicidad y baja hidrofobicidad de la amina. Por su parte, el estudio a uno y dos niveles de concentración sugiere una dependencia de la velocidad de degradación con la concentración inicial de reactivo y la proporción de nitrógeno y carbono en el medio. La caracterización de los productos de degradación por IR y MS-ESI no señalan una identidad contundente, sin embargo, señala la posible mineralización de las aminas y la generación de aminoácidos.

ABSTRACT

The study examines the feasibility of degradation, by *Chlorella vulgaris*, of three aliphatic amines commonly used as flotation agents. The amines are added as acetates to liquid cultures of *Chlorella* and subsequently quantified by CLAR-UV. The results show a significant change in the concentration of the amine salts of twelve and fourteen carbons, with a decrease of 50% in the first few hours of exposure, contrary to what was observed with the amine of eight carbons, a result associated with high toxicity and low hydrophobicity of the amine. Additionally, the study at one and two levels of dodecylamine acetate suggests degradation rate dependence with initial concentration and the ratio of nitrogen and carbon in the medium. The characterization by IR and MS-ESI isn't conclusive as to the identity of the degradation product, however, indicates the possible mineralization of amines and amino acids generation.

Introdución

La flotación es el principal proceso para la concentración de especies minerales útiles en una mena (Chockalingam et al., 2003). Este método involucra el uso de agentes de flotación, generalmente orgánicos, para alterar selectivamente las partículas indeseables de manera que sean apropiadas para la separación.

De los agentes de flotación comercialmente disponibles, la industria minera del hierro emplea para la eliminación de silicio un sistema de flotación a base de aminas alifáticas. Éstas se obtienen principalmente de productos naturales, por lo que comúnmente contienen una mezcla con longitudes de entre 6 y 18 carbonos. Sobre esto, el análisis reciente de un agente de flotación muestra un contenido mayoritario de los isómeros de dodecilamina (85.57%), seguido de la amina de diez (8.18%), ocho (3.00%) y catorce carbonos (2.55) (Sosa, 2014).

Si bien los agentes son agregados en una pequeña cantidad, 250 g/Ton de mineral (Sosa, 2014), el exceso termina en los efluentes de la planta, donde, debido a su baja concentración e incapacidad para ser degradados por métodos convencionales, representan un problema en el control y tratamiento de este tipo de residuos.

Históricamente se han empleado procedimientos como oxigenación, ozonación, cloración y oxidación con peróxido o permanganato (Chockalingam et al., 2003) para el tratamiento de agentes de flotación. No obstante, en los últimos años se ha optado por el uso de técnicas de biodegradación que comparadas con los métodos tradicionales son versátiles y de bajo costo. Microorganismos como *Pseudomonas fluorescens, Klebsiella pneumoniae, Pseudomonas aeroginosa* y *Proteus rettgeriican* son capaces de oxidar algunos agentes de flotación (Deo y Natarajan, 2008), especialmente la bacteria *Bacillus polymyxa* ha demostrado su capacidad en la degradación acetato de dodecilamina, reactivo común en colectores de la industria minera del hierro (Chockalingam et al., 2003).

Por su parte, aunque no se tienen estudios avanzados sobre de la biodegradación de agentes de flotación por microalgas, la especie *Chlorella vulgaris*, ha demostrado una alta eficiencia en la degradación de compuestos orgánicos como *p*-nitrofenol, *p*-clorofenol, pentaclorofenol, bifenoles incluso petróleo crudo (El-Sheekh, et al. 2009; Tikko, et al. 1997; Ghasemi, et al. 2011). Además de la degradación de más de 30 compuestos azoicos para dar lugar una amina aromática más simple (Yan & Pan, 2004).

Adicionalmente, la reproducción asexual de este organismo, permite un rápido aumento de la densidad poblacional cuando el contenido de sales minerales y las condiciones ambientales son adecuadas, por lo que su biomasa ha sido empleada como como suplemento nutricional (Morris et al., 1999; Syed et al., 2015), biocombustible (Suali y Sarbatly, 2012) e incluso materia prima en la remoción de metales pesados y organometalicos (Tahri et al., 2013; Tsang et al., 1999).

Por su parte, comparado con otros microorganismos como hongos y bacterias, el cultivo a gran escala de las micoralgas es más sencillo y económico debido al empleo de una fuente barata, abundante y renovable de energía: la luz solar (El-Sheekh et al., 2013).

Este trabajo tiene como objetivo estudiar la biodegradación por *Chlorella vulgaris* de tres de las sales comunmente empleadas en agentes de flotación; acetato de octil, dodecil y tetradecilamina en ensayos simples y mixtos. Asímismo busca establecer el potencial del uso de *Chlorella vulgaris* como tratamiento y/o alternativa de remediación de sitios mineros que emplean agentes de flotación y caracterizar el producto de degradación de las sales de aminas alifáticas por acción de la microalga.

Metodología

Reactivos y disolventes

Se emplearon las sales de amonio de las aminas de ocho, doce y catorce carbonos preparadas a partir de ácido acético glacial de la casa comercial J.T. Baker con una pureza del 99.7% y los estándares de aminas alifáticas correspondientes Sigma Aldrich con una pureza igual o mayor a 98%. La reacción de derivatización de la amina se realizó con 4-cloro-7-nitrobenzofurazan Sigma Aldrich con una pureza del 98% (Cloro-NBD) y Tetraborato de sodio ($Na_2B_4O_7 \bullet 10H_2O$) comercial, mientras que en el análisis cromatográfico se emplearon los disolventes metanol (MetOH) J.T. Baker grado cromatográfico, acetonitrilo (ACN) J.T. Baker grado cromatográfico y agua nanopura (tipo I) con una resistividad de 18 MΩ.

Cepa

La especie *Chlorella vulgaris* empleada en el estudio se obtuvo del laboratorio de Algas continentales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.

Condiciones de cultivo

El crecimiento de *Chlorella vulgaris* y los bioensayos (cultivos sujetos a experimentación) se desarrollaron en un medio de cultivo Bristol modificado con las sales indicadas en la Tabla 1. Las sustancias empleadas provienen de la marca comercial J.T. Baker y poseen una pureza mayor al 90%.

Tabla 1. Sales medio Bristol modificado

Sal	Masa (g)
$NaNO_3$	6.26
$CaCl_2 \cdot 2H_2O$	0.63
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	1.87
NaCl	0.62
K_2HPO_4	1.87
KH_2PO_4	4.37

Todos los cultivos y ensayos, se mantienen a temperatura ambiente y bajo iluminación artificial (luz fría) en un ciclo de 12 horas luz/oscuridad. El crecimiento del cultivo es monitoreado mediante la determinación de biomasa por análisis gravimetrico en función del tiempo.

Estudios de biodegradación

Previo a los estudios de degradación se construyeron las curvas de crecimiento de *Chlorella vulgaris* en ausencia de proteosa peptona, una fuente importante de carbono y nitrógeno. El ánalisis de las etapas de crecimiento permitió seleccionar a la fase estacionaria como la más apta para realizar los ensayos, periodo donde el número de células en el cultivo permanece constante en función del tiempo.

Bioensayos de exposición a acetados de aminas

Las sales de amonio fueron añadidas como un sustituto de peptosa petona en ensayos simples (una amina) y mixtos (mezcla de aminas).

La Tabla presenta la relación de concentraciones y el tiempo de exposición para los acetatos de aminas en ensayos simples y mixtos. En los primeros, el volumen de alícuota del cultivo de partida fue de 1.5 mL, mientras que en los mixtos se partió de un volumen de 1 mL, en ambos el volumen final de bioensayo fueron 10 mL

Para cada concentración y tiempo de exposición se establecen los experimentos presentados en la siguiente sección.

- **Blanco microalgas:** Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* en condicionesde crecimiento normales (luz fría y temperatura ambiente)..
- **Blanco de acetato de amina.** Disolución de acetato de amina preparada en el momento del análisis.
- **Testigo de acetato de amina.** Medio de cultivo estéril y acetato de amina sometido a condiciones de luz fría y temperatura ambiente
- **Testigo de ácido acético.** Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y ácido acético en la misma concentración que el bioensayo.
- **Bioensayo**. Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y acetato de amina
- **Duplicado (bioensayo).** Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y acetato de amina.

Tabla 2. Relación de concentraciones y tiempo de exposición en los ensayos de exposición (*concentración por amina).

Ensayos simples		
Amina	**Concentración (mg/L)**	**Tiempo (horas)**
A-C_8NH_2	2.1	1, 2, 3, 4
A-$C_{12}NH_2$	2.1	5,10, 15, 20, 25, 30
	5.0	6, 12, 24, 36, 48
A-$C_{14}NH_2$	2.1	5,10, 15, 20, 25, 30
Ensayos mixtos		
Mezcla de aminas	**Concentración (mg/L)**	**Tiempo (horas)**
A-C_8NH_2-A-$C_{12}NH_2$	2.1*	2, 4, 6, 8
A$C_{12}NH_2$-A-$C_{14}NH_2$	2.1*	3, 6, 9, 12

Análisis por cromatografía de líquidos de alto rendimiento

Posterior al tiempo de exposición, cada uno de los experimentos fue centrifugado en un equipo Hettich Zentrifugen Universal 30 F a 220 rpm por 10 minutos. El sobrenadante es derivatizado con 4-cloro-7-nitrobenzofurazan a un pH=9 y temperatura de 70°C por espacio de una hora en un calentador multi-bloques Barnstead International modelo 2052, método propuesto por Hao y colaboradores y modificado para fines de la presente investigación (Hao et al., 2004; Sosa, 2014).

El producto de la derivatización fue analizado por cromatografía de líquidos de alto rendimiento bajo condiciones isocráticas en una Columna Hypersil Gold C18 de 150x4.6 mm y un sistema de bombeo Waters 410 con un controlador Water Automated Gradient Controller. Se detectó a 470 nm en un detector Ultravioleta-Visble, Spectra Focus de Thermo Separation Products. La composición de la fase móvil es una mezcla ACN-H_2O en proporción 85:15 a un pH=4.5 (buffer de acetatos). Se inyectó un volumen de 200µL

Caracterización del producto de degradación

El producto de degradación y los estándares de aminas, sin derivatizar, fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja, en un equipo con transformada de Fourier (FT-IR) de Thermo-Nicolet Modelo 1510. La muestra fue analizada por película sobre celda de ATR.

Caracterización mediante espectrometría de masas por inducción directa

Los espectros de masas de los productos de degradación y los estándares se obtuvieron en un equipo Advion Expresion S, por introducción directa a una fuente de ionización ESI con un Ffujo de disolvente (metanol) de 0.2 mL/min.

Resultados y discusión

Crecimiento de *Chlorella vulgaris*

La fase estacionaria de *Chlorella vulgaris* en un cultivo en ausencia de proteosa se establece a los 32 días tras las inoculaciones. Etapa donde las sales de amonio son añadidos.

La evaluación del control de microalgas muestra un valor constante de biomasa durante el tiempo de experimentación. De manera análoga el crecimiento del testigo se mantiene invariable.

Estudios de biodegradación

Estabilidad del acetato de amina en el medio de cultivo

El análisis del blanco de acetato de amina (preparado en el momento del análisis cromatográfico), frente a la concentración obtenida en el testigo de acetato (sometido a condiciones de luz fría y temperatura ambiente), muestra que la concentración las sales de amonio se mantiene relativamente constante a lo largo del ensayo. con un porcentaje de recobro del 93.4 % del acetato de dodecilamina, similar al encontrado para las sales de C_8 y C_{12}. Por lo que se descartan efectos de adsorción degradación fotoquímica.

Por su parte, el análisis cromatográfico del testigo de ácido acético no presenta señales que puedan atribuirse a un falso positivo en la detección de las aminas.

Bioensayos simples con acetatos de aminas

En análisis cromatográfico de los bioensayos revela un cambio en la concentración de las sales de amonio en función del tiempo. Los derivados con cuantificados a un tiempo de retención de 5, 7 y 14 minutos para los derivados de octil, dodecil y tetradecilamina respectivamente. Cada muestra es inyectada por triplicado con un coeficiente de variación del 2%.

La Figura 1 muestra el cambio en la concentración de A-C_8NH_2, A-$C_{12}NH_2$y A-$C_{14}NH_2$ en los ensayos analizados. Los datos presentados son el promedio del bioensayo y su duplicado. A excepción del ensayo con acetato de octilamina, los bioensayos expuestos a dodecil y tetradecilamina muestran una disminución drástica del agente (mayor al 50%) durante las primeras cinco horas de exposición, efecto al que sigue un cambio gradual en la concentración hasta un valor cercano al 2% de remanente. Este comportamiento sugiere en primer momento la adsorción inmediata de la amina en la pared celular de la microalga (Tsang et al., 1999), seguido por un proceso de intercambio iónico y probable puente hidrógeno (Wong, 1992).

Diversos tipos de microalgas, entre ellas *Chlorella vulgaris,* han mostrado su eficacia en la degradación de compuestos nitrogenados, especialmente colorantes azoícos (El-Sheekh et al. 2009). Algunas de estas algas son capaces de eliminarlos de una solución mediante bioacumulación o biotransformación (Lei et al., 2002). Procesos que aunados a la limitación de los nutrientes en el medio en fase estacionaria aluden al aprovechamiento de la amina como fuente de carbono y nitrógeno, además de su probable adsorción en la pared celular de la microalga.

Adicionalmente, los resultados a dos niveles de concentración de acetato de dodecilamina muestran una dependencia entre la cantidad de amina agregada y la velocidad de degradación en las primeras horas de exposición, siendo menor ésta última cuando la cantidad de agente en el medio aumenta. Esto sugiere que una cantidad grande amina requiere un periodo prolongado de adaptación inicial de las células antes de comenzar la remoción del agente externo, comportamiento que también ha sido observado en los estudios de biodegradación de acetato de dodecilamina con la bacteria *Bacillus polymixa* (Deo y Natarajan, 1998).

Por su parte, el ensayo con acetato de octilamina no presenta variaciones importantes en la concentración, como consecuencia del corto tiempo de exposición (establecido de acuerdo al alto nivel de toxicidad y baja concentración de la amina en el agente de flotación), sin embargo, comparado con el comportamiento de *Chlorella vulgaris* frente a las aminas de doce y catorce carbonos, el cambio nulo indica la incapacidad de la microalga para asimilarla.

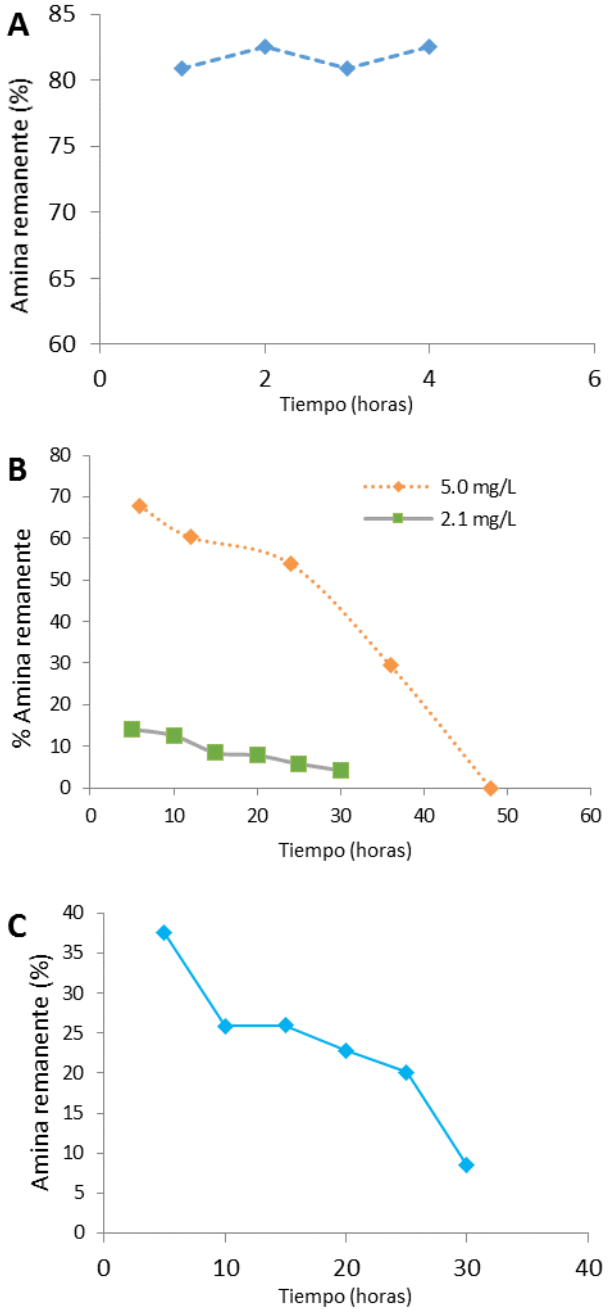


Figura 1. Cambio en la concentración de A. A-C_8NH_2 2.1 mg/LB. A-$C_{12}NH_2$ 2.1 y 5 mg/L C. A-$C_{14}NH_2$ 2.1 mg/L

Bioensayos mixtos con acetatos de aminas

Los ensayos simples muestran la capacidad de *Chlorella vulgaris* para consumir las sales de aminas de doce y catorce, sin embargo, algunos estudios sugieren que las mezclas de aminas pueden ser más toxicas que los ensayos individuales (Blanck, 1985). Ante esto, se plantearon bioensayos mixtos A-C_8NH_2- A-$C_{12}NH_2$ y A-$C_{12}NH_2$- A-$C_{14}NH_2$, con la finalidad de evaluar el cambio de la concentración cuando existen dos sales de amonio en el medio. Los resultados obtenidos del análisis cromatografico se muestran en la Figura 2. Dada la toxicidad de la amina de ocho carbonos, el ensayo mixto con dodecilamina se realizó a un corto periodo de tiempo de exposición. La concentración inicial para cada amina es de 2.1 mg/L.

Los valores obtenidos exponen la poca desviación de la concentración de la sal de amonio de ocho carbonos, contrario a lo observado en la sal de dodecilamina con una disminución importante de cerca del 80% apenas a las primeras cuatro horas de exposición.

El comportamiento observado se explica en términos del logaritmo del coeficiente octanol-agua ($logP_{ow}$), medida de la hidrofobicidad de los compuestos y directamente relacionado con la facilidad con que éstos pueden acumularse o ser asimilados por la pared celular de los microorganismos. Sobre esto, Geyer, Politziki y Freitag desarrollaron un modelo de predicción ecotoxicologico donde se establece una correlación lineal entre el $logP_{ow}$ y el factor de bioacumulación de compuestos orgánicos en un alga de la especie *Chlorella* (Geyer et al., 1984). Relación que establece un mayor efecto de bioacumulación (o asimilación, para fines de este estudio) en la pared celular del alga cuando el $logP_{ow}$ de los compuestos es mayor a 4.

Para las aminas de ocho y doce carbonos el valor de $logP_{ow}$es de 3.094 y 5.132 respectivamente (Thewalim et al., 2011), por lo que, basado en estos valores y la relación trazada por Geyer y colaboradores, *Chlorella vulgaris* selecciona a la sal de amina de doce carbonos sobre la de ocho.

Por su parte, los valores de $logP_{ow}$ de dodecil y tetradecilamina son 5.132 y 6.151 respectivamente (Thewalim et al., 2011), datos que aunado a lo presentado en el ensayo mixto, exponen la capacidad de la microalga para asimilar ambas aminas a una velocidad similar.

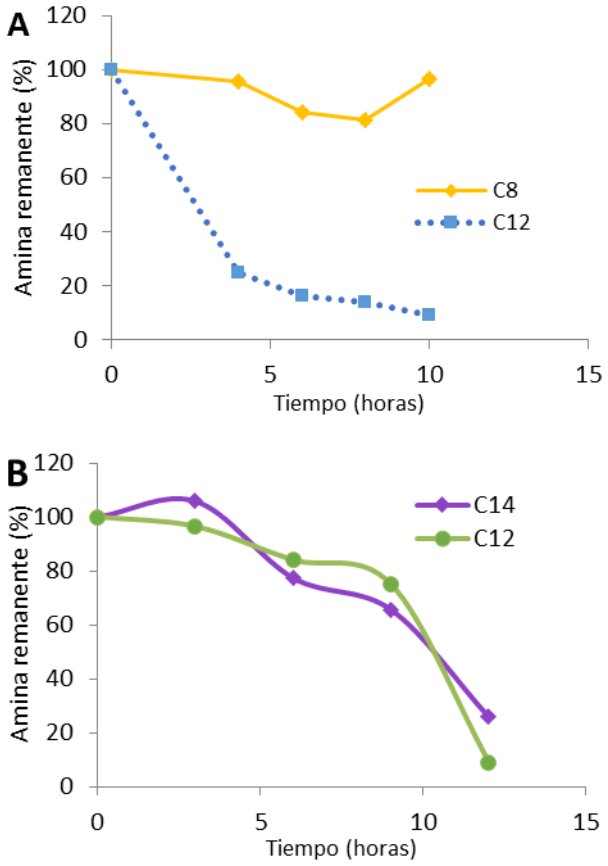


Figura 2. Cambio en la concentración de **A.** A-C_8NH_2 - A-$C_{12}NH_2$ 2.1 mg/L y **B.** A-$C_{12}NH_2$- A-$C_{14}NH_2$2.1mg/L

Adicionalmente, en los ensayos simples se observó que el acetato de tetradecilamina presentaba una reducción ligeramente más lenta comparada con la del acetato de dodecilamina a la misma concentración, efecto no observado en el ensayo mixto ya que ambas aminas presentan una disminución similar, lo anterior indica que la velocidad de degradación está limitada únicamente por la cantidad de biomasa depositada en el bioensayo, única diferencia entre el ensayo simple y mixto. Por lo que la cantidad de biomasa es considerada un factor importante en la asimilación e incluso podría modificar la sensibilidad de las algas hacia las aminas.

Caracterización del producto de degradación

Análisis por espectroscopia infrarroja

Algunos microorganismos son capaces de transformar aminas, mediante reacciones oxidativas, en aldehídos o compuestos nitro (Araujo et al., 2010; Sosa, 2014). Con base en esto, se obtuvieron los espectros infrarrojo de los productos de degradación a 48 horas de exposición mostrados en la Figura 3.

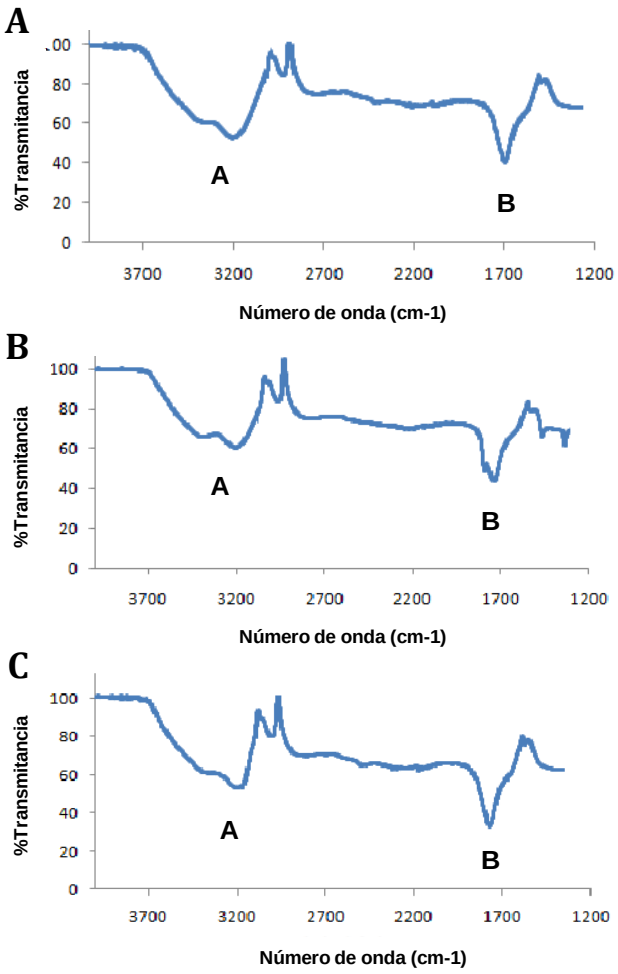


Figura 3. Espectros infrarrojos de los productos de degradación a 48 horas de exposición de **A.** Acetato de octilamina **B.** Acetato de dodecilamina **C.** Acetato de tetradecilamina.

En el espectro existen dos conjuntos de señales importantes (presentadas como A y B), las primeras en 3200-3500 cm^{-1} indican la presencia de agua en el medio, así como la existencia del grupo amino debida al estiramiento asimétrico del enlace N-H. Mientras que la banda en 1660 cm^{-1} que sugiere la suma de dos señales denota la presencia de más de una funcionalidad, siendo el carbonilo una de ellas.

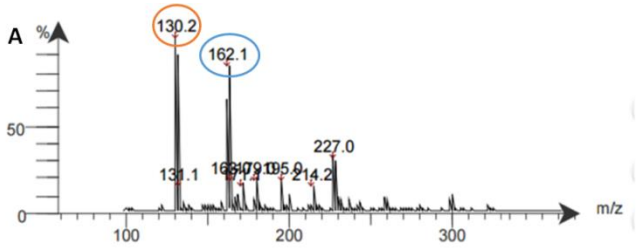
En relación a lo observado, en estudios biológicos con proteínas se han obtenido señales cercanas a 3300 cm^{-1} debido a la tensión del enlace N-H, así como un desplazamiento del carbonillo a un número de onda de 1660 y 1630 cm^{-1} por la tensión del enlace C-O (Barraza et al., 2013), estos valores plantean, sin llegar a ser contundente, la presencia de proteínas en el bioensayo.

Análisis por espectrometría de masas

Por su parte, diversas investigaciones de degradación con bacterias de agentes de flotación, muestran la capacidad de los microorganismos para suplir sus requerimientos de nitrógeno y carbono con este tipo de compuestos, premisa que también es aplicada a este estudio. Durante este proceso de aprovechamiento ocurren diferentes reacciones secuenciales que incluyen la descarboxilación, desaminación, hidrolisis y finalmente la oxidación de las aminas. Y si bien, el paso esencial es la generación de un aminoácido y otras reacciones metabólicas típicas de los productos formados a partir del mismo (Deo y Natarajan, 1998), no se descarta la presencia de derivados nitro o aldehídos en el bioensayo. Por lo que, se obtienen los espectros de masas (por inducción directa) de octil, dodecil y tetradecilamina y los bioensayos con acetato de dodecilamina a 24 y 48 horas de exposición. Tanto los estándares como los ensayos se analizan por ionización química con metanol (ESI), técnica que únicamente permite observar iones moleculares, aductos y ocasionalmente algunos fragmentos. El espectro de masas de las aminas, se presenta en la Figura 4.

En el caso de las aminas primarias analizadas por ESI, se generan dos señales importantes, la primera corresponde al ión $[R\text{-}NH_3]^+$ (pico base) como consecuencia de la adición de un protón a cada molécula de amina, mientras que la segunda indica la existencia del ión $[M+H+CH_3OH]^+$, donde M es la amina, cuya formación se debe al acoplamiento de una molécula de disolvente al compuesto protonado (Nova, 2015). Para cada uno de los espectros anteriores, la tabla 3, muestra la relación de señales para los iones antes descritos.

Adicionalmente, en los espectros de la amina de ocho y doce carbonos se observan señales débiles en 227, 298. 6 y 226.7 m/z, que pertenecen a los clusters de metanol formados al contacto con la fuente de ionización, puesto que no existe una separación previa de los mismos.



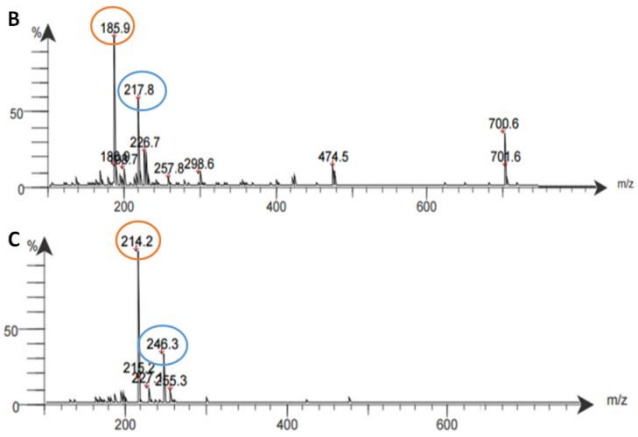


Figura 4. Espectros de masas por ESI de **A.** Octilamina **B.** Dodecilamina y **C.** Tetradecilamina

Tabla 3. Relación de las señales con los iones formados

Amina	Masa molecular (uma)	Iones formados	
		$[R\text{-}NH_3]^+$	$[M+H+CH_3OH]^+$
Octil	129.5	130.2 m/z	162.1 m/z
Dodecil	185.4	185.9 m/z	217.8 m/z
Tetradecil	213.4	214.2 m/z	246.3 m/z

Por su parte, el espectro de los ensayos de acetato de dodecilamina a 24 horas y 48 horas de exposición se presentan en la Figura 5. Después de un día de exposición, el espectro presenta un pico base en una relación carga/masa de 214.2 que corresponde al ión M+H, donde M es el probable compuesto de degradación con una masa molecular de 213 uma, valor que indica la presencia de un átomo de nitrógeno en la molécula, que no pertenecen a los aminoácidos dada la relación m/z, ya que estos se presentan a valor mucho más altos.

Además, se observa la señal de un aducto causado por la adición del disolvente al compuesto protonado en una m/z de 246.3, así como un remanente de la amina agregada en un valor de 186.2 m/z.

Por su parte el espectro a 48 horas de exposición ya no muestra la señal característica de la amina ni la asignada al producto de degradación, en su lugar se observa un pico base en 299.1 m/z seguido por una señal en 171 m/z, ambos asociados a los clusters del metanol. Ante esto, se establecen dos posibilidades, la sugiere una conversión directa a la mineralización de la amina que posteriormente es aprovechada en la síntesis de aminoácidos. Mientras que la segunda, y más viable, expone que el producto de degradación es también asimilado por la especie.

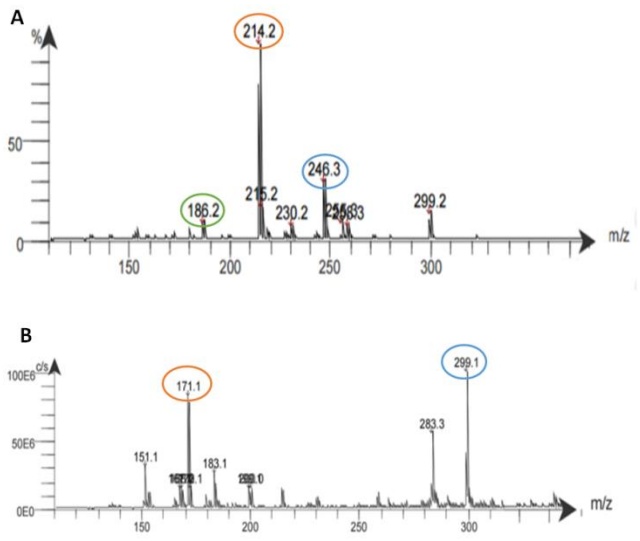


Figura 5. Espectro de masa por ESI del bioensayo con acetato de dodecilamina a **A**. 24 horas y **B**. 48 horas de exposición

Conclusiones

Los resultados obtenidos en el estudio demuestran la capacidad de *Chlorella vulgaris* para degradar dos de las sales de amino tres aminas comúnmente utilizadas en agentes de flotación.

Los ensayos simples de los acetatos de dodecil y tetrdecilamina revelan la reducción drástica de la concentración inicial cuando son añadidos a un cultivo líquido de *Chlorella vulgaris*, a diferencia de la amina de ocho carbonos que no puede ser asimilada por la especie.

Por su parte, el estudio a dos niveles de concentración sugiere una dependencia de la velocidad de degradación en función de la concentración inicial de la sal de amina. Efecto que alude al tiempo de adaptación que requiere la microalga antes de la remoción del agente.

Asimismo, existe una relación entre el número de carbonos y la capacidad de absorción de la microalga, ligado a su vez con la hidrofobicidad de los compuestos. Un mayor carácter apolar en la molécula permite una afinidad superiorcon la pared celular en la microalga y en consecuencia es mejor asimilada. De esta manera, el orden de asimilación/degradación de las aminas empleados en el ensayo es:

$$A\text{-}C_8NH_2 <<< A\text{-}C_{12}NH_2 < A\text{-}C_{14}NH_2$$

Disposición también dictada por la toxicidad de las aminas siendo la primera más tóxica que sus pares.

Por su parte, la caracterización del producto de degradación no establece de manera contundente la identidad del mismo. Mientras el análisis por infrarrojo sugiere la existencia de aminoácidos en el medio como consecuencia del aprovechamiento de la fuente nitrógeno que representan las sales de aminas, la espectrometría de masa por inducción directa presenta un probable nitrocompuesto (descartando aminoácidos por relación m/z). Lo anterior sugiere una degradación extensiva de la amina hasta la mineralización o bien en el aprovechamiento por la microalga del producto como fuente de carbono y nitrógeno.

Como último punto, dado que la mineralización de la sal de amina sugiere una conversión a amoniaco y nitratos, un seguimiento de la concentración de nitrógeno total durante los ensayos revelaría las posibles pérdidas o en su caso confirmaría la conversión total de la amina al nitrocompuesto o aminoácido. Además, se sugiere el análisis de la biomasa de la microalga mediante técnicas de extracción en fase sólida con la finalidad de identificar la posible adsorción de la amina e incluso del producto de degradación.

Agradecimientos

Al Colegio de Profesores de la Facultad de Química de la UNAM y a la sección 024 de la AAPAUNAM por al apoyo otorgado a través de la Cátedra Fernando Orozco en el periodo de abril a septiembre de 2015.

Al Dr. Mario Villalobos por su apoyo en el uso de sus instalaciones de su laboratorio para fines de este proyecto.

Referencias

Araujo D., YoshidaM., Takashi J., Carvalho C., Stapelfeldt, F. (2010). Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore*Int. Biodeterior. Biodegradation*, 64: 151-155.

Barraza G., De la Rosa L., Martinez A., Castillo H., Cotte M., Alvarez E. (2013). La microespectroscopía de infrarrojo con tranformada de fourier (FTIRM) en el estudio de sistemas biológicos. *Rev. Latinoamer. Quím*, 41(3), 125-148.

Chockalingam E., Subramanian S., Natarajan K. (2003). Studies on biodegradation of organic flotation collectors using Bacillus polymyxa. *Hydrometallurgy*, 71: 249-256.

DeoN., &Natarajan K. (2008). Biodegradation of some organic flotation reagents by bacillus polymyxa. *Bioremediat. J.*, 2: 205-214.

El-Sheekh M., Gharieb M., &Abou-El-Souod G. (2009). Biodegradation of dyes by some green algae and cyanobacteria.*Int. Biodeterior. Biodegradation,* 82: 699-704.

El-Sheekh M., Hamouda R., &Nizam A. (2013). Biodegradation of crude oil by Scenedesmusobliquus and Chlorella vulgaris growing under heterotrophic conditions.*Int. Biodeterior. Biodegradation*, 82: 67-72.

Geyer H., Politziki G., &FreitagD. (1984). Prediction of ecotoxicologicalbehaviour of chemicals: relationship between n-octanol/water partition coefficient and bioaccumulation of organic chemicals by alga Chlorella. *Chemosphere*, 13: 269-284.

Ghasemi Y., Rasoul S., &Fotooh E. (2011). The biotransformation, biodegradation and bioremediation of organic compounds by microalgae.*J. Phycol.*, 47: 969-980.

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.*J. Chromatogr. A.*, 1055: 77-85.

Lei A., Wong Y., Tam N. (2002). Removal of pyrene by different microalgal species. *Water Sci. Technol.*, 46, 195-201.

Morris H., Quintana M., Almareles, Á., & Hernández, L. (1999). Composición bioquímica y evaluación de la calidad proteíca de la biomasa autotrófica de Chlorella vulgaris. *Rev Cubana AlimentNutr.,* 13: 123-128.

Nova 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 de Licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, México.

Suali E., Sarbatly R. (2012). Conversion of microalgae to biofuel. *Renew. Sust.Energ. Rev.*, 16: 4316-4342.

Syed S., Ashok A., Indhumathi P. (2015). The Uses of Chlorella Vulgaris as Antimicrobial Agent and as a Diet: the Presence of Bio-active Compounds which caters the Vitamins, Minerals in General. *J. BioSci.Biotechnol.,*7(1), 185-190.

Tahri N., Wifak B., Hanane S., El ghachtouli N., (2013). Biodegradation: Involved Microorganisms and Genetically Engineered Microorganisms, Biodegradation - *Life of Science, In Tech.* p. 378.

Thewalim Y., Bruno O., Colmsjo A. (2011). Study of the gas chromatographic behavior of selected alcohols and amines. *Anal.Bioanal. Chem.*, 399: 2335-1345.

Tsang K., Lau S., Tam Y., & Wong S. (1999). Biodegradation capacity of tributyltin by two Chlorella species. *Environ. Pollut.*, 105: 289-297.

Wong B., Oberholser K., (1992). Amine-Algae Interactions: Cation Exchange and Possible Hydrogen Bonding. *Environ. Sci. Technol*, 26: 1523-1526.

Yan H., Pan G. (2004). Increase in biodegradation of dimethyl phthalate by Closteriumlunula using inorganic carbon. *Chemosphere*, 55: 1281-1285.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Efecto de la adición de aminas usadas como colectores en el crecimiento de *Chlorella vulgaris*

*López Santiago Norma Ruth[1], López Hernández Leiny Karla[1], Gutiérrez Ruiz Margarita E.[1], Ceniceros Gómez Agueda Elena[1], Martínez Jardines Luis Gerardo[2], Morales Zamudio Enrique[3]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Laboratorio de Biogeoquímica Ambiental. Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México. Instituto de Geología. Av. Universidad 3000, Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510, México.
[3]LEACSA. Alfonso Esparza Oteo 63, Guadalupe Inn, Álvaro Obregón, Ciudad de México, C.P 01020, México.

*Autor para correspondencia: nruthls@yahoo.com

Recibido:

20/mayo/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Chrorella vulgaris, aminas, parámetros de crecimiento

Keywords

Chrorella vulgaris, amines, growth parameters

RESUMEN

El estudio expone la capacidad de *Chlorella vulgaris* para reproducirse en presencia de sales de amonio empleadas como agentes de flotación. El crecimiento de los cultivos se monitoreo con base en los parámetros de absorbancia y biomasa mediante un equipo de espectroscopia UV-VIS y gravimetría. Los ensayos muestran un aumento en la biomasa tras la adición de las aminas, con una tasa de crecimiento menor a la referencia, lo que supone una inhibición en el desarrollo. Adicionalmente, se obtuvieron tiempos de generación superiores al testigo que alude a un lento aumento de microorganismos. Sin embargo, el estudio demuestra la habilidad de *Chlorella vulgaris* para producir biomasa mediante un mecanismo heterotrófico, aún en presencia de contaminantes. Efecto también relacionado con el número de carbonos presentes en la cadena y la concentración de la amina parámetros directamente proporcionales a la tasa de crecimiento e inversas al tiempo de generación, consecuencia de la cantidad de nutrientes en el medio.

ABSTRACT

The study provides the ability *Chlorella vulgaris* to reproduced in the presence of ammonium salts, used as flotation agents. The crop growth was determined based on the absorbance and biomass by UV-VIS spectroscopy and gravimetry. Tests show an increase in biomass after addition of the amines with growth rate is less than the reference which means witness a development inhibition of the cells. Additionally, build times are higher, which translates as a slow growth of microorganisms. Growth, even in the presence of pollutants, demonstrates the ability of *Chlorella vulgaris* to produce biomass by means of a heterotrophic. Finally, it was observed that both the number of carbons in the chain and the amine concentration are directly proportional to the growth rate and reverse at the time of generation, because of the amount of nutrients in the environment.

Introducción

Los microorganismos y en particular las microalgas se utilizan como indicadores biológicos de la contaminación en estudios ecotoxicológicos. En ellos se pretende determinar la relación que existe entre la cantidad de compuesto químico a la que el organismo es expuesto y la naturaleza y grado de sus efectos perjudiciales. La relación dosis-respuesta proporciona la herramienta necesaria para el análisis de los peligros potenciales que presentan los productos químicos para el medio ambiente (Cid-Blanco, 2014), en este caso particular los agentes de flotación a base de aminas. Para cuantificar el efecto de un compuesto se puede recurrir a diferentes parámetros: mortalidad, inmovilidad, inhibición del crecimiento de la población o la alteración del comportamiento, entre otras (Puig, 2013; Cid-Blanco, 2014). Los bioensayos de toxicidad consisten en la exposición de grupos de organismos, a concentraciones definidas del tóxico por un tiempo determinado.

Para los fines anteriores, es preciso preparar un cultivo de los microorganismos del estudio, que consiste en proporcionarles las condiciones físicas, químicas y nutritivas adecuadas para que puedan multiplicarse de forma controlada; los cultivos sólidos se utilizaron para preservar la cepa mientras que los medios líquidos son empleados para realizar los bioensayos (Madigan et al., 2009). El siguiente apartado describe un crecimiento en este último.

Crecimiento microbiano en medio líquido

En un medio líquido, las células se reproducen de manera independiente dando lugar a una suspensión. Si los microorganismos además se encuentran bajo un régimen típico en un sistema cerrado donde el suministro de alimentos es limitado, las células presentan diferentes fases de crecimiento en función de la reacción de la población a los cambios de las condiciones del ambiente que dependen a su vez de la inoculación, la concentración de nutrimentos, intensidad de luz y temperatura (Becker, 1995). En un cultivo discontinuo se pueden diferenciar cuatro fases en la evolución de los parámetros que miden el crecimiento (Madigan et al., 2009):

- *Fase lag* o de adaptación, etapa donde los microorganismos adaptan su metabolismo a las nuevas condiciones ambientales (abundancia de nutrientes y condiciones de cultivo), para iniciar la fase de crecimiento exponencial.
- *Fase exponencial o logarítmica (fase log)*, en ella la velocidad de crecimiento es máxima y el tiempo de generación es mínimo. Durante esta fase los microorganismos consumen a velocidad máxima los nutrientes del medio.
- *Fase estacionaria*, durante este periodo no se observa un aumento en el número de microorganismos debido a que la tasa de crecimiento disminuye y el número de muertes microbianas compensa el de células nuevas por lo que la población se estabiliza. Las células en fase estacionaria desarrollan un metabolismo diferente al de la fase exponencial y representan con mayor fidelidad el estado metabólico real de los microorganismos en ambientes naturales. . Existen diversas razones por las que un cultivo llega a la fase estacionaria, la principal implica el agotamiento de algún nutriente. Otra causa aparente es la generación durante la fase exponencial de metabolitos secundarios y productos de desecho.
- *Fase de muerte*, se produce una reducción del número de microorganismos viables del cultivo, debido a la acumulación de residuos tóxicos. En esta etapa el número de decesos sobrepasa el número de células formadas el cultivo, por lo que los parámetros de crecimiento del cultivo disminuyen considerablemente.

De las anteriores, la *fase logarítmica* permite, mediante un ajuste matemático, determinar la tasa de crecimiento del cultivo, parámetro que se expresa como el incremento del número de células en un determinado tiempo con unidades de h^{-1}, ecuaciones 1 y 2 (Pumarola, et al. 1999). Durante la *fase exponencial*, la velocidad de crecimiento es constante, por lo que su representación logarítmica se presenta como una diagonal hacia arriba donde la pendiente corresponde a la *tasa de crecimiento* (Brock et al., 2004), calculada a partir de la siguiente ecuación.

$$lnN_t = lnN_0 + kt \qquad Ecuación\ 1$$

Donde N_t es número final de células al tiempo t,

N_0 es el número inicial de células

t es el tiempo transcurrido

k es la tasa de crecimiento

Por su parte, la tasa de crecimiento está relacionada con el tiempo de generación a través de la ecuación 2

$$k = \frac{\ln 2}{\tau} \qquad Ecuación\ 2$$

Donde τ es el tiempo de generación.

El presente trabajo examina la viabilidad de crecimiento de *Chlorella vulgaris* en medios de cultivo adicionados con aminas alifáticas, comúnmente empleadas como colectores en procesos de flotación. Adicionalmente, se estudia el efecto a corto tiempo de estos agentes en el crecimiento del microorganismo.

El análisis reciente de un agente de flotación mostró una composición mayoritaria de C_{12}≈85%, seguido de C_{10}≈8%, C_8≈3%, C_{14}≈2.55% y C_{16}<1% (Sosa et al., 2014). De las anteriores se seleccionaron las aminas de ocho, doce y catorce carbonos para realizar las pruebas en microalgas.

Metodología

Reactivos, materiales y equipos

Se utilizaron sales de amonio preparadas a partir de ácido acético glacial de la casa comercial J.T. Baker con una pureza del 99.7% y estándares de aminas alifáticas Sigma-Aldrich con una pureza igual o mayor de 98%: octilamina, dodecilamina y tetradecilamina. Medio de cultivo Bristol-proteosa-peptona (P-P) No. 3 MCD LAB, agua tipo I. Adicionalmente se empleó un autoclave marca Presto, un espectrofotómetro UV-Vis Varian Modelo CARY3E, una balanza analítica Sartorius modelo 1416MP8 con resolución de 0.0001 g y una centrifuga Hettich Zentrifugen Universal 30 F.

Cepa

La microalga *Chlorella vulgaris*, se adquirió en el Laboratorio de algas continentales de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México.

Curvas de crecimiento

Todos los cultivos empleados en el ensayo se desarrollaron a temperatura ambiente e iluminación artificial (luz fría). Se emplearon dos parámetros para el monitoreo del crecimiento; absorbancia y biomasa. La primera fue determinada mediante un espectrofotómetro UV-Visible a una longitud de onda de 670 nm, máximo para las células que tienen clorofila. Mientras que la cantidad total de biomasa se obtuvo mediante el análisis gravimétrico de la masa seca por unidad de volumen. Previo a la determinación son centrifugados 10 mL del medio y el exceso de agua es retirado mediante decantación y evaporación.

Curva de crecimiento del testigo de Chlorella vulgaris

La construcción de la curva de crecimiento testigo inicia con la inoculación de la especie en medio Bristol, en condiciones estériles, a partir de un cultivo sólido de *Chlorella vulgaris*. La absorbancia y biomasa del cultivo testigo (no sometido a la exposición con aminas) fue monitoreada por un total de 600 y 840 horas en ausencia y presencia de la fuente de carbono y nitrógeno (proteosa-peptona) respectivamente. En ambos métodos el cultivo fue previamente homogenizado por agitación.

Curva de crecimiento en presencia de aminas (bioensayos)

Las curvas de crecimiento de los bioensayos se construyeron mediante la determinación de la biomasa de cada uno de los experimentos con microalgas a partir de la adición de la sal de amonio correspondiente de las aminas de ocho, doce y catorce carbonos; acetato de octilamina (A-C_8NH_2), acetato de dodecilamina (A-$C_{12}NH_2$), y/o acetato de tetradecilamina (A-$C_{14}NH_2$). Se realizaron ensayos simples y ensayos mixtos. A diferencia del testigo, los ensayos de exposición se realizaron a un menor tiempo, la Tabla 1 presenta las condiciones correspondientes para las aminas empleadas en cada caso. En los ensayos simples, el volumen de alícuota del cultivo de partida fue de 1.5 mL para un volumen final de 10 mL. Mientras que en los ensayos mixtos el volumen de la alícuota del medio fue de 1 mL con un volumen final de 10 mL

Tabla 1. Condiciones de exposición de los bioensayos (*concentración por amina).

Ensayos simples		
Amina	**mg/L**	**Tiempo (hrs)**
A-C_8NH_2	2.1	1, 2, 3, 4
A-$C_{12}NH2$	2.1	5,10, 15, 20, 25, 30
	5.0	6, 12, 24, 36, 48
A-$C_{14}NH_2$	2.1	5,10, 15, 20, 25, 30
Ensayos mixtos		
Mezcla de aminas	**mg/L**	**Tiempo (hrs)**
A-C_8NH_2- y A-$C_{12}NH_2$	2.1*	2, 4, 6, 8
A-$C_{12}NH_2$- y A-$C_{14}NH_2$	2.1*	3, 6, 9, 12

Cada lote de experimentos (por nivel de concentración y tiempo de exposición), consistió de los siguientes ensayos:

- **Blanco microalgas.** Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris*

- **Testigo de ácido acético**. Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y ácido acético en la misma concentración que el bioensayo
- **Blanco de acetato de amina.** Disolución de acetato de amina en la misma concentración que el bioensayo (no sometido a las condiciones experimentales)
- **Testigo de acetato de amina.** Medio de cultivo estéril y acetato de amina bajo las mismas condiciones experimentales que el bioensayo
- **Bioensayo**. Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y acetato de amina
- **Duplicado (bioensayo).** Cultivo líquido de *Chlorella vulgaris* y acetato de amina.

Resultados y discusión

Curva de crecimiento del testigo de *Chlorella vulgaris*

La Figura 1 muestra las curvas de crecimiento del cultivo en ausencia y presencia de proteosa-peptona (fuente de nitrógeno y carbono para el crecimiento de los cultivos de la microalga). Los resultados exponen un menor crecimiento del cultivo de *Chlorella vulgaris* en ausencia de proteosa-peptona comparado con el cultivo que cuenta con dicha fuente. Sin embargo, en ambas es posible distinguir las principales fases de crecimiento enumeradas a continuación:

- *Fase lag*. Ambos cultivos de *Chlorella vulgaris* poseen una fase de adaptación inferior a 5 días. Durante este tiempo la microalga se ajusta a la composición del nuevo medio y en consecuencia la velocidad de crecimiento es significativamente baja comparada a las fases posteriores.
- *Fase log.* El aumento exponencial de la densidad poblacional de la microalga ocurre hasta aproximadamente a los treinta días para el cultivo sin P-P y cerca de los quince días con P-P. Durante esta etapa las células se dividen a una velocidad determinada por la naturaleza de la microalga y el cultivo.
- *Fase estacionaria*. Esta fase se presenta a los 32 días sin P-P y a partir de los 15 con P-P. En esta fase el número de células que se han dividido en el cultivo impide que todas reciban la misma cantidad de luz, por lo que aunado a la limitación de los nutrimentos del cultivo y la acumulación de residuos tóxicos la velocidad de crecimiento se reduce. En este periodo la respiración celular juega un papel importante (Brock, et al. 2004) puesto que la degradación oxidativa de las sustancias sintetizadas evita el incremento celular y se establece un equilibrio entre el proceso de división y de muerte debido a la degradación. En consecuencia, la biomasa permanece constante en función del tiempo.

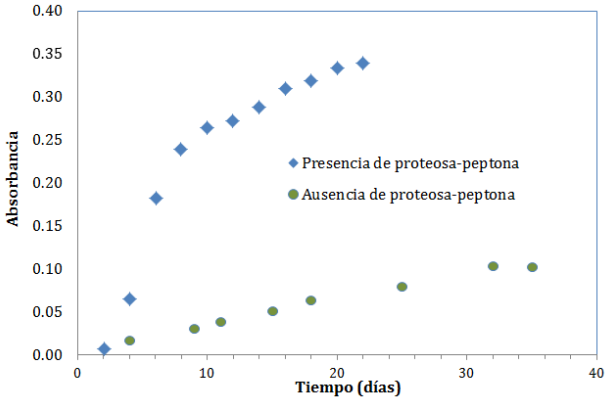


Figura 1. Curvas de crecimiento de *Chlorella vulgaris* en ausencia y presencia de P-P.

Todos los cultivos empleados en los bioensayos se encuentran en fase estacionaria por lo que el cambio en la biomasa de *Chlorella vulgaris* depende únicamente del efecto de la sal de amonio respectiva.

Crecimiento en ensayos simples con aminas

Efecto de la adición de ácido acético a los cultivos de Chlorella vulgaris

La acidez o basicidad del medio de cultivo es un parámetro importante para el crecimiento celular por lo que su variación en los ensayos de biodegradación debe ser monitoreado (Gulnaz y Dincer, 2009). En el estudio realizado, los agentes fueron adicionados como acetatos. Mientras las aminas poseen un carácter básico, que resulta tóxico para la microalga, las sales de amonio presentan valores cercanos a pH 5.0. Adicionalmente a lo largo del experimento el pH se mantiene ~6.5, como consecuencia del sistema amortiguado (fosfatos) del medio de cultivo (Bristol). Con base en lo anterior, se revisó el efecto de la adición de ácido acético, en la misma proporción que en los bioensayos. En la Figura 2 se presentan los gráficos que ilustran el cambio en la biomasa en función del tiempo del control y los blancos con ácido acético en la misma concentración que el bioensayo, se omite el ensayo de octilamina debido al corto periodo de exposición.

Comparado con el blanco de microalgas, no se aprecian diferencias significativas debidas a la adición de ácido acético, por tanto, se deduce que todos los cambios de biomasa en los bioensayos se deben principalmente a la acción de la amina.

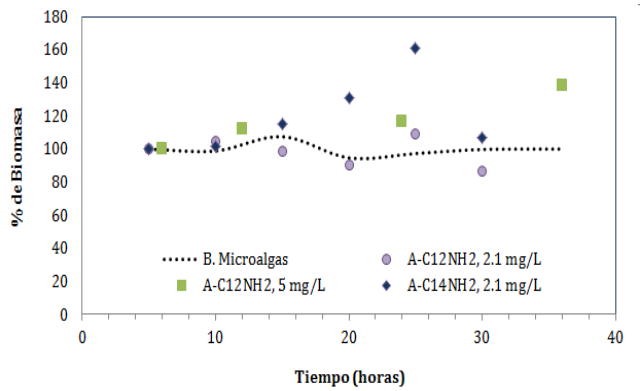


Figura 2. Cambio en la biomasa en los ensayos con ácido acético en función del tiempo.

Efecto de adición acetato de dodecilamina (A-$C_{12}NH_2$)

Se encuentra reportado que el componente mayoritario en los agentes de flotación es C_{12} (Sosa et al., 2014), por lo que el efecto de la adición de la sal de amonio de esta amina se examinó a dos niveles de concentración. En la Figura 3 se muestra el cambio en la biomasa del blanco de microalgas y el promedio de los cultivos expuestos (bioensayo y duplicado) a 2 niveles de concentración (2.1 y 5 mg/L).

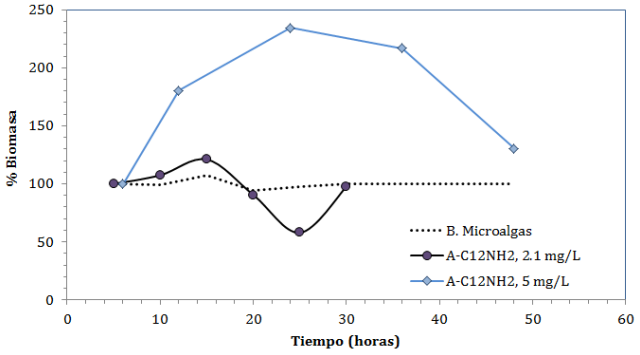


Figura 3. Cambio de biomasa para los testigos y los cultivos expuestos a A-$C_{12}NH_2$ 2.1 mg/L y 5 mg/L en función del tiempo.

En este estudio ambos cultivos muestran un corto periodo de adaptación (< 6 hrs), seguido de un aumento importante de biomasa, efecto que difiere con el blanco de microalgas cuya biomasa se mantiene constante a lo largo del tiempo. Dado que en fase estacionaria la tasa de crecimiento es igual a la tasa de muerte celular, los gráficos de la Figura 3 indican que el aumento de células es capaz de superar las pérdidas por degradación. Este comportamiento concuerda con la capacidad algunas especies de algas para captar fuentes de carbono orgánico (El-Sheekh, et al. 2013).

Posterior a 15 horas de exposición para el cultivo a 2.1 mg/L y a 24 horas para el cultivo con 5 mg/L de A-$C_{12}NH_2$, la biomasa de los cultivos disminuye, comportamiento que es interpretado como un proceso de muerte celular debido a la posible intoxicación de la microalga o incluso el probable producto de degradación. Sin embargo, en el caso del cultivo expuesto a 2.1 mg/L muestra un aumento repentino tras 30 horas de exposición que indica una posible recuperación después de la adición del agente, este patrón ha sido observado en la exposición de *Chlorella vulgaris* al pesticida isoproturon, que en concentraciones altas inhibe del crecimiento seguido de un leve aumento de células (Rioboo, et al. 2003).

La Tabla 2 muestra los parámetros de crecimiento para los cultivos expuestos, descritos en apartados posteriores, y el testigo de microalgas. Comparado con el testigo en ausencia de proteosa, es evidente una diferencia en el crecimiento de la microalga. Dicho efecto ha sido observado en diversas especies de microalgas (Blanck, 1985) y se explica mediante la inhibición de fotosíntesis y la fijación del nitrógeno tras la adición de aminas empleadas en procesos de extracción (Crist et al., 1992). Estudios con la bacteria *Bacillus polymyxa* (Chockalingam et al., 2003) han mostrado una respuesta positiva a la adición de A-$C_{12}NH_2$ con una fase *lag* de 3 horas, similar a lo encontrado en el experimento, y una fase estacionaria establecida después de 6 horas de exposición. Los datos anteriores establecen la capacidad de *Chlorella vulgaris* para asimilar el A-$C_{12}NH_2$, sin embargo, comparado con el testigo, el crecimiento en presencia de este agente, muestra una inhibición importante además de una fase de muerte temprana.

Tabla 2. Condiciones de exposición de los bioensayos.

Cultivo	Amina (mg/L)	Tasa de crecimiento ($horas^{-1}$)	Tiempo de generación (horas)
Testigo	0.0	0.070	9.90
A-$C_{12}NH_2$	2.1	0.020	34.66
	5.0	0.043	16.12
A-$C_{14}NH_2$	2.1	0.039	17.77
A-$C_{12}NH_2$ + A-$C_{14}NH_2$	2.1*	0.053	13.07

* Concentración por amina

Efecto de adición de acetato de octilamina (A-C_8NH_2)

Un ensayo preliminar con octilamina mostró una baja capacidad de *Chlorella vulgaris* para responder ante la toxicidad de la amina, Figura 4, por lo anterior y debido a la baja concentración de la amina de ocho carbonos en

el agente de flotación, se establecieron tiempos de exposición cortos (4 horas) con un sólo nivel de concentración de acetato de octilamina (A-C_8NH_2).

Los resultados de los bioensayos de exposición se presentan en la Figura 5. Las gráficas exponen el cambio en la biomasa en función del tiempo para el ensayo con A-C_8NH_2 y el blanco microalgas. Dada la brevedad del bioensayo, lo ilustrado corresponde a la fase *lag* o de adaptación a la nueva composición del medio de cultivo (no observado en los bioensayos anteriores) donde la tasa de crecimiento es mínima y la biomasa permanece relativamente constante, limitada únicamente por la cantidad de células preexistentes a la adición de acetato de octilamina. Sin embargo, en los últimos puntos se observa un leve aumento de biomasa, conducta que también es observada en el blanco por lo que no se considera como fase exponencial. Por lo anterior, no es posible determinar los parámetros de tasa de crecimiento y tiempo de generación.

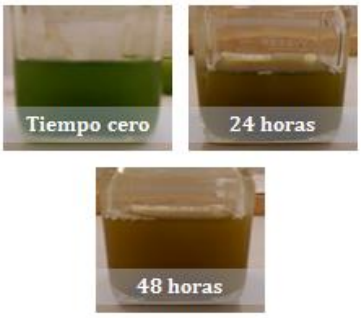


Figura 4. Ensayo visual de exposición a octilamina.

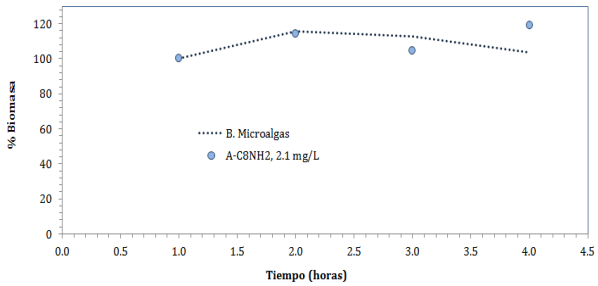


Figura 5. Cambio de biomasa para los testigos y los cultivos expuestos a A-C_8NH_2 2.1 mg/L en función del tiempo.

Efecto de adición de acetato de tetradecilamina (A-$C_{14}NH_2$)

Dada la baja concentración de tetradecilamina en el agente de flotación únicamente se estableció una concentración de 2.1 mg/L para los ensayos con *Chlorella vulgaris.* El cambio de la biomasa para el blanco de microalgas del experimento y el promedio de los cultivos tras la adición de acetato de tetradecilamina (A-$C_{14}NH_2$) se expone la Figura 6.

Similar a lo observado en los ensayos con A-$C_{12}NH_2$, los cultivos expuestos a A-$C_{14}NH_2$ muestran un aumento significativo en la biomasa luego de una breve fase de adaptación. Aunque existe un aumento en la biomasa tras las primeras horas de exposición, comparado con el testigo en ausencia de proteosa, el cultivo expone la inhibición del crecimiento de *Chlorella vulgaris*, Tabla 2, por lo que este agente también resulta perjudicial para su desarrollo. Además, se observa una fase de muerte temprana a partir del cuarto ensayo (tras 20 horas de exposición).

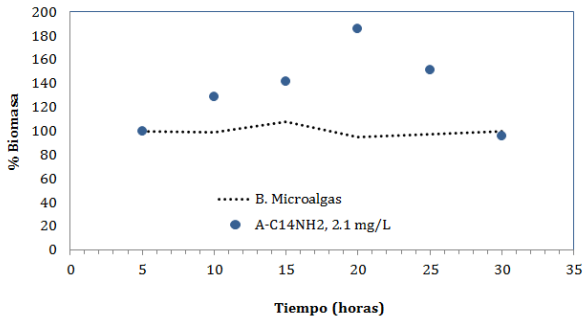


Figura 6. Cambio de biomasa para los testigos y los cultivos expuestos a A-$C_{14}NH_2$ 2.1 mg/L en función del tiempo.

Por otro lado, si bien el A-$C_{14}NH_2$ inhibe el crecimiento, los parámetros de crecimiento, comparados con los obtenidos con A-$C_{12}NH_2$, muestran una respuesta favorable al cambio de amina de acuerdo a lo observado en la Tabla 2.

Crecimiento en ensayos mixtos con aminas

Bioensayos con acetato de octil y dodecilamina (A-C_8NH_2 y A-$C_{12}NH_2$)

Algunos estudios sugieren que las mezclas de aminas pueden ser más toxicas que los ensayos individuales (Blanck, 1985), por lo anterior y debido a la baja capacidad de *Chlorella vulgaris* para responder a la adición de octilamina se planteó un ensayo corto con la amina de ocho y doce carbonos. La Figura 7 muestra las gráficas del cambio en la biomasa en función del tiempo para el promedio de los ensayos, el control de microalgas y el testigo de ácido acético. Si bien la amina de doce carbonos ha demostrado ser un agente que promueve el crecimiento, el ensayo no muestra cambios significativos de biomasa en función del tiempo. La constancia del número de células a lo largo del experimento, se muestra una extensión de la fase de

aclimatación a las condiciones del nuevo medio, cuya composición ralentiza su adaptación, comparado con ensayos simples donde la *fase lag* abarca sólo las primeras 5 horas, debido a la toxicidad de las aminas aún neutralizadas.

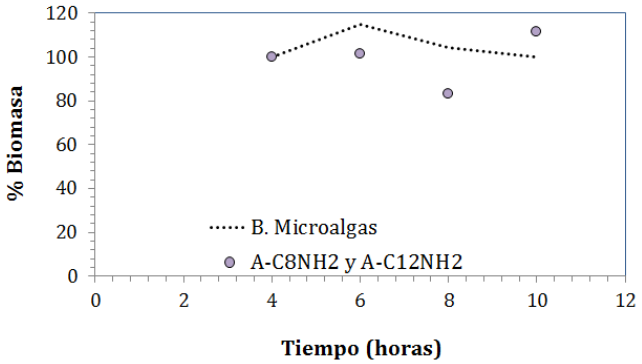


Figura 7. Cambio en la biomasa de *Chlorella vulgaris* para el blanco de microalgas y el promedio de los bioensayos de selectividad con A-C_8NH_2y A-$C_{12}NH_2$.

Bioensayos con acetato de dodecil y tetradecilamina (A-$C_{12}NH_2$ y A-$C_{14}NH_2$)

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** 8 expone el cambio en la biomasa para el blanco de microalgas (del experimento) y el promedio de los bioensayos en contacto con acetato de dodecil y tetradecilamina.

La adición de A-$C_{12}NH_2$ y A-$C_{14}NH_2$ produce una disminución repentina de la biomasa, efecto que respalda el aumento de toxicidad cuando las aminas se encuentran en una mezcla. No obstante, a partir las 6 horas de exposición se observa un aumento de biomasa, traducida como *fase exponencial*, de donde se obtienen los parámetros de crecimiento presentados en la Tabla 2. Los valores del bioensayo aún muestran una inhibición del crecimiento de la microalga, sin embargo, se acercan a los obtenidos en el testigo.

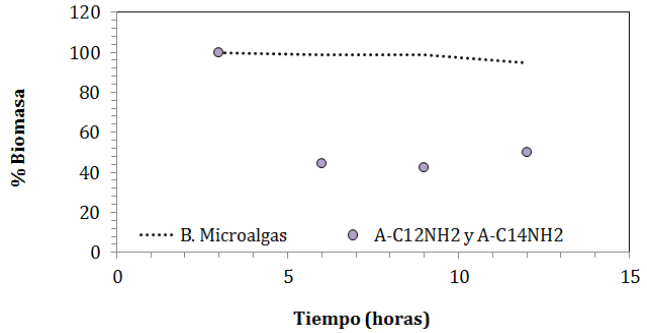


Figura 8. Patrón de cambio en la biomasa de *Chlorella vulgaris* para el blanco microalgas y el promedio de los bioensayos de selectividad con A-$C_{12}NH_2$y A-$C_{12}NH_2$.

Discusión final de los ensayos simples y mixtos

De los datos anteriores, se observa que el tiempo de generación del testigo es inferior a los obtenidos en presencia del acetato de amina, por lo que el microorganismo requiere mayor tiempo para duplicar su población. Además, la tasa de crecimiento del testigo es superior a todos los bioensayos, dicho efecto se traduce como una inhibición del desarrollo de la microalga. Sin embargo, aún bajo las condiciones de exposición, *Chlorella vulgaris* es capaz de reproducirse, puesto que todos los cultivos, originalmente fase estacionaria, muestran un incremento en el número de células tras la adición de los acetatos correspondientes. Lo anterior es consecuencia de la ausencia de P-P en el medio, condición que obliga a la especie a consumir las sales de aminas como fuente de carbono y nitrógeno. Estudios similares con bacterias, bajo la ausencia de sacarosa (fuente de carbono), muestran que éstas optan por consumir agentes de flotación como sustitutos para su nutrición (Deo y Natarajan, 1998). Por su parte, las microalgas poseen la habilidad para producir biomasa mediante dos tipos de mecanismo; autótrofo, absorción de luz y carbono inorgánico disuelto y heterotrófico, absorción de carbono orgánico disuelto (Likay y Papadakis, 2009). Esta característica permite el aumento de células como respuesta a la suma de los nutrientes en el medio de cultivo y las sales añadidas, aun cuando éstas causen un efecto negativo a través del tiempo.

Pérez y colaboradores han informado que *Chlorella vulgaris* bajo un régimen heterótrofo desarrolla poblaciones más grandes y tasas de crecimiento más altas que bajo el régimen autótrofo (Perez et al., 2010). En ausencia de proteosa el régimen es autótrofo, sin embargo, cuando se adicionan las sales de aminas, ocurren los dos procesos, pero en mayor medida el heterótrofo. No obstante, debido a la toxicidad de los agentes añadidos no es posible observar una población más grande. En la degradación de compuestos fenólicos por microalgas se ha observado que los productos de biodegradación también contribuyen al crecimiento (Papazi y Kotzabasis, 2007), así que la fase de declinación observada en la mayoría de los ensayos es resultado de los desechos acumulados debido al proceso natural de crecimiento y probablemente los productos de degradación.

Los datos de la tasa de crecimiento, Tabla 2, muestran que la velocidad de reproducción en el ensayo de A-$C_{12}NH_2$ a 2.1 mg/L es prácticamente la mitad de la tasa del cultivo a 5 mg/L. Este hecho es consecuencia de la cantidad de amina añadida, puesto que una

disponibilidad superior de fuente de carbono en el medio permite al microorganismo crecer a un mayor ritmo. Una reacción similar es observada al comparar los ensayos simples A-$C_{12}NH_2$ y A-$C_{14}NH_2$ a la misma concentración de 2.1 mg/L, ya que el aumento del número de carbonos en el compuesto favorece el crecimiento del microorganismo.

Conclusiones

Los cultivos de *Chlorella vulgaris* tras la adición de las sales de aminas presentan un aumento importante de la biomasa respecto al blanco de microalgas, que se mantiene en fase estacionaria. En todos los casos, la tasa de crecimiento es menor a la referencia lo que supone una inhibición del mismo respecto al cultivo en ausencia de proteosa y los tiempos de generación son superiores, que se traduce en un aumento lento de biomasa. No obstante, el crecimiento, aún en presencia de contaminantes, demuestra la habilidad de *Chlorella vulgaris* para producir biomasa mediante un mecanismo heterotrófico. Cabe señalar que este proceso únicamente ocurre para cadenas mayores a doce carbonos, puesto que el acetato de octilamina no produce ningún crecimiento debido a la toxicidad del mismo. Por otro lado, se observó que tanto el número de carbonos presentes en la cadena como la concentración de la amina son directamente proporcionales a la tasa de crecimiento e inversas al tiempo de generación, consecuencia de la cantidad de nutrientes en el medio.

Agradecimientos

Al Colegio de Profesores de la Facultad de Química-UNAM y a la sección 024 del AAPAUNAM por al apoyo otorgado a través de la Cátedra "Fernando Orozco", durante el periodo de abril a septiembre de 2015.

Referencias

Becker E. (1995). Microalgae. Biotechnology and microbiology. 1era Ed.Cambridge University Press.

Blanck, H. (1985). Inhibition of Growth of Freshwater Microalgae by Long-chained Aliphatic. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 14: 609-620.

Cid-Blanco A. (2014). Aplicabilidad de las microalgas en estudios de contaminación de sistemas acuáticos. Sociedad Española de Microbiología. España. Recuperado el 8 de 01 de 2014, de http://www.semicrobiologia.org/protistologia/files/SEM%20Microalgae.pdf

Chockalingam E., Subramanian S., Natarajan, K. (2003). Studies on biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. *Hydrometallurgy*, 71:249-256.

Crist R., Oberhoiser, K., Wong B. (1992). Amine-Algae Interactions: Cation Exchange and Possible Hydrogen *Bonding . Environ. Sci. Technol*, 26: 1523-1526.

Deo N., Natarajan K. (2008). Biodegradation of some organic flotation reagents by *Bacillus polymyxa*. *Bioremediat. J.*, 2: 205-214.

El-Sheekh M., Hamouda R., Nizam, A. (2013). Biodegradation of crude oil by Scenedesmus obliquus and *Chlorella vulgaris* growing under heterotrophic conditions. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 82:67-72.

Lika K., Papadakis I. (2009). Modeling the biodegradation of phenolic compounds by microalgae. *J Sea Res*, 62:135–146.

Madigan M., Martinko J., Parker J. (2009). Brock Biología de los Microorganismos. 10ma ed. Prentice-Hall, 144-145.

Papazi A., Kotzabasis, K. (2007). Bioenergetic strategy of microalgae for the biodegradation of phenolic compounds — exogenously supplied energy and carbon sources adjust the level of biodegradation. *J. Biotechnol*, 120: 706-716.

Perez-García O., Bashan L., Hernández, J., Bashan, Y. (2010). Efficiency of growth and nutrient uptake from wastewater by heterotrophic, autotrophic and mixotrophic cultivation of 1 *C. vulgaris* immobilized with *Azospirillum brasilense*. *Phycologia*, 46: 800-812.

Puig A. (2013). Ensayos de toxicidad. Breve Enciclopedia del Ambiente.<recuperado el 15 de abril de 2016 de http://www.cricyt.edu.ar/enciclopedia/terminos/Ensayosde.htm

A., Rodriguez-Torres A., García-Rodriguez J., Piedrola-Angulo G. (1999). Microbiología y parasitología médica. Pumarola 1era Ed. Masson, p.62-65.

Rioboo C., Herrero C., González, O., Cid A. (2003). Análisis del crecimiento de *Chlorella vulgaris* en cultivos expuestos al herbicida isoproturon. *IX Conferencia Española de Biometría*. 1:17-20).

Sosa Quiroz I. E., Gutiérrez Ruiz M., Ceniceros Gómez A., Martínez Jardínes, L., López Santiago N. R. (2014). Caracterización de aminas alifáticas utilizadas en procesos de flotación. *Memorias del XXVII Congresos de Química Analítica*, 1:450-455.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Evaluación fisicoquímica del suelo como indicador en la calidad y extracción de ácidos húmicos (AHs) en Hidalgo, México

Carpio Domínguez Karen, Páez Hernández María Elena, Nieto Velázquez Silvia*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química. Carretera Pachuca – Tulancingo km. 4.5, col. carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, C.P. 42184, México.

*Autor para correspondencia: nieto@uaeh.edu.mx

Recibido:

05/junio/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Suelo, Ácidos Húmicos, Extracción de AHs

Keywords

Soil, Humic Acids, HAs extraction

RESUMEN

En esta investigación se realizó la determinación de los porcentajes de carbono orgánico total (%COT), materia orgánica (%MO), nitrógeno (%N), pH, conductividad eléctrica, textura y la concentración de hierro (Fe) en tres muestras de suelo: Atotonilco (SA), Tulancingo (ST) y Real del Monte (SRM) del estado de Hidalgo. Los parámetros fisicoquímicos fueron usados como un indicador en la calidad y la obtención de un mayor rendimiento de extracción de ácidos húmicos (AHs) presentes en las muestras.

Empleando diferentes métodos y técnicas analíticas se obtuvieron resultados aceptables y reproducibles para las tres muestras, sin embargo, el SA es el adecuado (2.17-2.91% de MO, pH = 6.57, 0.32 ds/m de conductividad eléctrica, textura: franco-arcillosos-arenoso y con una cantidad de hierro de 46.644 g/kg), mostrando un resultado muy cercano al 5% de MO tal y como se reporta en la literatura. Por otro lado, al realizar la extracción de los AHs por el método de $Na_2P_2O_7$.$10H_2O$ e NaOH como agentes extractantes (proceso eficiente), se obtuvo un porcentaje de extracción considerable (7%) comparado con la muestra de ST (0.5%). Se encontró una relación del %MO con el porcentaje de rendimiento de extracción de los AHs, llevado a cabo el siguiente orden: SA > ST. Es importante señalar que los valores obtenidos para la muestra de SRM son muy similares al ST, no obstante con este tipo de suelo no se logró precipitar a los AHs.

ABSTRACT

The analysis of total organic carbon (%TOC), organic matter (%OM), nitrogen (%N), pH, electric conductivity, soil texture and iron concentration in three soil samples: Atotonilco (AS), Tulancingo (TS) and Real del Monte (RMS) of Hidalgo state were performed in this work. These physico chemical parameters were used as an indicator of the amount and the quality of humic acids (HAs) present in the soil samples.

For AS sample was most appropriate (2.17-2.91% de OM, pH = 6.57, 0.32 ds/m of electric conductivity, texture: loam-sandy-clay and iron concentration of 46.644 g/kg or 46%) were obtained using differents analytical methods and techniques. Regarding to the %OM just the AS sample had a value close to that reported in the literature (5%); the others soil samples TS and RMS, were even lower. On the other hand, the extraction of HAs was performed with the method of $Na_2P_2O_7$.$10H_2O$ and NaOH as extracting agents (efficient method), the HAs content obtained from AS and TS was 7% and 0.5%, respectively. According to this, a correlation between %OM and the amount of HAs in the soil was found, in the following order: AS > TS. In the case of RMS sample, their parameters are similar to the TS sample; however, the HA extraction from RM soil was not possible.

Introducción

Los suelos son sistemas dinámicos y complejos formados principalmente por materia inorgánica y materia orgánica (MO), como principal clasificación de la MO se divide en moléculas pequeñas (aminoácidos, carbohidratos, proteínas, péptidos, lípidos, ácidos orgánicos de bajo peso molecular, entre otros) y en sustancias húmicas (SHs), también conocidas con el nombre de humus (Kononova, 1982). Existen cuatro mecanismos teóricos propuestos acerca del proceso de formación de las SHs, interviniendo en cada uno de ellos múltiples moléculas y una gran diversidad de reacciones químicas, así es posible observar que la formación de estas sustancias puede deberse a diversos mecanismos de reacción, a pesar de que la mayoría de los investigadores están a favor del mecanismo basado en la condensación de compuestos fenólicos y quinonas (Kononova, 1982; Flaing, 1966).

Las SHs están formadas por huminas (Hs), ácidos fúlvicos (AFs) y ácidos húmicos (AHs), que logran extraerse de forma separada de acuerdo a la solubilidad que presentan en diferentes disolventes (Davies et al., 2001; Swift, 1996). Las características físicas y químicas de los componentes de las SHs (AHs, AFs y Hs) difieren principalmente por la intensidad de color, la variación en el peso molecular, grado de polimerización, tipo y número de grupos funcionales, acidez total (AFs 9-14 meq/g, AHs 4-8.7 meq/g) y solubilidad (Stevenson, 1994). Por otro lado, es importante mencionar que los AHs se consideran los componentes principales de la MO de suelo, agua y sedimentos, son insolubles en medio acuoso bajo condiciones ácidas (pH < 2) pero son solubles a valores de pH mayores; tienen una carga negativa y su color en solución es café (Novak et al., 2001; Madronová et al., 2001). Todas las características que se acaban de mencionar se deben a la gran cantidad y variedad de grupos funcionales que poseen en su estructura, principalmente grupos carboxílicos y fenólicos (-COOH y -OH). Es por ello que pueden interaccionar con todo tipo de iones metálicos, agroquímicos, elementos radioactivos, entre otros. Modificando la transferencia, fijación o biodisponibilidad de los iones en sistemas ambientales.

Los AHs están encontrando amplias aplicaciones en diferentes áreas como en medicina, agronomía, química e ingeniería ambiental. Es por ello que en este trabajo de investigación se pretende realizar la caracterización fisicoquímica de tres muestras de suelo obtenidas en Atotonilco (SA), Tulancingo (ST) y Real del Monte (SRM) en el estado de Hidalgo, México, con la finalidad de encontrar la muestra adecuada para emplear $Na_2P_2O_7.10H_2O$ e NaOH como agentes extractantes, que es un proceso eficiente (económico y rápido) para extraer AHs con alta pureza (Licona, 2007). No obstante con la caracterización de estos suelos podemos elucidar en la calidad de los AHs presentes mediante el porcentaje de carbono orgánico total (%COT), porcentaje de materia orgánica (%MO), porcentaje de nitrógeno (%N), pH, conductividad eléctrica, textura y concentración de hierro (Fe), que todo va correlacionado con la cantidad de grupos funcionales en la macromolécula del húmico, siendo los responsables de interactuar con todo tipo de compuestos en los diferentes sistemas, como en suelo y agua (Ostrowska & Porebska, 2015; Smolander et al., 2005).

Metodología

Obtención y preparación de las muestras de suelo

Se muestrearon tres suelos escarbando de 15 a 20 cm de profundidad (horizonte A) obteniendo muestras simples de lugares no contaminados en el estado de Hidalgo (SA, ST y SRM), son lugares boscosos con suelos que presentan una constante degradación y transformación de la biomasa vegetal y animal. Las muestras obtenidas se secaron a una temperatura de 60°C, posteriormente se tamizaron hasta obtener un tamaño de partícula de 2.0 mm y se colocaron en recipientes completamente limpios y herméticos.

Determinación del porcentaje de: carbono orgánico total (COT), materia orgánica (MO) y nitrógeno

La cuantificación de materia orgánica en suelo, agua, sedimentos y durante las diferentes etapas de extracción de las SHs, se obtiene a partir del contenido de COT con el método de Walkley y Black (1979) descrito por García y Ballesteros (2005). El análisis consiste en la oxidación de carbono con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) en un medio fuertemente ácido hasta la formación de CO_2, según la siguiente ecuación química:

$$2Cr_2O_7^{2-} + 3C^0 + 16H^+ = 4Cr^{3+} + 3CO_2 + 8H_20$$

La cantidad de oxígeno utilizado para oxidar el carbono orgánico se determina por la diferencia entre la cantidad de $K_2Cr_2O_7$ requerido en la oxidación y la que quedó después de ésta, es decir valorando el exceso de $K_2Cr_2O_7$ con una solución de sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$). Otro método por el cual también se puede cuantificar el COT es mediante una técnica espectroscópica (espectrofotómetro LAMBA

40) a una longitud de onda de 590 nm (García y Ballesteros, 2005).

Determinación de COT por un método volumétrico

Procedimiento:
Por este método el COT se cuantifico pesando 0.25 g de muestra de suelo ya preparada como se describió anteriormente, se colocó en un matraz Erlenmeyer de 125 mL, por triplicado (realizando también un blanco). Posteriormente, se les adicionó 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.17 M girando el matraz para que entre en contacto con toda la muestra, se agregó cuidadosamente 10 mL de H_2SO_4 concentrado girando nuevamente el matraz y agitando durante un minuto con mucho cuidado evitando salpicaduras. Se dejó reposar durante 30 min en la campana de extracción, se añadieron 2.5 mL de H_3PO_4 concentrado para evitar interferencias con Fe^{3+}, se adicionaron de 1 a 2 gotas del indicador (difenilamina al 0.5% en ácido sulfúrico). Finalmente se valoró con una disolución de $Fe(NH_4)_2$ $(SO_4)_2$. $6H_2O$ 0.5 N gota a gota hasta un punto final de color verde brillante.

El porcentaje de CO se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$COT\ (\%) = (V_B - V_M)/g\ (muestra) * N * 0.3 * 1.30 \quad \text{(ec. 1)}$$

Donde:
V_B = Volumen gastado de $Fe(NH_4)_2$ $(SO_4)_2$ en el blanco
V_M = Volumen gastado de $Fe(NH_4)_2$ $(SO_4)_2$ en la muestra
g = Cantidad en gramos de muestra de suelo
N = Normalidad de la solución de $Fe(NH_4)_2$ $(SO_4)_2$
0.3 = Factor
1.30 = 100/77 considerando que el 77% del carbono fue oxidado
1.724 =100/58 considerando que la MO contiene 58% de CO

Determinación de COT por un método espectrofotométrico

Procedimiento:
Para determinar el contenido de COT en las tres muestras de suelo, se colocaron 0.25 g de muestra en un matraz Erlenmeyer de 250 mL por triplicado (realizando también un blanco). Posteriormente, se adicionaron 5 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.17 M y 10 mL de H_2SO_4 concentrado, se agitaron por 1 min y se dejó reposar por 30 min en la campana de extracción, posteriormente se completó el volumen a 100 mL con agua destilada, luego se dejó enfriar y reposar durante 16 h.
Finalmente se determinó la absorbancia a 590nm en un espectrofotómetro.

Previo a leer las muestras en el espectrofotómetro, se realizó una curva de calibración a partir de una solución madre de sacarosa al 5%, de la cual se tomaron alícuotas de 5, 10, 15, 20, 25 y 35 mL que se aforaron a 100 mL. De cada una de las soluciones preparadas se tomaron 2 mL, y se siguió el mismo procedimiento descrito para las muestras de suelo.

Para el porcentaje de materia orgánica y nitrógeno se calculó a partir del porcentaje de COT (Nieto, 2010; Islas, 2014).

$$COT\ (\%) = (A_B - A_M)/m * 0.3 * 1.30 \quad \text{(ec. 2)}$$

$$MO\ (\%) = COT * 1.724 \quad \text{(ec. 3)}$$

$$N\ (\%) = \frac{MO}{20} \quad \text{(ec. 4)}$$

Donde:
A_B = Absorbancia del blanco
A_M = Absorbancia de la muestra
m = Pendiente de la ecuación de la curva de calibración
0.3 = Factor
1.30 = 100/77 considerando que el 77% del carbono fue oxidado
1.724 = 100/58 considerando que la MO contiene 58% de CO

Determinación del pH, conductividad eléctrica y textura

Con la determinación del pH podemos evaluar la acidez y la concentración de sales en la solución del suelo. No obstante, la conductividad eléctrica del extracto de saturación (CEe) es uno de los índices más difundidos para evaluar la concentración salina. El método para la determinación de textura se realiza por el procedimiento de Bouyoucos que define la proporción relativa de grupos dimensionales de partículas (NOM-021-SEMARNAT-2000, 2002).

Determinación del pH en la solución del suelo

Para determinar el pH en las tres muestras de SA, ST y SRM, se pesaron 10 g de muestra en un vaso de precipitado de 50 mL (se realizó por triplicado), se adicionó 20 mL de agua desionizada, se agitaron por 30 min y se dejaron reposar durante 15 min. Posteriormente se calibró el potenciómetro (CORNING pH/ion meter 450) con soluciones buffer de pH = 4.0, 7.0 y 10.0, enjuagando con agua desionizada el electrodo antes de iniciar las lecturas de las muestras. Se agitó nuevamente la suspensión y se introdujo el electrodo en dicha suspensión, se registró el valor arrojado una vez que se estabilizó la lectura.

Determinación de la conductividad eléctrica del extracto de saturación

En la determinación de la conductividad eléctrica se prepararon dos soluciones estándar para calibrar el equipo (conductímetro: CORNING Conductivity meter 441), las soluciones fueron de KCl con una concentración 0.01 N (la conductividad eléctrica de esta solución a 25 °C es 1.412 dS m^{-1}) y 0.1 N (la conductividad eléctrica de esta solución a 25°C es 12,900 dS m^{-1}).

A partir del extracto de saturación que se obtuvo en la determinación del pH se llevó a cabo una filtración y al filtrado obtenido se registró la conductividad eléctrica realizando la determinación por triplicado para cada muestra de suelo.

Determinación de la textura del suelo

El método para la determinación de la textura del suelo por el procedimiento de Bouyoucos, consistió en pesar 60 g de muestra (realizando la determinación por triplicado para cada suelo) en un vaso de precipitado de 500 mL, se agregó 40 mL de agua oxigenada al 30% y se puso a evaporar hasta sequedad, este paso se realizó dos veces para el SRM y ST, y 4 veces para el SA hasta que no hubo efervescencia al agua oxigenada. Después de eliminar la materia orgánica y llevar a sequedad el suelo, se pesaron 50 g de muestra y se pusieron en un vaso de precipitado de 250 mL, posteriormente se adicionó agua hasta cubrir la superficie con una lámina de 2 cm, posteriormente se agregaron 5 mL de oxalato de sodio saturado (disolver 30 g de oxalato de sodio en 1 L de agua desionizada) y 5 mL de metasilicato de sodio (disolver 50 g de metasilicato de sodio en 1 litro de agua desionizada), se dejó reposar 30 min. Se pasaron las muestras a tubos para el agitador mecánico por 5 min. El contenido se añadió en una probeta de 1000 mL, se agregó agua destilada hasta completar un litro y suspender el suelo con un agitador de mano operando durante un minuto, registrando las lecturas del hidrómetro a los 40 s y después a las 2 h de terminar la dispersión con el agitador magnético. Finalmente, para hacer las lecturas se colocó el hidrómetro dentro de la probeta por 20 s antes del momento de la determinación, cuidando de no alterar la suspensión.

Determinación de Fe total en las muestras de suelo por absorción atómica

Para la determinación de Fe se pesaron 0.1 g de muestra (la determinación se realizó tres y seis veces para cada suelo), se les agrego 10 mL de HNO_3 concentrado y se llevaron a digestión en un equipo MARSx CEM y empleando el método EPA 3051 que consistió en dos etapas, donde la primera se llevó a acabo a una rampa de temperatura de 175 °C y una presión 300 psi por 10 min y la segunda etapa se llevó a acabo a una rampa de temperatura de 180 °C y una presión 300 psi por 10 min. Al término de la digestión, las muestras se filtraron y aforaron a un volumen final de 50 mL con HNO_3 al 3%, se realizaron diluciones consecutivas (2.5 mL de muestra y aforando a 25 mL y después 10 mL de la nueva disolución y se aforaron a 25 mL con HNO_3 al 3%), finalmente las muestras diluidas junto con dos blancos se leyeron en el espectrofotómetro de absorción atómica a una longitud de onda de 248.3 nm (Islas, 2014).

Método de extracción de los ahs provenientes de suelo

Para la extracción de los AHs se pesaron 15 g de suelo y se transfirieron a un matraz Erlenmeyer con capacidad de 250 mL. Posteriormente, se agregaron 120 mL de una solución recién preparada de $Na_2P_2O_7$.$10H_2O$ e NaOH, (11.15 g de $Na_2P_2O_7$.$10H_2O$ y 1 g de NaOH en 250 mL de solución) a pH ≈ 13; el matraz se cerró perfectamente con una septa para evitar la entrada de CO_2 y se mantuvo en agitación durante 30 min, se dejó reposar aproximadamente 16 h. Finalmente se filtró utilizando papel filtro whatman No. 42. Al filtrado obtenido se le añadieron 2.5 mL de HCl concentrado, se agitó cuidadosamente y se dejó reposar hasta observar la precipitación del AH. La mezcla se centrifugo por 10 min a 2300 rpm, desechando el sobrenadante y así continuando la operación hasta tener una parte mínima de líquido, prosiguiendo con el filtrado a vacío utilizando membranas Millipore de tipo GVHP 0.22 µm. El sólido se secó en la estufa a una temperatura de 60 °C durante 2 h aproximadamente; se retiró y se colocó en el desecador alrededor de 30 min y finalmente se pesó (Kononova, 1982). Las muestras obtenidas se reservaron para su posterior caracterización con diferentes técnicas analíticas.

Resultados y discusión

Determinación del porcentaje de: carbono orgánico total (COT), materia orgánica (MO) y nitrógeno

En la Figura 1, se presenta la curva de calibración de las disoluciones a partir de la solución madre de sacarosa para el cálculo del %CO (ec. 2) por el método espectroscópico.

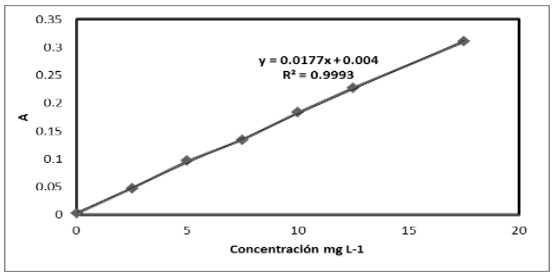


Figura 1. Curva de calibración de COT.

En los resultados obtenidos de los %COT y %MO a partir de la ec. 1, 2 y 3, se presentan en la Tabla 1 y 2, se puede observar que el mayor porcentaje en ambos parámetros y por los dos métodos utilizados fue la muestra del SA comparado con el ST y SRM. Sin embargo, los %CO para el ST y SRM difieren por ambas técnicas (volumétrico y espectrofotométrica), sobre todo los datos del SRM.

Es importante mencionar que al realizar los experimentos correspondientes utilizando los dos métodos, el espectroscópico fue más reproducible y estable.

Tabla 1. Determinación del %COT, %MO y %N por volumetría.

Muestra	%COT	MO	%N
SA	1.26(3.28)	2.17	0.109
ST	0.57(4.79)	0.98	0.049
SRM	0.39(4.71)	0.67	0.034

(en paréntesis %DSR de diez análisis)

Tabla 2. Determinación del %COT, %MO y %N por espectroscopia.

Muestra	%COT	%MO	%N
SA	1.69(2.45)	2.91	0.145
ST	0.67(4.68)	1.16	0.058
SRM	0.96(5.57)	1.66	0.083

(en paréntesis %DSR de seis y nueve análisis)

Los porcentajes de nitrógeno se obtuvieron a partir de la ec. 4, que van relacionado con el %MO, observando nuevamente que el SA es el que presenta mayores valores por los dos métodos empleados, esto puede deberse a que proviene de un lugar con constante degradación de biomasa vegetales y animal, que, debido a las características fisicoquímicas de este suelo, el nitrógeno está formando firmes enlaces químicos en las macromoléculas del humus. Así, en lo que respecta a los tres suelos en estudio como ya se mencionó, el SA presenta un mayor porcentaje de COT y MO en comparación con las otras dos muestras, no obstante son parámetros de referencia muy importantes para la obtención de AHs sin dejar a un lado diversos factores (clima, biomasa vegetal y animal, grado de humificación, entre otros) que también influyen en la obtención de estos compuestos con gran cantidad y variedad de grupos funcionales, principalmente grupos carboxílicos e hidróxidos fenólicos.

Determinación del pH, conductividad eléctrica y textura

El pH, la conductividad eléctrica y la textura nos proporcionan una idea general de las propiedades fisicoquímicas del suelo, son mediciones comunes e importantes en los análisis fisicoquímicos y rutinarios. Con base en lo mencionado en la siguiente Tabla 3 se presentan los resultados del pH, así como la conductividad eléctrica que va relacionada con el extracto de saturación y depende de la concentración total de iones presentes en el agua, de la movilidad de cada uno de los iones disueltos, su valencia y de la temperatura a la que se llevó a cabo la determinación.

Tabla 3. Determinación del pH y Conductividad.

Muestra	pH	Categoría	Conductividad (dS/m)
SA	6.57(2.11)	Moderadamente ácido	0.320
ST	7.04(0.68)	Neutro	0.151
SRM	5.97(2.22)	Moderadamente ácido	0.278

(en paréntesis %DSR de tres y seis análisis)

El pH es moderadamente ácido para el SA y SRM y neutro para el ST, estos valores entran en el intervalo de 6 a 7 (con poca diferencia el SRM), que es el más adecuado para la asimilación de nutrientes por parte de los cultivos. No obstante, los microorganismos del suelo proliferan con valores de pH medios y altos, su actividad se reduce con un pH inferior. Son suelos con un comportamiento estable que también lo podemos corroborar con la conductividad eléctrica que presentan, valores < 1.0, es decir sus efectos son despreciables de salinidad.

Por otro lado, se determinó la textura, como otro indicador importante. En la siguiente tabla se presentan los resultados:

Tabla 4. Determinación de Textura en los Suelos.

Muestra	%Arcilla	%Arena	%Limo	Textura
SA	21.1	99.8	1.8	**Franco Arcilloso Arenoso**
ST	93.1	99.1	1.2	**Arcilloso**
SRM	20.3	99.8	0.8	**Franco-Arenoso**

Por este método se pudo corroborar nuevamente el alto porcentaje de MO en el SA, al realizar la técnica se tiene que eliminar la agregación debido a la MO y la floculación por la presencia de iones calcio y magnesio. No obstante, se tuvo que realizar el procedimiento cuatro veces para la oxidación completa de MO, en comparación con el ST y SRM, logrando analizar solo las partículas.

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos a partir del triángulo de textura y observamos como el SA presenta un comportamiento y equilibrio total con el tipo de partículas, es decir, es de textura franco cuando contiene menos del 25% de arcilla, en términos generales son los más adecuados para la práctica de la agricultura por las interacciones estables que presenta la arcilla con la MO, por otro lado, presenta un alto porcentaje de arena con una característica muy peculiar que es su gran porosidad, cuyo efecto inmediato es la percolación, que va relacionado con la filtración de agua de lluvia o riego hasta la capa freática (capa impermeable en que el agua se acumula y no profundiza más), sin embargo tampoco conserva los nutrientes pero esto se compensa con el porcentaje de arcilla. Cuando un suelo es totalmente arcilloso como en el caso del ST presenta elevada retención de agua y nutrientes, no obstante, posee una baja porosidad y la consecuencia lógica es que son suelos que carecen de buenas posibilidades de aireación, por otro lado, se les considera con una alta plasticidad y ofrece una gran resistencia a la penetración de raíces.

El SRM con una textura franco arenoso, como ya se mencionó son los que presentan mejores condiciones tanto físicas como químicas, sin embargo, el color de este suelo es rojizo o castaño rojizo indicando una elevada concentración de óxidos de hierro, por esta característica que presentó se continúa con la determinación de hierro total por absorción atómica.

Los resultados de Fe total para las muestras de suelo se presentan en el siguiente orden: SA>SRM>ST (Tabla 5).

Determinación de Fe total en las muestras de suelo por absorción atómica

Tabla 5. Determinación de la cantidad de Fe en el suelo.

Muestra	g/Kg suelo
SA	46.644 (6.71)
SRM	34.465 (5.66)
ST	16.861 (6.86)

(en paréntesis %DSR de tres y seis análisis.

Se realizó la determinación de hierro por dos evidencias muy importantes, la primera por las características fisicoquímicas (color, textura, electrodeposición, absorción de agua, etc.) que presento la muestra de SRM y la otra más importante, al llevar a cabo el proceso de extracción de los AHs no se logró precipitar.

Con base en lo anterior se pensó que el SRM presentaría una mayor cantidad de hierro en comparación con el SA y ST, sin embargo, como ya se expuso en la Tabla 5 el orden es el siguiente: SA>SRM>ST.

Método de extracción de los AHS provenientes de suelo

Con el método de extracción de los AHs, como se describe en la metodología, se realizó la separación de las huminas con respecto a la fracción soluble (húmica-fúlvica) al agregar el $Na_2P_2O_7 \bullet 10H_2O$ e NaOH y agitando durante un tiempo de 30 min, en este primer paso se observó la electrodeposición de limadura en el agitador magnético al tratar la muestra de SRM. Por otro lado, al agregar el HCl concentrado a la fracción soluble, no se logró precipitar a los AHs del SRM, con las otras dos muestras (SA y ST) no se tuvo problema en las extracciones.

Correlacionando los resultados de textura, la cantidad de Fe y el método de extracción en los SA y ST, se piensa que los óxidos de Fe están formados fuertes uniones con los silicatos formando parte de las arcillas, por lo tanto, con el método de extracción utilizado se logra la precipitación de los AHs a pH < 2, es decir, se lleva a cabo la protonación de los grupos funcionales característicos (-COOH y OH-). Sin embargo, los óxidos de Fe presentes en el SRM no forman parte de los compuestos arcillosos (ausencia de arcilla o muy bajo porcentaje) formando complejos estables con los protones (H^+) a pH < 3 evitando la estabilidad de las cargas de los grupos -COOH y OH- y aunado a esto la no precipitación de los AHs (Kai et al., 2015; Dinesh et al., 2016; Youlian et al., 2015).

Conclusiones

De las tres muestras de SA, ST y SRM se presentaron resultados muy acertados y reproducibles, sin embargo, con base a la comparación de resultados el SA es el adecuado (2.17-2.91% de MO, pH = 6.57, 0.32 ds/m de conductividad eléctrica, textura: franco-arcillosos-arenoso y con una cantidad de hierro de 46.644 g/kg), para emplear $Na_2P_2O_7$.$10H_2O$ e NaOH como agentes extractantes, obteniendo un porcentaje de extracción de AHs mayor (7%) comparado con la muestra de ST (0.5%).

El porcentaje de MO va relacionado con el rendimiento de extracción de los AHs, llevado a cabo el siguiente orden: SA > ST.

Con la muestra de SRM no se logró obtener AHs, se atribuye a la formación de complejos estables de los óxidos de Fe con los H^+ a pH < 3, evitando la estabilidad de las cargas negativas de los grupos funcionales, principalmente -COOH y OH- de la macromolécula del húmico.

Agradecimientos

Silvia Nieto Velázquez agradece el financiamiento **PROMEP** con no. de oficio de liberación: DSA/103.5/14/10566.

Referencias

Davies G., Ghabbour E. A., Steelink C. (2001). Humic acids: Marvelous products of soil chemistry. *Chem Educ.,* 78:1609-1614.

Dinesh A., Simon R. P., Samira S., James J. D., Joyce M. M., Yu Y. (2016). Asynchronous reductive release of iron and organic carbon from hematite–humic acid complexes. *Chemical Geology*, 430:13–20.

Flaig W. (1966). The chemistry of humic substances, in The use of isotopes in soil organic matter studies. Report of FAO/IAEA Technical Meeting. New York, p. 103.

García G., Ballesteros G. M. (2005). Evaluación de parámetros de calidad para la determinación de carbono orgánico en suelos. *Revista Colombiana de Química*. 34(2):201-209.

Islas-Valdez S. (2014). Evaluación de la efectividad biológica de la aplicación de biofertilizante líquido en el cultivo de cebada (hordeum vulgare l.). Tesis de Maestría. Universidad Politécnica de Pachuca. Zempoala Hgo; México.

Kai F., Dongxing Y., Lei Z., Lifeng F., Yaojin C., Yuzhou W. (2015). Effect of environmental factors on the complexation of iron and humic acid. *Environmental Sciences*, 27:188-196.

Kononova M. M. (1982). Materia Orgánica del Suelo. 1ª Ed. Barcelona, España: Oikos-tau, p. 63-105.

Licona-Sánchez T. J. (2007). Extracción y Análisis Fisicoquímico de Ácidos Húmicos y su Interacción con Interacción con Cu(II) y Pb(II). Tesis de Licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca Hgo; México.

Madronová L., Kozler J., Ceziková J., Novák J., Janos P. (2001). Humic acid from coals of the North-Bohemian Coal Filed III. Metal-binding properties of humic acids-measurements in a column arrangement. *React. Funct. Polym.,* 47:119-123.

Nieto-Velázquez S. (2010). Estabilidad de los Ácidos Húmicos y su Influencia en la Interacción con Cu(II) y Pb(II). Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca Hgo; México.

Norma Oficial Mexicana NOM-021-SEMARNAT-2000. (2002). Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos. Estudios, muestreo y análisis. Recuperado en agosto 2015, de http://www.cmic.org/comisiones/Sectoriales/medioambiente/Varios/Leyes_y_Normas_SEMARNAT/NOM/suelos/2.%202002.pdf

Novák J., Kozler J., Janos P., Ceziková J., Tokarová V., Madronová L. (2001) Humic acid from coals of the North-Bohemian Coal Filed I. Preparation and characterization. *React. Funct. Polym*., 47:101-109.

Ostrowska A., Porebska G. (2015). Assessment of the C/N ratio as an indicator of the decomposability of organic matter in forest soils. *Ecological Indicators*, 49:104–109.

Smolander A., Loponenb J., Suominena K., Kitunen V. (2005). Organic matter characteristics and C and N transformations in the humus layer under two tree species, Betula pendula and Picea abies. *Soil Biology & Biochemistry*, 37:1309–1318.

Stevenson F. J. (1994). Humus Chemistry: Genesis, Composition and Reactions. 2ª Ed. New York: Willey Interscience.

Swift R.S. (1996). Organic matter characterization. (chap 35). In D.L. Sparks et al. (eds) Methods of soil analysis. Part 3. Chemical methods. Soil Sci. Soc. Am. Book Series: 5. Soil Sci. Soc. Am. Madison, WI, pp. 1018-1020. Recuperado el 25 de noviembre del 2014, de www.humicsubstances.org/soilhafa.html.

Youlian Z., Yuanbo Z., Guanghui L., Yudong W., Tao J. (2015). A further study on adsorption interaction of humic acid on natural magnetite, hematite and quartz in iron ore pelletizing process: Effect of the solution pH value. *Powder Technology,* 271:155–166.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química del Agua

Universidad Autónoma Metropolitana
QA47

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Evaluación de la calidad del agua de la laguna de Chignahuapan, Almoloya del Río, Edo. de México

Barceló Quintal Icela Dagmar[1], Solís Correa Hugo Eduardo[1], García Albortante Julisa[1], Osornio Berthet Luis[1], Magdalena García Martínez[1]

[1] Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Comisión General de la Cuenca del río Lerma,

*Autor para correspondencia: ibarceloq@gmail.com

Recibido:

23/mayo/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Laguna Chignahuapan, calidad del agua, metales

Keywords

Laguna Chignahuapan, water quality, metals

RESUMEN

La Laguna Chignahuapan pertenece al sistema lacustre de la Cuenca Alta Lerma, tiene serios problemas como: pérdida de agua por secado natural, fracturas y entrega de agua a la Ciudad de México, más descargas contaminantes. Es un área natural protegida para conservación de aves y biodiversidad; su hidrología está en riesgo, por lo que es importante vigilar su calidad. Se determinaron parámetros físico-químicos y químicos, también metales potencialmente tóxicos para la biota; la dureza del agua fue importante por la relación con los metales y su potencial tóxico. La temperatura del agua, oxígeno disuelto, DBO, DQO, los metales Pb y Zn, no mostraron condiciones deseables para mantener una buena vida acuática de acuerdo a los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, CE-CCA-001/89. Cu y Cd están todavía por debajo de límite de detección. Fe y Mn no presentan riesgo para la biota de acuerdo con éstos criterios.

ABSTRACT

Chignahuapan Lagoon belongs to Lacustrine System of Upper Lerma Basin, it has serious problems as: water loss by natural drying, fractures and delivery of water to Mexico City, further pollution discharges. Is a Protected Natural Area for conservation of birds and biodiversity; its hydrology is at risk, so it is important to monitor its water quality. Were determined, physico-chemical and chemical parameters, also potentially toxic metals for biota; water hardness was important by the relationship with metals and its toxic potential. Water temperature, dissolved oxygen, BOD, COD, Pb and Zn metals, showed no desirable conditions to sustain a good aquatic life according to the Ecological Water Quality Criteria, CE-CCA-001/89. Cu and Cd are still below to detection limit, Fe and Mn aren´t present risk for biota according Criteria.

Introdución

Almoloya del Río es la cabecera municipal del municipio mexicano que lleva el mismo nombre, se ubica en el Valle de Toluca dentro del Estado de México. Su principal actividad económica es la industria textil, complementada con la agricultura y la ganadería. Cuenta con 55 habitantes de origen nativo, lo que representan el 0.51% de la población municipal total, cuyas lenguas son el náhuatl y el otomí, el resto de la población es de habla hispana; el municipio cuenta actualmente con una población de 10,886 habitantes (SEDESOL, 2016).

En la época prehispánica algunas tribus matlatzincas y otomíes se asentaron en las cercanías de los meandros próximos a las márgenes del río Chicnahuapan o Chiconahuapan, hoy Lerma para conseguir su sustento, al asentamiento le denominaron Almoloyán. A la llegada de los españoles la palabra fue modificada por Almoloya, corrupción de la original (Atlas de la Cuenca del Río Lerma, 2011; Vázquez, 1999).

El municipio se asienta sobre un cerro de formación volcánica en cuyo lecho alberga una gruesa capa de rocas de formación volcánica, tipo basáltica. Predomina el clima templado subhúmedo, la temperatura media anual es de 11.5°C; la máxima de 18°C y la mínima de 1.5°C. La precipitación pluvial promedio es de 871.7 mm, las tormentas más intensas se presentan en los meses de julio y agosto; entre octubre y marzo se presentan las heladas y los vientos dominantes son de norte a este, y en la primavera de sur a norte, (Atlas de la Cuenca del Río Lerma, 2011; Albores, 1995).

En cuanto a su hidrología, se tiene que contiene un único río, que es el Lerma, pero éste presenta una alta contaminación. Actualmente la laguna presenta una alta pérdida de agua por una intensa evaporación, la sobreexplotación de sus aguas que conducen a pozos, además del transporte a la ciudad de México mediante un convenio desde el 23 de junio de 1950, ha contribuido a que presente su lecho arcilloso fracturas geológicas con pérdida de agua, donde la actividad sísmica ha empeorado. Por otro lado, se construyó prácticamente dentro de la laguna un bordo denominado Dumac (SEMARNAT, Gobierno del Estado de México, 2016), que recoge aguas residuales municipales de la población, que cuando se desborda contamina el agua de la laguna, contribuyendo también a su contaminación, los agroquímicos de los cultivos. Hasta hace cuatro décadas existía en la zona un envidiable ecosistema lacustre con gigantes manantiales, pero principalmente, la conducción de sus aguas mediante un gran acueducto, a la Cd. de México, no solo ha afectado a la laguna sino también, ha empobreciendo el caudal del río Lerma. Actualmente se considera a la laguna como: "*Parque Municipal de la Laguna de Chignahuapan";* fue creado para proteger este cuerpo de agua, así como la flora y fauna que contiene, ya que forma parte de un sistema lagunar de gran importancia desde la época prehispánica. Su objetivo es mostrar un paisaje lagunar, que en otras épocas fue representativo del Valle de Toluca, así como regenerar en la medida de lo posible las condiciones naturales del lugar. Por lo que se necesita desarrollar en el área un programa de restauración ecológica y conservación ambiental (Atlas de la Cuenca del Río Lerma, 2011).

En cuanto a la geología/edafología, predomina un suelo rico en materia orgánica y nutrientes Feozem así como de tipo Andosol, Luvisol y Vertisol, (Atlas de la Cuenca del Río Lerma, 2011). Según el criterio Ramsar, (Ceballos, 2003). Las ciénagas del Lerma a las que pertenece la laguna Chignahuapan, son los humedales remanentes más extensos del Centro de México, especialmente de los Valles de México y Toluca. Cubren más de 3000 hectáreas, que son los reductos de las 27,000 hectáreas de humedales que había en la zona a finales del siglo XIX. Por la altitud en la que se desarrollan, estos cuerpos de agua son comparables a los humedales alto andinos sudamericanos. Las ciénagas presentan diferentes hábitats, incluyendo zonas de aguas profundas (hasta 5 metros), zonas con vegetación emergida, zonas de vegetación inundada y zonas de vegetación riparia. Mantienen una alta diversidad de fauna y flora acuáticas, incluyendo decenas de especies endémicas y en riesgo de extinción, muchas de las cuales son exclusivas de estas ciénagas. También son importantes para el mantenimiento de las aves acuáticas migratorias, ya que son el hábitat más extenso en la región en la que se encuentran.

Metodología

Se tomaron muestras de agua con un muestreador Van Dorn en siete sitios, cinco en la Laguna Chignahuapan y dos en descargas, como se indica en las siguientes coordenadas:

Sitio 1: Latitud19° 9´17.8¨, Logitud 99° 29´ 34.9´´

Sitio 2: A 1.50 m del primero

Sitio 3: Latitud 19° 9´20.8´´, Longitud 99°29´48.10´´

Sitio 4: Latitud 19°9´43.30´´, Longitud 99°29´58.30´´

Sitio 5: Latitud 19°9´43.30´´, Longitud 99°29´58.30´´

Sitio 6: Latitud 19°0.80´55.5´´, Longitud 99°29´25´´ Descargas de agua residual de la población y una descarga al bordo Dumac (Semarnat, Gobierno del Estado de México, 2016).

Sitio 7: Descarga de agua residual donde está un salto de agua y descarga directamente al bordo Dumac, enclavado a un costado de la Laguna Chignahuapan y con peligro de desborde en la época de lluvias hacia la laguna.

Las muestras de agua en la laguna se obtuvieron de cuatro columnas de agua formando un círculo virtual por sitio, aproximadamente con un radio de dos metros y se prepararon para cada caso una mezcla compuesta, en dos periodos, primavera y otoño. Se procuró con un GPS tener casi los mismos sitios. Las muestras de agua se tomaron a 40cm de profundidad. De los sitios 6 y 7, donde se ubican las descargas, se tomaron: del primero tres muestras y se preparó una muestra compuesta en cada muestreo y del segundo, que es un salto, se obtuvo directamente una muestra compuesta en cada época de muestreo.

Medidas *in* situ

Se midieron en campo los parámetros: pH, temperatura, conductividad y potencial redox (ORP), utilizando un potenciómetro Hannah instruments HI 98150, acoplado a un sistema vernier LabQuest con sus respectivos electrodos.

Medidas *ex situ*

Las muestras de agua de cada sitio se dividieron primero: para la determinación de la DBO y DQO, segundo: para las medidas de metales totales, también se tomaron muestras de agua sin filtrar y otras para la medida de los metales disueltos estas últimas se centrifugaron a 6,000 rpm (equipo Damond/IS. Div CU/5000) durante 2 horas y el líquido remanente se pasó por un filtro de acetato de celulosa de 0.45 micras de poro.

Los metales en todas las muestras se midieron por triplicado mediante absorción atómica por flama en un equipo Thermoelemental modelo SOLAAR M6. Los metales disueltos y particulados, se determinaron, los primeros para obtener las concentraciones que se utilizaron para evaluar a los que pudieran afectar la vida acuática y los segundos para complementar la partición de cada metal. Se trataron inicialmente las muestras para los metales totales, con sus blancos con 10 mL de ácido nítrico, grado analítico marca Baker y 5 mL de ácido clorhídrico, también grado analítico de la misma marca. Se sometieron a digestión ácida en un horno de microondas CEM-MARS 5. A los metales disueltos con excepción de Fe y Mn, se le añadió 5 mL de HNO_3 y 5 de HCl grado analítico marca Baker y se trataron por microondas, se aforaron a 50 mL. Los metales particulados (sorbidos en el material en suspensión) se obtuvieron restando a los metales totales de los disueltos, con excepción del Fe, Mn y Zn, que se midieron en la materia particulada, donde ésta se liofilizó en un equipo Virtis Benchtop y se les restó a los totales para sacar los disueltos.

Resultados y discusión

Valores de los parámetros fisicoquímicos

En la tabla 1 se indican los valores promedio medidos.

Tabla 1. Valores promedio obtenidos en los sitios muestreados en Almoloya del Río, estado de México.

Parámetro	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3	Sitio 4	Sitio 5	Sitio 6	Sitio 7
pH	7.24	7.38	7.46	7.82	7.87	9.25	8.87
Temperatura °C	21.11	21.13	20.72	20.12	21.10	24.61	22.61
Conductividad (µSiemens/cm)	277.81	277.70	278.80	262.30	253.10	301.42	282.23
OPR (Eh, MV)	253.80	167.40	154.32	136.61	131.94	-122.72	-22.70
[OD] mg/L	5.72	5.37	5.32	5.17	4.98	0	0.71
DBO_T mg/L	34.22	42.66	49.31	51.11	57.35	72.86	66.65
DQO_T mg/L	137.82	148.84	162.33	168.55	170.77	282.41	201.33

Evaluación del pH, de la conductividad y del Potencial de Oxidación-Reducción (ORP)

Tomando en consideración los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, CE-CCA-001/89, se tiene para riego agrícola un intervalo permitido de pH 4.5-9. Así, en todos los sitios el pH fue con tendencia alcalina, el sitio 7 es fuertemente alcalino, lo que indica una fuerte hidrólisis principalmente de la materia orgánica (MO), en los sitios de la laguna la temperatura fue algo alta al tomar los promedios de las temporadas de muestreo, la profundidad en promedio fue entre 1.10 y 1.30 m, tirante muy bajo con alta evapotranspiración.

La conductividad resultó alta por los iones positivos (iones metálicos presentes) y los iones negativos como sulfatos, cloruros, bicarbonatos, fosfatos, nitratos.
El Potencial Redox (ORP) en los puntos de la laguna fue positivo, el agua no presentó mal olor, las algas presentan una fotosíntesis adecuada, lo que no sucede en el sitio 6 que olía mal, hay una fuerte anaerobiosis, el color es muy obscuro y en el sitio 7 hay un salto del agua que permite oxigenación, aunque el OPR es algo negativo, presentó una oxigenación mejor casi semejante al del agua de la laguna. En este caso, para la laguna el hecho que los valores sean positivos no significa que su estado esté bien, ya que para la biota el OD no fue el deseable.

Evaluación del O_2 disuelto [OD]

Los sitios dentro de la laguna presentaron una concentración prácticamente en el límite de lo que se requiere en un cuerpo sano (Goyenola, 2007), ver tabla 2. Sin embargo, para Bain y Stevenson (1999), dada la temperatura del cuerpo de agua (tabla 1), el OD es muy bajo para sostener una buena vida acuática.

Tabla 2. Intervalos de [OD) y consecuencias en los ecosistemas acuáticos.

[OD) mg/L	CONDICIÓN	xCONSECUENCIAS
0	Anoxia	Muerte masiva de organismos aerobios
0-5	Hipoxia	Desaparición de organismos y especies sensibles
5-8	Aceptable	[OD] adecuado para la vida de la mayoría de peces y otros organismos acuáticos.
8-12	Buena	
> 12	Sobresaturada	Sistemas en plena producción fotosintética

Evaluación de la DBO y la DQO

En función de los valores contenidos en la tabla 1, la DBO_T es alta, ya que este parámetro es un indicador de la cantidad de materia orgánica presente en el agua, su presencia en el proceso de oxidación disminuye el contenido de OD en los cuerpos de agua, pudiendo crear en función de las cantidades presentes, condiciones de anoxia, llegando incluso a dañar a las comunidades biológicas de un ecosistema acuático. Valores mayores a 30 mg/L, es considerado como el límite máximo permitido para la protección de la vida acuática en ríos.

Si se analiza la tabla l, todos los sitios resultaron arriba de este valor, lo que significa que hay abundancia de MO, lo que pondría en riesgo a la laguna, respecto a la biota existente, principalmente a la piscicultura y sobre todo que el OD está en el límite aceptable. Se considera dentro de la categoría de "contaminado", con valores superiores a los 40 mg/L que sugieren la presencia de descargas de aguas residuales sin tratamiento y de "fuertemente contaminado" con valores promedio superiores a los 200 mg/L. (Gerencia de Calidad del Agua-Conagua-SEMARNAT, 2014).

Determinación de la dureza

Para determinar la dureza del agua de los sitios monitoreados se utilizó la siguiente fórmula:

$$\text{Dureza en mg/L } (CaCO_3) = [M^{2+}\ (mg/L)] \text{ X } [50/\text{PE de } M^{2+}] \quad (1)$$

Dónde:

M^{2+}= estado de oxidación del metal

PE= equivalente químico

En la tabla 3 se indican los intervalos de valores para clasificar las aguas según su dureza y en la tabla 4 se presentan los resultados determinados.

Tabla 3. Valores considerados para la clasificación de la dureza en cuerpos acuáticos.

Relación de concentración en mg/L de carbonato de calcio	Grado de dureza
0-75	Blanda (B)
75-150	Moderadamente dura (MD)
150-300	Dura (D)
300 y más	Muy dura (MD)

Tabla 4. Dureza por Ca y Mg disueltos en mg/L equivalentes a carbonato de calcio

Sitio	Ca (mg/L)	Mg (mg/L)	Dureza Ca	Dureza Mg	Dureza total	Grado de dureza
1	6.97	10.57	26.42	108.27	134.69	MD
2	5.27	6.14	15.34	62.88	78.22	MD
3	3.56	7.28	18.21	74.62	92.83	MD
4	5.35	7.97	19.93	81.69	101.62	MD
5	5.11	7.63	19.08	78.21	97.29	MD
6	3.94	7.99	19.97	81.82	101.79	MD
7	2.67	10.57	17.28	70.80	88.07	MD

El agua en todos los sitios resultó moderadamente dura respecto a la clasificación de la dureza de la tabla 3.

Resultados de metales: totales, disueltos y particulados

En las gráficas de la figura 1, se muestran los valores de calcio total obtenidos al determinar las concentraciones de las diferentes muestras de agua sin filtrar.

De los sitios dentro de la laguna, el sitio 1 es el que presentó el mayor valor y mayor dureza, es el sitio más cercano al paso peatonal y presencia de poca vegetación hidrófita con los menores valores de DQO y DBO. Los sitios 2, 4 y 5, que están más al centro de la laguna, tuvieron valores semejantes; en cuanto a la concentración del Ca; la DBO y DQO indican una mayor concentración de materia orgánica, también presentaron mayor vegetación, aunque la dureza fue variable. El sitio 3 cercano al bordo Dumac indicó el menor valor. Los sitios 6 y 7 son de las descargas de la población, donde el sitio 6 es un canal que conduce mucha materia orgánica y presenta una fuerte anaerobiosis. El sitio 7 agua de descarga, es un salto de unos dos metros y entra al bordo Dumac, es agua ligeramente gris y no presentó olor. En la figura 1 se indican los resultados de las muestras filtradas, tanto la variación de la concentración de Ca disuelto (1a), como la concentración del Ca en el material particulado (1b).

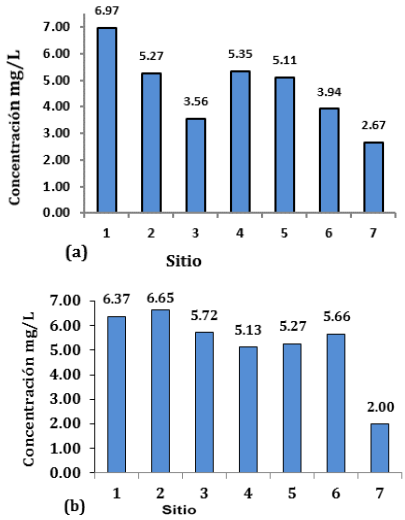


Figura 1. Variacion de las concentraciones de Ca, (a) Disuelto, (b) Particulado en cada sitio.

En la figura 2 se presentan los resultados para el magnesio total de las muestras sin filtrar de cada sitio de los cuerpos de agua y en la figura 3, el Mg disuelto y el particulado.

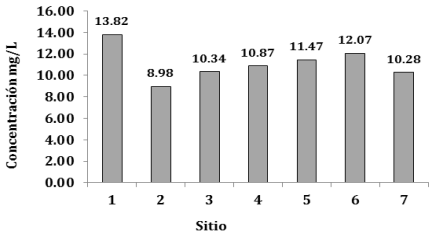


Figura 2. Variación de las concentraciones de Mg en cada sitio.

El Mg en las muestras sin filtrar, Figura 3, se encontró en mayor concentración en el sitio 1, siguiendo el sitio de descarga 6. Los demás sitios prácticamente tuvieron valores semejantes, un poco más bajo el sitio 3. En cuanto al Mg disuelto, se encontraron valores mayores en la fase acuosa, figura 3a, que en el material particulado, figura 3b, lo que influye en la dureza y en la conductividad, lo contrario sucedió en el caso del calcio, en donde los valores de Ca disuelto respecto a los particulados fueron semejantes, aunque en el material particulado en algunos sitios fueron ligeramente mayor, figuras 1a y 1b.

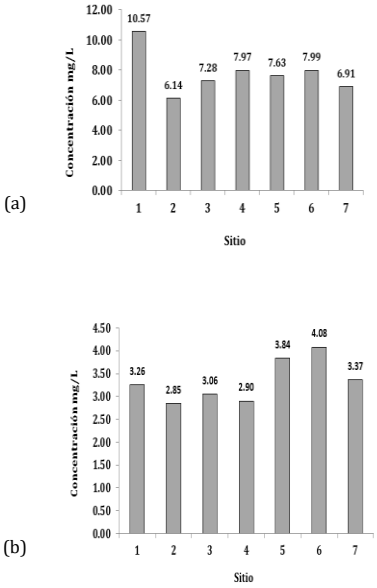


Figura 3. Variación de las concentraciones de Mg. (a) Disuelto. (b) Particulado, en cada sitio.

A continuación, se señala en la figura 4 de las muestras sin filtrar. el Fe^{2+}, especie iónica soluble, resultó con valores casi homogéneos en todos los sitios. Donde, al menos en la laguna, el hecho de estar oxigenada el agua, el hierro presente se encuentra oxidado a Fe^{3+}, pasando al sedimento, ya que la zona es rica en Fe.

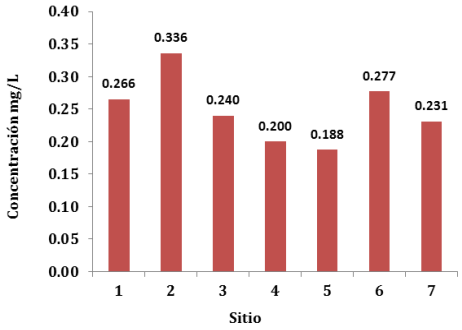


Figura 4. Variación de las concentraciones de Fe en cada sitio.

En la figura 5 se indican las concentraciones de Fe^{2+} disuelto, figura 5a y particulado, figura 5b.

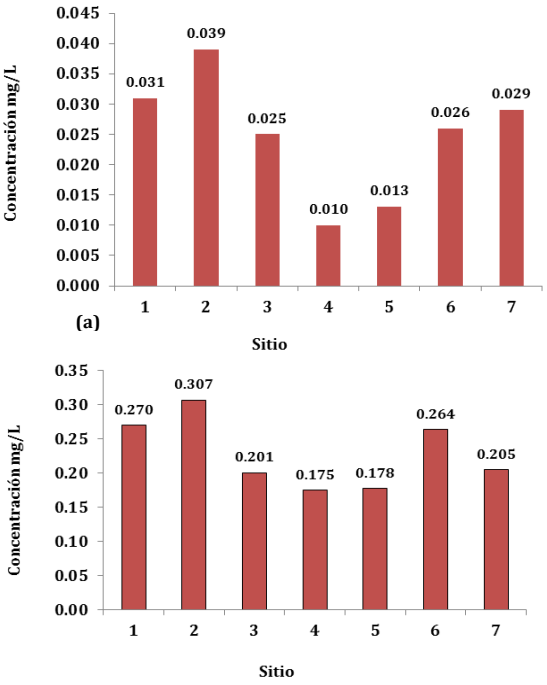


Figura 5. Variación de las concentraciones de Fe.
(a) Disuelto, (b) Particulado encada sitio

Se observa en la partición, que el Fe^{2+} disuelto es mucho menor que el particulado, el lecho de la laguna es rica en óxido de hierro, tipo hematita (Barceló, 2000), alcanzando los sedimentos valores arriba de 10000 mg/Kg. Los sitios 1 y 2, tanto el metal disuelto como el relacionado al material particulado, presentaron concentraciones algo mayores que los demás dentro de la laguna.

El hierro relacionado al material particulado presentó concentraciones mayores que en la fase disuelta. En las descargas las concentraciones fueron muy bajas, para ser descargas municipales, se esperaba valores más altos que en los sitios de la laguna, tanto en la fase disuelta como en la particulada.

En la figura 6, de la misma forma que los metales anteriores, se presentan los valores de manganeso total en las muestras sin filtrar. Analizando la variación de este metal, se observa que la distribución en los sitios de la laguna resultó prácticamente homogénea y muy pequeña en las descargas. Este metal normalmente se presenta en zonas volcánicas, aunque en menores concentraciones que el hierro (Barceló, 2000).

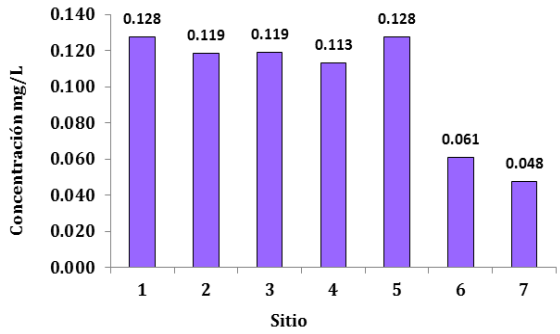


Figura 6. Variación de las concentraciones de Mn en cada sitio.

En las gráficas 7a y 7b de la figura 7, la partición de este metal en las muestras filtradas está más relacionado al material particulado, con valores mayores que en la fase disuelta, se nota que la concentración en el material particulado es parecida al del metal total, lo que indica que hay más metal adsorbido por los materiales que conforman los sólidos en suspensión.

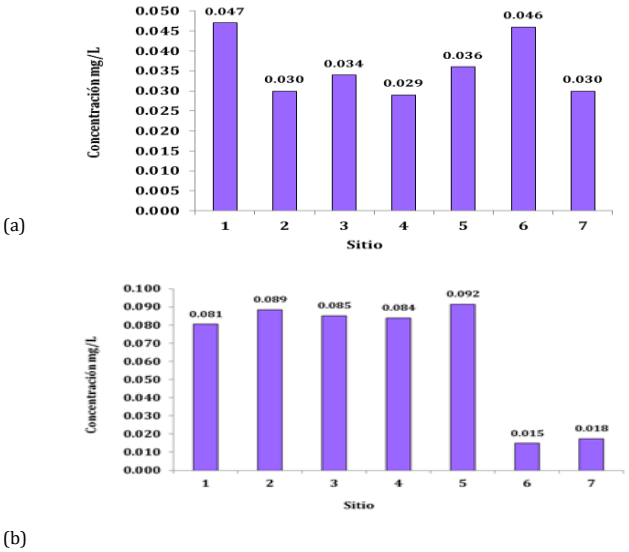


Figura 7. Variación de las concentraciones de Mn. (a) Disuelto, (b) Particulado en cada sitio

En la figura 8, se presenta la variación del plomo total en la laguna y en las descargas. En la laguna este metal es importante por el descuido y la falta de control en la temporada de caza de patos que llegan a la laguna durante el periodo de invierno, migran principalmente del Canadá, llegando a anidar y procrear en el cuerpo hídrico, los cazadores dejan los casquillos de las balas.

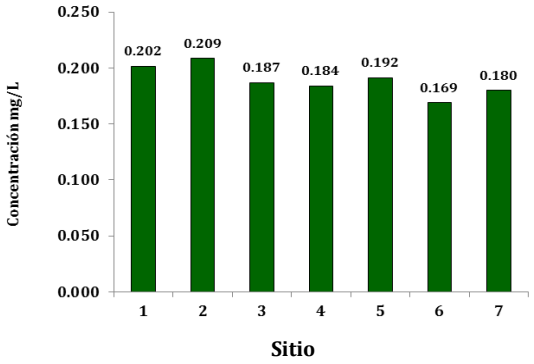


Figura 8. Variación de las concentraciones de Pb en cada sitio.

En la figura 9, como en los casos anteriores, se indican tanto el plomo disuelto, figura 9a, como el asociado al material en suspensión (particulado), figura 9b.

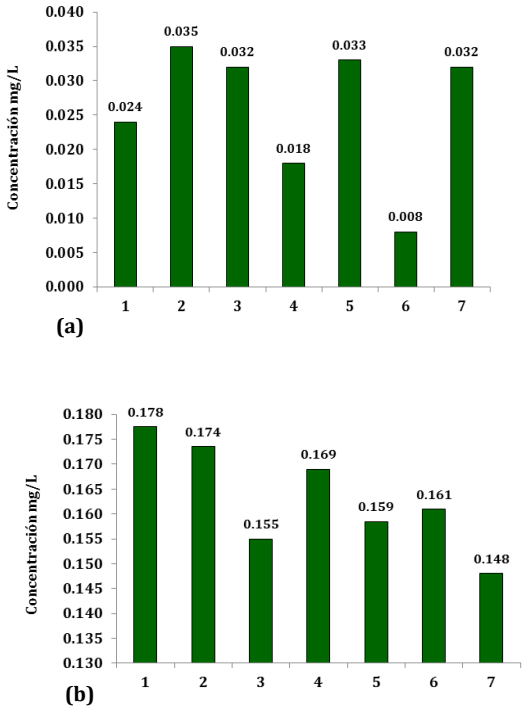


Figura 9. Variación de las concentraciones de Pb.

El estado de oxidación +2 es el más estable del plomo, se comporta como una base Pearson suave (Pearson, 1972), formando compuestos más bien insolubles que se relacionan más al material particulado, donde existen coloides, como las arcillas y oxihidróxidos de Fe, Mn y Al, comunes en los suelos de la región, para luego depositarse en el sedimento (Pedroza-Benítez, et al, 2010; Avila-Pérez et al., 2007; Barceló, 2000).

Al igual que el Fe y el Mn totales, se puede observar que los resultados en los sitios de la laguna, la concentración del plomo total es prácticamente homogénea, pero al analizar la partición entre el Pb disuelto y el particulado, gráficas 9a y 9b de la figura 9, la mayor concentración se encuentra relacionada al material particulado. Estas determinaciones son importantes por el potencial tóxico de este metal.

Autores como Chapman et al. (1980), han analizado los efectos tóxicos agudos del plomo evaluando variables fisiológicas, morfológicas y ecológicas, encontrando una relación con la dureza, donde estos efectos disminuyen al aumentar la dureza, se ha observado que la concentración letal para el 50% de los individuos expuestos (CL50) al Pb(II) sobre Daphnia magna varía de 612 µg/L, para una dureza igual a 54 mg CaCO3/L, a 1910 µg/L, para una dureza igual a 152 mg CaCO3/L, y a 31650 µg/L, para una dureza igual a 206 mg CaCO3/L.

En la gráfica de la figura 10, al igual que en los otros casos se tienen los resultados para Zn. En general, las concentraciones fueron pequeñas.

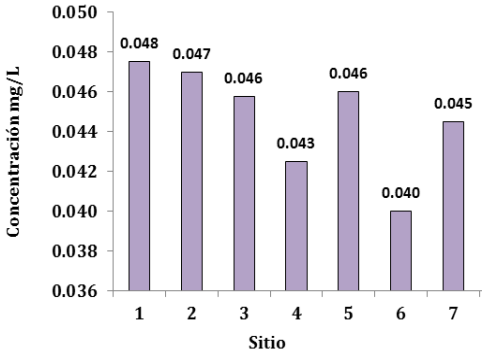


Figura 10. Variación de las concentraciones de Zn.

En la figura 11 se indican los resultados tanto del metal disuelto, gráfica 11a como el particulado 11b. Se observa que el metal sorbido es algo mayor que el disuelto, lo que puede deberse a la afinidad del Zn con los componentes del material en suspensión. Los equilibrios de solubilidad, que potencialmente pueden restringir la presencia de Zn disuelto en las aguas con condiciones aeróbicas, corresponden al hidróxido, al carbonato y al silicato de zinc, siendo particularmente limitante este último compuesto. No obstante, la ocurrencia normal del zinc en las aguas naturales, presenta un carácter de no saturación (Mills et al., 1985), esto coincide con las concentraciones bajas encontradas en todos los sitios,

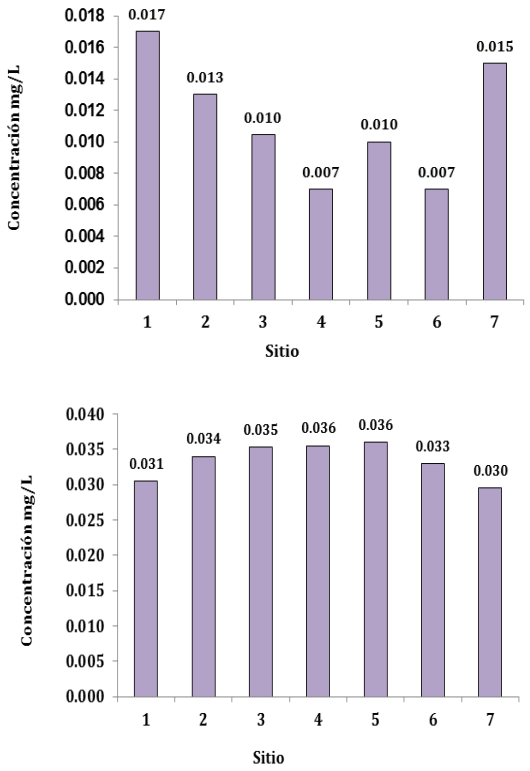


Figura 11. Variación de las concentraciones de Zn.
(a) Disuelto, (b) Particulado en cada sitio.

En el caso de los metales cadmio y cobre tuvieron concentraciones que no se detectaron por flama, donde el límite de detección del equipo de absorción atómica utilizado fue respectivamente >0.008 y >0.014.

Evaluación de los metales disueltos para la protección de la vida acuática

Respecto al agua de la laguna, los metales con potencialidad tóxica y por no tener mecanismos de eliminación natural, es importante tener en cuenta la protección de la vida acuática, donde a través de estudios ambientales, es posible cuantificar y definir los límites máximos permitidos de su presencia en sistems acuáticos (Barceló-Quintal, et al., 2012; Avila-Perez, *et al.,* 2011; Avila-Perez, *et al.* ,2007).

Para evaluar el riesgo del Pb y Zn disueltos, que fueron los metales mayormente detectados y que se consideraron para la para evaluar la protección de la vida acuática en el agua de la laguna, se utilizaron las ecuaciones indicadas por la EPA (Buchman MF, 1999, NOAA HAZMAT report 99-1) y los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, del CE-CCA-001/89, tomando en cuenta la dureza en mg/L equivalente a $CaCO_3$:

$$\mathbf{CMC_{Pb}\ (mg/L) = e^{(1.273[ln(dureza)] - 4.705)}}$$

$$\mathbf{CMC_{Zn}\ (mg/L) = e^{(0.8473\ [ln\ (dureza)] + 10.3604)}}$$

Donde CMC es el criterio de máxima concentración, y se considera como la exposición aguda.

Para plomo se presentan en la tabla 5 los resultados de los cálculos promedio de tres réplicas por muestreo en dos estaciones primavera y otoño. Si se consideran los valores estudiados por Chapman et al., (1980), tanto el plomo disuelto como el total, detectados en la Laguna, ambos presentan un riesgo severo para la biota.

Considerando la dureza en los cálculos, en este cuerpo de agua los valores son cercanos a los considerados por Chapman *et al*., 1980. Aunque Mills et al., 1985, en sus trabajos de especiación química, indican que en los intervalos de 7<pH<9, la especie principal es el $PbCO_3$, en este caso la mayoría del plomo puede precipitar, pudiéndose depositarse en los sedimentos o ser adsorbido por el material en suspensión y en el proceso de sedimentación depositarse, lo que minimiza el riesgo en el agua, pero está presente en los sedimentos.

Tabla 5. Comparación del cálculo de plomo disuelto con la ecuación (1) y los valores obtenidos de los muestreos.

Sitio	Pb promedio calculado con la ecuación (mg/L)	Pb promedio disuelto medido (mg/L)	Pb Promedio total medido (mg/L)
1	4.646	0.024	0.202
2	2.328	0.035	0.209
3	2.895	0.032	0.187
4	3.48	0.018	0.184
5	3.071	0.033	0.192
6	3.254	0.008	0.169
7	2.707	0.18	0.180

Otros autores como (López-Galván et al., 2010; Markich and Jeffree, 1994), indican que aparentemente, el efecto de la dureza se debe principalmente al hecho de que el Pb^{2+} al cual corresponde la mayor parte de los ensayos de toxicidad realizados, sería incorporado desde el medio acuático como un análogo metabólico del ion calcio. Por lo tanto, no sería la dureza en general, sino la concentración de calcio en el medio, la responsable de la disminución de la toxicidad al aumentar la dureza.

En la tabla 6, se presentan los resultados de manera semejante al caso anterior. Al igual que para el resto de los metales pesados, la toxicidad del zinc está influenciada por factores tales como concentraciones de

calcio y magnesio, dureza, temperatura y pH. Así, la toxicidad aguda del zinc es más baja en aguas con alta dureza y bajo pH (Alsop et al., 1999; Holcombe y Andrew, 1978; Mount, 1966) y una disminución en la dureza del agua en 10 veces genera un aumento en la toxicidad del zinc del mismo orden de magnitud (Bradley and Sprague, 1985).

Tabla 6. Comparación del cálculo de plomo disuelto con la ecuación (1) y los valores obtenidos de los muestreos.

Sitio	Zn promedio calculado con la ecuación (mg/L)	Zn disuelto promedio medido (mg/L)	Zn total promedio medido (mg/L)
1	2012.10	0.017	0.048
2	1269.62	0.013	0.047
3	1467.87	0.010	0.046
4	1584.81	0.007	0.043
5	1527.41	0.010	0.046
6	1587.06	0.007	0.040
7	1403.84	0.015	0.045

La toxicidad del ion Zn^{2+} disuelto, se origina cuando este desplaza los iones Ca^{2+} o Mg^{2+} y bloquea su acción catalítica, o bien, modifica estructuras celulares vitales. Los iones disueltos Ca y Mg evitan que el ion Zn sea absorbido por los organismos acuáticos (Alsop et al., 1999), así a mayor dureza menor es la toxicidad del metal.

Las concentraciones asociadas a una toxicidad aguda en peces e invertebrados varían dentro de un amplio intervalo (32 µg/L–150 mg/L) debido a factores relacionados con la dureza, edad, tamaño de los organismos y la temperatura, (Carlson and Roush, 1985; Qureshi et al., 1980). Ensayos de toxicidad aguda (CL50), para la trucha arco iris (*Oncorhynchus mykiss*) mostraron valores de concentraciones letales para el 50% de los individuos que varían entre 36 µg/L y 24 mg/L (Shazili and Pascoe, 1986). Algunos invertebrados son más sensibles que los peces ya que el valor de toxicidad aguda más bajo se ha observado para *Daphnia magna*, con una CL50 igual a 32 µg/L (Carlson and Roush, 1985).

Los valores encontrados para Zn disuelto están por debajo del criterio permitido como limitante, pero si se considera el Zn total hay algo de riesgo sobre todo para la *Daphnia pulex* (Zarazúa, 2000), que habita en la Laguna. Si se toman en cuenta los criterios ecológicos de calidad del agua, del CE-CCA-001/89 en función de los artículos 1 y 2, ya que para este se acepta una concentración de 2.0 mg/L de Zn total, la laguna no presenta problema aún grave para la vida acuática, ni para riego agrícola.

Aunque no se enuncia una relación de Fe y Mn con la dureza, para protección de la vida acuática en agua dulce, se acepta en función de los artículos 1 y 2 de los Criterios Ecológicos de Calidad del Agua, del CE-CCA-001/89, para hierro el valor es de 1.0 mg/L; en función de este valor, se compararon los valores obtenidos de cada sitio en los muestreos. Para el Mn, considerando el CE-CCA-001/89, se tiene para la protección de la vida acuática un mínimo permitido de 5.0 mg/L. Si se analizan las gráficas de las figuras 5 y 6a, asimismo la 7 y 7a, ninguno de estos dos metales presenta riesgo para la protección de la vida acuática.

Conclusiones

Los sitios de muestreo de la laguna presentaron un pH no mayor de 8, situación en la que es más probable que se encuentren metales como Pb, Zn, Cd y Cu prácticamente en los sedimentos de la laguna en su mayor concentración. Considerando los valores del potencial redox en la laguna, es un indicativo de que el estado ambiental es relativamente bueno, aunque el OD está en el límite para que la biota se encuentre en un ambiente saludable, principalmente para los peces. Al considerar el efecto de la temperatura del cuerpo de agua y las condiciones de OD no es el deseable para sostener una buena vida acuática. La DBO y la DQO si resultaron valores altos, sobre todo para la laguna, lo cual implica situación de riesgo para la vida acuática. Respecto a los metales, el plomo presenta un riesgo para la biota de la laguna. Respecto al Zn, el disuelto aún está por debajo de los límites de potencialidad tóxica, no así considerando el total. Para Cu y Cd, al no detectarse, es conveniente considerarlos, principalmente el Cu que presenta potencialidad tóxica para la *Daphnia pulex* que es la especie de los cuerpos acuáticos de esta región. Fe y Mn se encontraron por debajo de los límites permitidos, por lo que no presentan riesgo para la biota. Es importante considerar la dureza de estas aguas por su íntima relación con los metales y su potencialidad tóxica. En general las concentraciones de los metales estudiados están por debajo de los límites para el uso del agua en el riego agrícola. Dada la importancia de esta Laguna como centro del nacimiento del río Lerma, es necesario un monitoreo constante para garantizar su calidad.

Agradecimientos

A la Comisión General de la Cuenca del Rio Lerma, por el apoyo que siempre ha brindado, al apoyo económico del PRODEP a través de la Red de Tecnología del agua y de la Rectoría de la UAM-Azcapotzalco.

Referencias

Albores Z., B. (1995). Tules y Sirenas. El Impacto Ecológico y Cultural de la Industrialización en el Alto Lerma. México: El Colegio Mexiquense, A.C., Secretaría de Ecología, Gobierno del Estado de México.

Alsop D.H., J.C. McGeer; D.G. McDonald and C. M. Wood. (1999). Costs of chronic waterborne zinc exposure and the consequences of zinc acclimation on the gill/zinc interactions of rainbow trout in hard and soft water. *Environ. Toxicol. Chem*. 18(5): 1014-1025.

Avila Pérez P., Zarazúa G., Carapia-Morales L., Tejeda S., Díaz-Delgado C., Barcelo-Quintal I., (2007). Evaluation of heavy metal and elemental composition of particles in suspended matter of Upper Course of the Lerma River. *J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry,* 273 (3), 625-633.

Avila Pérez P., Zarazúa G., Carapia-Morales L., Tejeda S., Barcelo-Quintal I., Martínez T. (2011). Concentration of elements in suspended matter discharges to Lerma River, Mexico. *J Radioanal Nucl Chem.* 287:383–391.

Bain, M.B. & N.J. Stevenson (ed.). (1999). Aquatic habitat assessment: common methods. American Fisheries Society, Bethesda, Maryland.

Barceló, I. (2000). Estudio de la movilidad de Ca, Cd, Cu, Fe, Mn, Pb y Zn en sedimentos de la Presa José Antonio Alzate en el Estado de México. Tesis de Doctorado. Facultad de Ingeniería. Universidad Autónoma del Estado de México.

Barceló-Quintal I., Edgar López-Galván E., Solís-CorreaH, Domínguez-Mariani E., Gómez-Salazar S. (2012). Water Quality Assessment of Jose Antonio Alzate Dam, the Lerma River and Its Tributaries in the State of Mexico, Mexico. *Journal of Environmental Protection*, 2012, 3, 878-888

Bradley R.W. and J.B. Sprague. (1985). The influence of pH, water hardness, and alkalinity on the acute lethality of zinc to rainbow trout (Salmo gairdneri). Can. J. Fish. Aquat. Sci. 42: 731-736. En: U.S. EPA. 1987 Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Zinc. Criteria and Standards Division, U.S. Environmental Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-87-003.

British Columbia Research. (1978). Avoidance reactions of salmonids to pulpmill effluents Environ. Can., Environ. Prot. Serv., Coop. Pollut. Abatement Res., CPAR Project Rep. 688-1: 36 p. En: AQUIRE (Aquatic Toxicity Information Retrieval) database. U.S. Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.

Buchman M. F. (1999). NOAA screening quick reference tables, NOAA HAZMAT report 99-1. Coastal Protection and Restoration Division, National Oceanic and Atmospheric Administration, Seattle

Carlson A.R. and T.H. Roush. (1985). Site-specific water quality studies of the straight river, Minnesota: complex effluent toxicity, zinc toxicity, and biological survey relationships EPA 600/3-85-005, U.S. EPA, Duluth, MN: 59 p. (U.S. NTIS PB85-160703 En: AQUIRE (Aquatic Toxicity Information Retrieval) database. U.S. Environmental Protection Agency, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Mid-Continent Ecology Division.

Ceballos G. (2003). Ficha informativa de los Humedales de Ramsar (FIR), sitio Ramsar: Ciénegas del Lerma. Manuales Ramsar para el uso racional de los humedales, 4ª edición, vol. 17. Secretaría de la Convención de Ramsar, Gland (Suiza).

Chapman, G.A., S. Ota and F. Recht. (1980). Effects of Water Hardness on the Toxicity of Metals to Daphnia magna U.S.EPA, Corvallis, OR:17 p. En: U.S. Environmental Protection Agency. 1985. Ambient Water Quality Criteria for Lead-1984.EPA 440/5-84-027. Washington. DC 136 pp.

Gerencia de Calidad del Agua-Conagua-SEMARNAT. (2014). Estadísticas del agua en México. Ediciones, México 2008, 2010, 2012, 2013.

Goyenola G. (2007). Red de Monitoreo Ambiental Participativo de Sistemas Acuáticos.RED MAPSA, Versión1.0, Recuperadodo el 23/06/ 2016
http://imasd.fcien.edu.uy/difusion/educamb/

Holcombe G.W. and R.W. Andrew. (1978). The acute toxicity of zinc to rainbow and brook trout, comparisons in hard and soft water. U.S. Environmental Agency, Duluth, Minnesota. EPA-600/3-78-094. En: U.S. EPA. 1987 Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Zinc. Criteria and Standards Division, U.S. Environmental Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-87-003

Jiménez C., Olivera M.C.M., Díaz J. I. (2011). Atlas de la Cuenca del Río Lerma. (2011). Compendio. Biblioteca Mexiquence de Bicentenario. Colección Mayor: Patrimonio de un Pueblo. Primera edición. Secretaría de Educación del Gobierno del Estado de México. ISBN 968-484-655-X (Colección Mayor), ISBN 978-607-495-153-0. Consejo Editorial de la Administración Pública Estatal. Secretaría del Agua y Obra Pública, Comisión Coordinadora para la Recuperación Ecológica de la Cuenca del Río Lerma.

López-Galván E., Barceló Quintal I., Solís-Correa H.E., Bussy A. L., Avila Perez P., Martínez S. (2010). Calculation of the ecologycal risk index in the José Antonio Alzate dam State of Mexico, Mexico. *Biological Trace Element Research*, 135, No.1-3, 121-135.

Markich S. J. and R. A. Jeffree. (1994). Absorption of divalent trace metals as analogues of calcium by Australian freshwater bivalves: an explanation of how water hardness reduces metal toxicity. *Aquatic Toxicology* 29: 257-290.

Mills W.B., D.B. Porcella, M.J. Ungs, S.A. Gherini, K.V. Summers, Lingfung Mok, G.L. Rupp, G.I. Bowie and D.A. Haith. (1985). Water Quality Assessment: A Screening Procedure for Toxic and Conventional Pollutants in Surface and Groung Water. EPA/600/6-85/002 a. U.S. Environmental Protection Agency.

Mount, D.I. (1966). The effect of total hardness and pH on acute toxicity of zinc to fish. Air Water Pollut. 10: 49-56. En: U.S. EPA. 1987 Ambient Aquatic Life Water Quality Criteria for Zinc. Criteria and Standards Division, U.S. Environmental Agency, Washington, D.C. EPA-440/5-87-003.

Benítez S.P., Bussy A.L., Barceló Q.I.D., López G.E., Avila P.P. (2010). Organic matter biodegradation and metal behaviour in contaminated freshwater sediments". *Int. J. Environmental Technology and Management*. 12 (1), 85-94.

Peters E.J., Campoy F., Flessa K. (2009). Ciénega de Santa Clara Comprehensive Monitoring Program. Publicación especial del Instituto Nacional de Ecología, México. Recuperado el 4/07/2016
http://apps1.semarnat.gob.mx/dgeia/informe_resumen14/06_agua/6_2_1.htmlConagua-SEMARNAT

Pearson R.G. (1972). Hard and soft acids and bases. *Inorg. Chem*., 11: 3146-3154

Qureshi S.A., Saksena A.B., Singh V.P. (1980). Acute toxicity of four heavy metals to benthic fish food organisms from the river Khan, U. *Int. J. Environ. Stud*. 15(1): 59-61.

SEDESOL. (2016). "Municipio: Almoloya del Río". Cédulas de Información Municipal. Consultado 28/07/2016.

SEMARNAT Gobierno del Estado de México. (2016). Programa de ordenamiento ecológico local del Municipio de Almoloya de Río. Pp 5. Recuperado el 29/07/2016.www.ipomex.org.mx/ipo/archivos/downloadAttach/458868.web; jsessionid.

Shazili, N.A.M. and Pascoe D. (1986). Variable sensitivity of rainbow trout (Salmo gairdneri) eggs and alevins to heavy metals. *Bull. Environ. Contam. Toxicol*. 36(3):468-474.

Vázquez C.J. (1999). Almoloya del Río Monografía municipal, Gobierno del Estado de México/AMECROM.

Zarazúa G. (2000). Bioacumulación y toxicidad de los metales pesados Cr, Cu, Zn, Cd y Hg en Daphnia pulex de la presa José Antonio Alzate, Estado de México. Tesis de Maestría en Ciencias del Agua. Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México. Centro Interamericano de Recursos del agua.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Obtención de Quitosano a partir de jaiba por un método químico y la formación de perlas para retención de colorante

Ramírez Márquez Janet[1], Castro Lino Alejandra[1]*, Padilla Velasco Ana Lilia[1], José Ángel Rivera Ortega[2], María Aurea Mercedes Hernández[1], Lidia Meléndez Balbuena[1]

[1]Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Inorgánica. Av. San Claudio y 18 Sur Col. San Manuel, C.P.72570 Edificio 105 H Ciudad Universitaria, Puebla.
[2]Universidad Técnica del Norte, Facultad Ciencias de la Salud. Av. 17 de Julio, 5-21 y Gral. José María Córdova, Ibarra, C.P. 199, Ecuador

*Autor de correspondencia: alcastro1228@yahoo.com.mx

Recibido:

24/mayo/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave
Quitosano, Perlas, Método

Keywords
Chitosan , Pearl, Method

RESUMEN

Debido a la eficiencia que presenta el quitosano de remover metales pesados, colorante y microorganismos de medios acuosos, se puede considerar como un material natural renovable útil para el tratamiento de aguas contaminadas. Es por eso que alrededor del mundo se están buscando nuevos métodos de remoción de colorantes en aguas residuales, que sean más baratos y sencillos sin la producción de nuevos subproductos que pueden llegar a volver a contaminar el agua con otros compuestos. Es por ello que, a través del método en caliente, se obtiene el quitosano de manera eficiente reduciendo costos y uso de reactivos. Este material se emplea para la formación de perlas de quitosano la cuales son probaron en aguas con colorantes para verificar la retención de este.

ABSTRACT

Because of the efficiency of the chitosan remover Heavy Metals, coloring and microorganisms' aqueous media, it can be considered as a renewable natural material useful for the treatment of contaminated water. That's why around the world are looking for new methods of removal of dyes in wastewater, which are cheaper and easier sin the production of new products that can get to re-contaminate the water with other compounds. That is why Through the hot method, chitosan is obtained Efficiently reducing costs and use of reagents. This material itself used for the formation of beads Chitosan The Which child tested in water with dyes to verify retention of This.

Introducción

El quitosano o Chitosan en inglés es el nombre que se le da a la quitina desacetilada, la cual se obtiene a partir de algunos tipos de hongos, algas, crisálidas del gusano de seda insectos y en mayor proporción de los exoesqueletos de los crustáceos (camarón, jaiba, mejillones, langosta, etc.) (Escobar et al., 2013).

La diferencia que se puede encontrar entre estos dos biopolímeros es que en la estructura de la quitina el grupo N-acetilglucosamina se encuentra en la mayoría de las unidades monoméricas que conforman las cadenas poliméricas; mientras que en el quitosano se puede encontrar que en la mayoría de las unidades monoméricas de la cadena polimérica predomina la glucosamina. La presencia de los grupos amino y e hidroxílo a lo largo de la cadena polimérica, hacen a que este sea susceptible a modificaciones químicas (Chávez et al., 2012). Como se puede apreciar en la figura 1 la estructura del quitosano nos deja ver que es un copolimero ya que está conformado por unidades de glucosamina y unidades N-acetil-D-glucosamina.

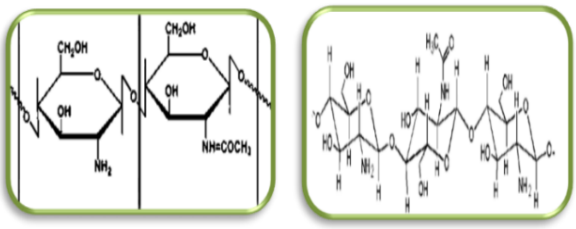


Figura 1. Unidad monómera del quitosano en proyección de Haworth y en conformación de silla (Tomado de Wikipedia).

El grado de desacetilización es la medida de grupos acetil-amino que se pueden encontrar dentro de la cadena polimérica, se considera que cuando la quitina posee un 50% de desacetilación ya se puede considerar como quitosano, sin embargo, para que este tenga una mayor actividad biológica se cree que debe estar al 40% de desacetilación (Rodríguez et al., 2009). Cuando la quitina es desacetilada en un 100% se logra obtener el quitano (Gonzales et al., 2015).

como se puede observar en la figura 2.

El quitosano es un copolimero lineal que se puede encontrar en tres formas fundamentales:

* Cristalina hidratada
* Cristalina no hidratada
* No cristalina o amorfas.

Estudios actuales han demostrado que las formas cristalinas anhidras no se disuelven con facilidad en

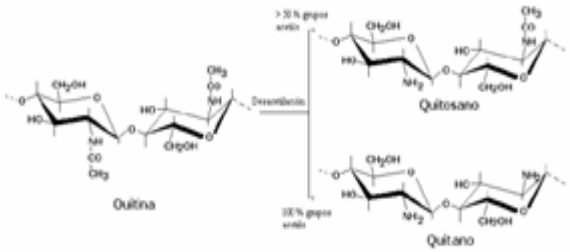


Figura 2. Comparación de la estructura de quitina, quitano y quitosano (tomado de escientiablog.com).

disolventes tales como ácido acético diluido, mientras que en los estudios hechos por difracción de Rayos X las muestras de quitosano totalmente desacetilada prevalece la presencia de formas polimórficas hidratadas (Rodríguez et al., 2009).

Propiedades del quitosano

El quitosano es un polímero catiónico, debido que los grupos aminos libres que se encuentran a lo largo de la cadena polimérica poseen pares libres de electrones que en presencia de protones ácidos pueden ser protonados adquiriendo una carga formal positiva, lo que provoca que el quitosano se comporte como un policatión, dicha característica hace que este biopolímero catiónico pueda enlazarse a lípidos, proteínas, colorantes (sustancias cargadas negativamente); al igual que esta propiedad hace que pueda actuar como floculante, adsorbente y adherente, puede atrapar metales pesados.

Debido a que la molécula del quitosano posee grupos con pares de electrones libres como los grupos hidroxilo y amino, su facilidad de formar puentes de hidrógeno con moléculas que posean hidrógenos ácidos es mucho mayor, por lo que puede poseer una estructura rígida y una buena estabilidad térmica llegando a descomponerse a 170 °C (Rodríguez et al., 2009). El quitosano tiene la propiedad de impedir que los agentes patógenos como los virus, bacterias y hongos puedan crecer; así como también pueden activar la resistencia sistemática adquirida de las plantas que son mecanismos de defensa contra ataques de agentes externos.

El mecanismo de defensa de manera natural funciona de la siguiente manera: un agente patógeno infecta a la planta provocándole un daño el cual queda guardado en la memoria de la planta y promueve a que esta active sus mecanismos de defensa contra ataques subsecuentes del agente patógeno, tanto en el punto de

infección como en zonas distantes a este; mientras que el mecanismo de defensa con ayuda de una molécula inductora funciona de la siguiente manera: la molécula inductora como el quitosano, actúan dentro del organismo activando los mecanismos de resistencia sistemática adquirida de la planta contra el patógeno, retardando o impidiendo su entrada a ella (Gómez y Reis, 2011).

Se ha demostrado que el quitosano con menor grado de desacetilación y mayor carácter catiónico presentan mayor actividad inhibitoria en el crecimiento de hongos; mientras que para hacer que el quitosano sea un buen antibacteriano, el pH debe estar por debajo de 6, debido a que a este valor es soluble y puede actuar mejor sobre la superficie externa de la bacteria, la cual está cargada negativamente causando aglutinación (Rodríguez et al., 2009).

Este biopolímero presenta un alto peso molecular y una estructura lineal no ramificada lo que le proporciona viscosidad en medios ligeramente ácidos, esta propiedad puede aumentar al incrementar su concentración en una solución, pero disminuye cuando el grado de desacetilación y la temperatura aumentan en la solución (Camacho, 2007). El quitosano con un bajo peso molecular presenta baja viscosidad, llegando a ser soluble en soluciones acuosas neutras (Gonzales et al., 2015). El quitosano es soluble en soluciones ácidas diluidas con pH debajo de 6, debido a que este es una base fuerte que posee aminas primarias con valores de pKa de 6.3, siendo este factor dependiente del grado de N-acetilación, mientras que la solubilidad es dependiente del grado de desacetilación, así como del método empelado para desacetilar la quitina. La presencia de estos grupos aminos a lo largo de la cadena polimérica indican que el pH puede alterar el estado de la carga del polímero, ya que a pH bajos las aminas se protonan convirtiendo al quitosano en un policatión soluble en soluciones ácidas de ácido acético, fórmico y láctico; mientras que a pH altos las aminas se desprotonan y hacen que se convierta en un polímero insoluble (Gonzales et al., 2015).

Así, por lo tanto, la solubilidad de este biopolímero es una propiedad muy importante ya que también nos permite diferenciar entre quitina y quitosano, debido a que el segundo se puede disolver en ácidos diluidos al 1% - 3% dejando ver que es un quitosano bien preparado; otro aspecto que hace notable la diferencia es que la solución de quitosano con ácidos diluidos, es viscosa y totalmente transparente tanto el quitosano como la quitina son biocompatible, biodegradables y no presenta toxicidad (Ortiz y Monserrat, 2013).

Métodos de extracción de quitosano

El comportamiento físico químico del quitosano dependerá en gran medida de los siguientes aspectos:
Origen: Se refiere al quitosano que proviene de crustáceos, moluscos, hongos, insectos, etc., las propiedades de este pueden variar (Chávez et al., 2012).
La forma de extracción de la quitina:
* Método químico en caliente: a las cascaras de los crustáceos se les realiza una desmineralización ácida a altas temperaturas, posteriormente se realiza una desproteinización con hidróxido de potasio o sodio.
* Fermentación láctica: se realiza una fermentación con ácido láctico al 1% de la cascara, en donde las bacterias lácticas liberan la quitina y un licor que contiene minerales, pigmentos, proteínas y nutrientes.
* Extracción por enzimas: la desproteinización y la desmineralización se puede hacer mediante el uso de enzimas comerciales tales como: papaína, alcalasa, neutrasa y tripsina (Ortiz y Monserrat, 2013).
* Método químico en frio: se realiza una desmineralización a bajas temperaturas con ácidos inorgánicos, posteriormente se realiza una desproteinización con hidróxido [14].
* Método con otros reactivos: los residuos de crustáceos se agregan en una mezcla de metanol, agua y cloruro de calcio (Ortiz y Monserrat, 2013).
La forma de desacetilar la quitina: este paso se debe cuidar muy bien ya que si se aplican condiciones extremas (altas temperaturas y tiempos prolongados) se puede llegar a la ruptura de la cadena principal provocando una baja viscosidad del quitosano en soluciones de ácidos diluidos.
* Conversión de quitina en quitosano por una hidrólisis básica: mediante un tratamiento básico concentrado de la quitina a 100 ˚C).
* Conversión de quitina en quitosano por una hidrolisis acida: mediante un tratamiento ácido concentrado de la quitina a altas temperaturas, sin embargo, este método no es tan recomendado ya que puede hidrolizar al polisacárido y bajar los rendimientos del producto final (Rodríguez et al., 2009).
* Quitosano totalmente desacetilada, para hacer la acetilación parcial homogénea en disolución metanólica de ácido acético, el único inconveniente de esta reacción es que el lograr quitosano totalmente desacetilada puede provocar rupturas de los enlaces glicosidicos alternado del peso molecular del producto final (Rodríguez et al., 2009).
* Método enzimático: la quitina se somete a un proceso de desacetilización con una enzima bajo las condiciones apropiadas para conservar la enzima sin desnaturalizarla. Las enzimas empleadas son: la quitina

desacetilasas (Zygomycetes, Deuteromycetes, Lindemuthianum) o las Xilan estereasa
* Desacetilación homogénea bajo atmosfera inerte: se realiza con hidróxido de sodio o potasio al 60% a 140˚C por tiempos cortos y para evitar la degradación del polímero se agrega NaBH4 y tiofenol bajo una atmosfera inerte de nitrógeno (Ortiz y Monserrat, 2013).
* Bajo presión: se trata la quitina con sosa al 50% en solución, bajo una presión de 15 psi/ 120 °C por 15 minutos.
* Agregando disolventes orgánicos al medio alcalino: se agrega la quitina en un medio básico y además un disolvente orgánico el cual puede ser: isopropanol, 2-metil-2-propanol, o acetona.
* Método con microondas: la quitina extraída por el método químico se agrega en una solución de hidróxido a 50% de concentración bajo irradiación con microondas por un tiempo de 10 minutos (Ortiz y Monserrat, 2013).
* Desacetilación homogénea: la quitina se suspende en un álcali y la suspensión es refrigerada con hielo para disolverla, posteriormente a temperatura ambiente se desacetila la solución por periodos de tiempo prolongados.
* Desacetilación heterogénea: la quitina se dispersa en una solución alcalina caliente en compañía de un agente antioxidante para evitar la despolimerización (Cabarcas et al., 2011)

Planteamiento del problema

La contaminación del agua se ha convertido en un problema mundial ya que ocasiona una gran variedad de enfermedades como: disentería, fiebre tifoidea, salmonella, diarrea, cólera, hepatitis A, polimelitis, anemia, entre otras que al no ser tratadas oportunamente pueden ocasionar la muerte (Lahiry et al., 1996). Alrededor del mundo la industria textil se ha convertido en el mayor productor de aguas residuales contaminadas con colorantes. Dicha industria utiliza colorantes que contiene compuestos tóxicos y que además son estables a algunos microorganismos, a la luz y a la temperatura, convirtiéndolos en sustancias difíciles de biodegradar, por métodos baratos y fáciles, por lo que el empleo de tecnología muy especializada y cara es empelado para tratar las aguas que son contaminadas con estas sustancias (Jiménez y Catherine 2009). Es por eso que alrededor del mundo se están buscando nuevos métodos de remoción de colorantes en aguas residuales, que sean más baratos y sencillos sin la producción de nuevos subproductos que pueden llegar a volver a contaminar el agua con otros compuestos

Metodología

Reactivo	Material
Hidróxio de sodio	Balanza Analítica
Ácido acético	Parilla
Peróxido de Hidrogeno	Agitadores de vidrio y barras magnéticas
Hidróxido de potasio	Matraz Erlenmeyer
Bisulfito de sodio	Vasos de precipitados
Glutaraldehído	Probetas
Colorante marca mariposa	Kitazato y Büchner,
Ácido clorhídrico	Pipetas

Material y Reactivos

Diagrama de trabajo

Figura 3. Diagrama de trabajo.

El método que se siguió fue el siguiente:

Sobre un baño de agua fría se coloca un vaso de precipitados, al cual se le colocó 50 gr de desecho de jaiba (seca y triturada) y se le agregó de 5 en 5 mL de ácido clorhídrico concentrado hasta a completar 50 mL, la reacción de dejo por un tiempo de 10 minutos a una temperatura de 5 ˚C como se muestra en la figura 10, transcurrido este tiempo se agregó agua destilada en proporción 1:3 agua/ácido, esta solución se filtró (Figura 4).

Figura 4. Desmineralización de la jaiba.

La cascara desmineralizada se colocó en un vaso de precipitados con 30 mL de peróxido de hidrogeno al 30% dejándola reaccionar por un periodo de tiempo de 60 min a una temperatura de 40 °C y con agitación constante para que la muestra se decolore como se muestra en la figura 5, pasado este tiempo la solución se filtró.

Figura 5. Decoloración y filtración de la quitina.

El siguiente paso fue desproteinizar la muestra con una solución de hidróxido de potasio al 15% agregando 5 gr de Hidrosulfito de sodio el cual permitirá que las cadenas poliméricas no se destruyan por completo , la reacción se dejó por un tiempo de 120 min, a una temperatura de 75 °C y agitación vigorosa, en este paso se obtiene la quitina, la cual se puso a reaccionar agregando una solución de hidróxido de potasio al 2%, para llevar a cabo la purificación de esta por un de tiempo de 120 min a una temperatura de 40 °C y agitación, pasado este tiempo la solución se filtró y la quitina obtenida se dejó secar a temperatura ambiente por un periodo de 24 horas, como se muestra en la figura 6.

Figura 6. Desproteinización y purificación de la muestra.

La Quitina obtenida se hizo reaccionar en una solución de hidróxido de potasio al 70% por de tiempo de 120 min, a una temperatura de 120 °C y agitación, luego se realiza una segunda desacetilación con NaOH al 70% por un periodo de tiempo de 120 min, esta desasetilacion fue necesaria ya que es una forma de desacetilar por completo a la quitina ya que en según lo reportado en bibliografía consultada con una desacetilacion era suficiente más sin embargo en el trabajo se pudo observar que no a si mismo mantener a una temperatura de 120 °C y agitación vigorosa se debe controlar para que finalmente se obtenga Quitosano, el cual es filtrado y puesto a secar en la estufa a 30 °C por 24 horas quedando como se muestra en la figura 7.

Figura 7. Quitosano obtenido.

Resultados y discusión

Características físicas

El quitosano obtenido es un polvo blanco fino, e incoloro alguno, aunque se obtiene de desechos de moluscos. En este trabajo para la síntesis de quitosano se realizaron muchas modificaciones de la técnica original, ya que los primeros quitosano que se obtuvieron presentaron una coloración amarilla o café con un aroma a molusco y una consistencia muy parecida a la jaiba o camarón molidos sin ser tratados. Estas características físicas son debidas a que durante los procesos de desmineralización o desproteinización no se lograron eliminar del todo los carbonatos de potasio o la proteína presente en la matriz biológica, encapsulando todavía la quitina, impidiéndole poder ser desacetilada. Finalmente se logró obtener el producto con las características físicas singulares que presenta el quitosano como se muestra en la figura 8.

Figura 8. Características físicas.

Prueba de solubilidad.

El quitosano que se obtuvo fue caracterizado con una prueba de solubilidad en ácido acético al 3%, y 6% ya que esta prueba confirma la presencia de este al observar que la solución quedo transparente y viscosa como se muestra en la figura 9.

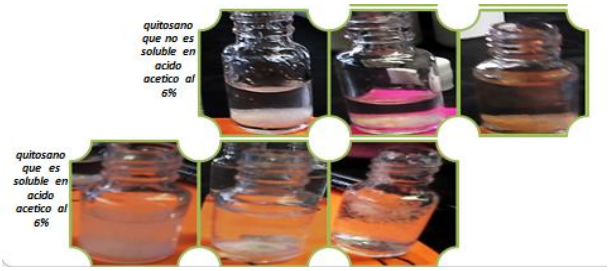


Figura 9. Prueba de solubilidad al 3% y 6% de ácido acético.

Espectroscopía de Infrarrojo IR

Para la caracterización de la muestra se empleó el equipo CARY 630 FTIR de punta de diamante. En los espectros de IR se observan las bandas características de los grupos funcionales del quitosano, tales como la banda de las aminas que se encuentra en la región de los 3600 cm^{-1} y 1550 cm^{-1}; de igual manera se observa la banda del grupo amida en la región de los 1600 cm^{-1}. Se puede observar que el espectro obtenido muestra cierta similitud con el espectro reportado por Escobar et al. 2013, como se muestra en la figura 10.

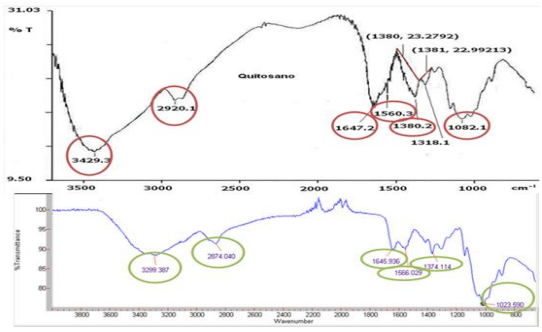


Figura 10 a) Espectro de quitosano referencia b) Espectro de quitosano.

Tabla 1. Tabla de caracterización de las bandas importantes del quitosano obtenido en el espectro de IR.

POSICIÓN cm^{-1}	INTENSIDAD	FORMA	VIBRACIÓN	ENLACE	Grupo funcional
3299.387	Fuerte	ancha	Tensión	O-H	Alcohol primario
2874.040	Débil	Ancha	Tensión	$C-H_2$	Étil
1645.936	Media	Estrecha	Tensión	CH_3 N-CO	Amida
1566.029	Media	Estrecha	Flexión	NH_2	Amina
1374.114	Débil	Estrecha	Flexión	$C-H_3$	Metil
1023.590	Fuerte	Ancha	Tensión	C-O	Éter

Como se puede observar en la figura 11 del análisis de MEB la muestra de quitosano en caliente contiene una superficie homogénea de la superficie del biopolímero observándose tal y como lo muestra el espectro de MEB reportado por Navarro et al. 2010.

En el AQE se logra observar que la no hay presencia de los elementos que conforman a los minerales que se encuentran presentes en las cascaras de los crustáceos; pero aun prevalecía el sodio debido a que esta no fue lavada adecuadamente al final del proceso.

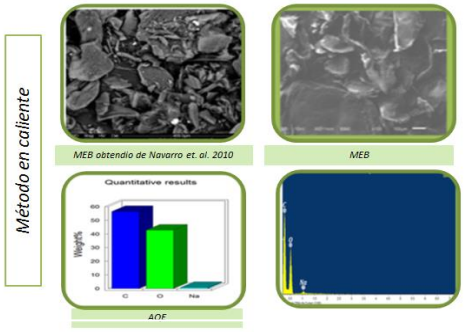


Figura 11. Análisis de Microscopia Electrónico de Barrido y Análisis Químico Elemental del quitosano obtenido.

Formación de perlas

El quitosano obtenido del método en caliente se disolvió en ácido acético al tres por ciento para la formar perlas las cuales fueron empleadas en la remoción de colorantes en aguas de esta manera poder comprobar la efectividad del quitosano obtenido. La técnica que se siguió para la formación de perla fue la de entrecruzamiento de quitosano con glutaraldehído: Se disuelve el quitosano en ácido acético diluido con agitación vigorosa hasta obtener una solución viscosa y transparente, la cual se adiciona gota a gota sobre una solución de KOH al 2 N, formándose al ínstate las perlas y siendo agitadas por un orbital. Posteriormente las

perlas se filtran y se lavan con agua, y se depositan en una solución de glutaraldehído al 2.5% con agitación como se puede observar en la figura 12a. Por otro lado, se realiza nuevamente la formación de perlas de quitosano sin gluteraldehído, siguiendo los pasos anteriores, obtenido las perlas como se muestran en la figura 12b.

Figura 12. a) formación de perlas de quitosano con y sin gluteraldehído.

Se prepararon soluciones de colorantes con: 0.01 g, 0.05 g ,0.1 g ,0.5 g ,1 g de colorante en 100 mL de agua, las soluciones obtenidas se probaron con 0.2 g de quitosano en perlas, aglutinadas con glutaraldehído y sin gluteraldehído durante un tiempo de ocho día, posteriormente se les midió la absorbancia mediante espectroscopía UV-VIS en las aguas resultantes para medir la concentración de colorante retenido perlas de quitosano, como se muestra en la figura 13.

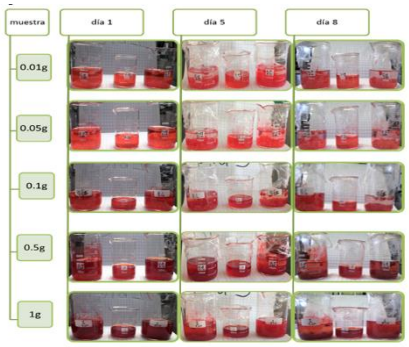


Figura 13. Tratamiento con perlas de quitosano de aguas contaminadas con colorantes por 8 días.

En las figuras 14 se puede observar la función del quitosano como retenedor de colorante solo que este es retenido con mayor eficiencia cuando este se encuentra con gluteraldehído.

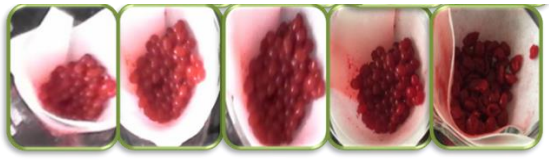


Figura 14. perlas de quitosano reticuladas con glutaraldehído.

En la tabla siguiente se muestran los resultados obtenidos que se obtuvieron de las muetras tratadas con perlas de quitosano y perlas entrecruzadas con quitosano- gluteraldehido observandose que por si solo el quitosano es eficiente en la retención de colorante ya que al hacer la medición de las mustras por ultravioleta visible se puede observar en los resultados como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Cálculo de la concentración de colorante presente en las aguas tratadas con quitosano.

	Perlas de Quitosano	Perlas de Quitosano Entrecruzado con glutaraldehído
Muestra 1: 0.01g colorante/100 ml agua.	$0.044848 = 0{,}0124x + 0.038$ $x = (0.0124 - 0.038)/0.044848$ $\boldsymbol{x = 0.55064\ ppm}$	$0.022068 = 0{,}0124x + 0.038$ $x = (0.0124 - 0.038)/0.022068$ $\boldsymbol{x = 1.2848\ ppm}$
Muestra 2: 0.05g colorante/100 ml agua.	$0.0643 = 0{,}0016x + 0.0224$ $x = (0.0224 - 0.0643)/0.0016$ $\boldsymbol{x = 26.1875\ ppm}$	$0.11571 = 0{,}0016x + 0.0224$ $x = (0.0224 - 0.11571)/0.0016$ $\boldsymbol{x = 58.31875\ ppm}$
Muestra 3: 0.1g colorante/100 ml agua.	$0.063105 = 0.0029x + 0.0172$ $x = (0.0172 - 0.063105)/0.0029$ $\boldsymbol{x = 15.82931\ ppm}$	$0.14433 = 0.0029x + 0.0172$ $x = (0.0172 - 0.14433)/0.0029$ $\boldsymbol{x = 43.8379\ ppm}$
Muestra 4: 0.5g colorante/100 ml agua.	$0.81972 = 0.0005x + 2.0039$ $x = (2.0039 - 0.81972)/0.0005$ $\boldsymbol{x = 2368.36\ ppm}$	$0.3073 = 0.0005x + 2.0039$ $x = (2.0039 - 0.3073)/0.0005$ $\boldsymbol{x = 3393.2\ ppm}$
Muestra 5: 1g colorante/100 ml agua.	$1.7256 = 0.0001x + 2.7544$ $x = (2.7544 - 1.7256)/0.0001$ $\boldsymbol{x = 10288\ ppm}$	$0.26852 = 0.0001x + 2.7544$ $x = (2.7544 - 0.26852)/0.0001$ $\boldsymbol{x = 24858.8\ ppm}$

Conclusiones

* Se logró obtener quitosano por medio del método en caliente siendo eficiente debido a que el quitosano que se obtuvo paso la prueba de la solubilidad siendo esta una de las pruebas más importante en a caracterización del quitosano.

* La prueba de solubilidad en ácido acético al 3% y 6% fue eficiente para el quitosano obtenido por el método en caliente debido a que en la literatura muestra que este es el rango en el que se disuelve el quitosano.

* Los espectros de IR de las muestras obtenidas muestran las bandas características del quitosano.

* El Análisis Químico Elemental demostró que el quitosano obtenido por este método presentaba poca contaminación de minerales debido a que es importante los lavados en la parte final.

* En la Microscopía Electrónica de Barrido la muestra de quitosano, muestra una distribución de partículas homogéneas para el quitosano y esto se debe a la unión de las cadenas lineales propias del quitosano.

* La elaboración y aplicación en forma de perla que se le dio al quitosano obtenido mostro ser eficiente en la retencion de colorante textil.

Sugerencias

Se sugiere que la aplicación de las perlas para la remoción de colorantes se profundice más tomando en cuenta la caracterización de perlas retículas, así mismo se realice la eficiencia del quitosano con un colorante de estructura conocida.

Agradecimientos

A la maestra Alejandra Castro Lino por haber permitido la oportunidad de trabajar con usted.

Al Dr. José Ángel Rivera Ortega por sus enseñanzas y sus consejos.

Al Dr. Sandoval Ramírez del departamento de orgánica por su apoyo en la caracterización por espectroscopia infrarroja.

Al Dr. Efraín Rubio, y el Dr. Genaro Varela del Centro Universitario de Vinculación y Transferencia de Tecnología, por su apoyo en la caracterización por MEB

Al Dr. Javier Martínez Juárez por el apoyo económico brindado para este trabajo.

Al cuerpo académico de "semiconductores nano-estructurados y orgánicos" clave: BUAP-CA-275 y la Red temática "Materiales nano- estructurados avanzados y aplicaciones".

Referencias

Cabarcas L.M., Marimón B.W., y Miranda M.M. (2011). Diseño de un proceso económico y competitivo para la extracción de quitina y producción de quitosano a partir de exoesqueletos de camarón. Tesis de ingeniería químico, Universidad de Cartagena, facultad de ingenierías, ingeniería química, Cartagena.

Camacho V. (2007). Obtención de quitosano por desacetilación de quitina vía enzimática. Tesis para obtener el título de ingeniero. D.F., Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Instituto politécnico nacional.

Chávez H.A., Colina R.M., Valbuena C.L.A. (2012). Obtención y caracterización de papel de quitosano. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 13(2), 1-11.

Escobar S.M., Ossa O.P., Quintana M., Ospina A. (2013). Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos. *Revista Scientia et Technica*, 18(1), 260-266.

Gómez E.D; Reis E.M. (2011). Inductores abióticos de resistencia Fitopatógenos. Revista Química Viva [en línea], No. 1. Disponible en: quimicaviva@qb.fcen.uba.ar [2015, 30, mayo].

Gonzales C., Valbuena A., Celis B., Perentena L., Colina M. (2015). Degradación oxidativa de quitosano con peróxido de hidrogeno. Revista Iberoamericana de Polímeros, 16(1), 43-68.

Jiménez G., Catherine. R. (2009). Cinética de degradación de colorantes textiles de diferentes clases químicas por hongos y bacterias inmovilizados sobre fibra de agave tequilana Webber var. Azul. Tesis de licenciatura en microbiólogo industrial, colaboración académica entre la Pontificia Universidad Javerina (Colombia) y el Instituto Politécnico Nacional (México), Bogotá.

Lahiry D., Sinha S., Gill J.S., Malik U., Mishra A.K. (1996). Plan de estudios para la formación de futuros profesores en educación ambiental. España: Disponible: https://www.books.google.com.mx/books?isbn=8481981680

Ortiz R., Monserrat A. (2013). Tratamiento químico y biotecnológico de residuos de camarón para la obtención de productos de valor agregado. Tesis de ingeniería ambiental, Universidad Veracruzana, Xalapa.

Rodríguez P.A. T., Rivero G.D., Bosquez M.E., Barrera N. L., Bautista B.S. (2009). Propiedades químico-estructurales y actividad biológica de la quitosana en microorganismos Fitopatógenos. *Revista Chapingo seriehorticultura*,15(3),307-31.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Arsenic contamination associated to hydrologic confinement a case study report

Marquez Elia B.[1]*, Gurian Patrick[2], Goodell Philip[3], Barud-Zubillaga Alberto[4]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2] Drexel University, Department of Civil, Architectural, and Environmental Engineering, Philadelphia, Pennsylvania 19104, U.S.A.
[3]University of Texas at El Paso, Department of Geological Sciences, 500 W University Ave, El Paso, TX 79902, United States.
[4]British Petroleum, Houston Texas, United States.

*Autor de correspondencia: ebmarkz@yahoo.com

Recibido:

25/mayo/2016

Aceptado:

29/agosto/2016

Palabras clave

arsénico, agua subterránea, acuíferos confinados

Keywords

arsenic, groundwater, confined aquifers

RESUMEN

La intoxicación por arsénico puede causar cáncer, diabetes, enfermedades del corazón e incluso la muerte. Este es un reporte de la asociación estadísticamente significativa encontrada entre confinamiento hidrológico y la ocurrencia de arsénico en agua subterránea, en la región fronteriza entre El Paso Texas y Cd. Juárez, Chihuahua, donde las más altas concentraciones de arsénico disuelto (hasta 95 ppb) fueron observadas en acuíferos confinados. En diversos estudios se ha observado que el confinamiento hidrológico puede ser un factor en la contaminación por arsénico. En este trabajo se usaron técnicas estadísticas en una base de datos del gobierno de USA, que incluye contenido químico del agua y la zona hidrológica de cada pozo muestreado. Después de aplicar tests matemáticos-estadísticos, se encontraron sendas asociaciones significantes entre concentraciones de arsénico y pH, con el confinamiento hidrológico ($R=0.526$, p-value<0.001; $R=0.546$, p-value<0.001), T-test de diferencia de medias de arsénico apoya dicha diferencia entre confinamiento y no confinamiento.

ABSTRACT

The arsenic intoxication may lead to cancer, diabetes, heart disease, and sometimes to death. This is a case study reporting the statistical association found between arsenic in groundwater and confinement of the aquifers. The study region is the basin underlying the borderline between El Paso, Texas and Ciudad Juarez, Chihuahua, where the highest arsenic concentrations (up to 95 ppb) were observed in confined units. Here statistical techniques were applied to governmental groundwater databases from the USA, which include dissolved arsenic and the hydrologic zones of the sampled wells. The associations of arsenic and pH concentrations, both with the hydrological confinement were significant ($R=0.526$, p-value<0.001; $R=0.546$, p-value<0.01). T-test of difference of means supported the significance of the arsenic difference between wells confined and not (p-value<0.001).

Introduction

This work reports the statistical association found between arsenic concentrations in groundwater, and the confinement of the aquifers under the borderline between El Paso, Texas, USA, and Cd. Juarez, Chihuahua, Mexico. The geographical coordinates of El Paso City are: 31.8° North, 106.4° West, and elevation of 3943 ft.

Arsenic contamination of water has been a world wild health concern since the 1980's when arsenic concentrations in aquifers of Bangladesh registered the largest concentration measured to that date in groundwater. Arsenic intoxication may cause arsenicosis, lung, kidney, skin cancers, or other serious diseases. As the year 2016 dissolved arsenic rule for MCL is 10 ppb in the USA (EPA, 2001; Smedley and Kinniburgh, 2002; Stollenwerk et al., 2007).

Investigations in geochemical mobilization processes are profusely studied since 1980's, including mostly geochemical cycles and also hydrologic factors (Cavalcanti, 2007; Radloff etal., 2011; Stollenwerk et al., 2007; Smedley and Kinniburgh, 2002). This work focuses in the less profusely studied hydrologic factors particularly the confinement of the aquifers.

Bangladesh, that extends on 57,000 square miles, has an arsenic pollution in drinking water reaching concentrations up to 300 ppb (Smith et.al, 2000), although also reported up to 800 ppb (Frisbie et.al, 1998). In the region studied here, namely El Paso region, extended on approximately 350 square miles, the average arsenic concentration is about 8.2 ppb. The arsenic in El Paso affects to 46 wells currently yielding excessive amounts of arsenic (>10ppb), which caused El Paso Water Utilities construction of a 60 million gallons per day (mgd) arsenic removal facility (Bitter, 2006).

Works considering confinement were revised. In 2007 Cavalcanti, found conclusions similar to this work's in confined aquifers formed within glaciomarine sediments in the border states of Washington, USA, and British Columbia, Canada. In 2005 Erickson and Barnes found association of arsenic in upper confined units in glacial till, in Minnesota. These works found associations of arsenic with confinement, but they didn't test the means difference of the associations. Previous work in the El Paso, Juarez region (Marquez et.al, 2011) found interesting associations among arsenic, competitive ions, pH, here we try to augment the investigation with the hydrologic factor.

Metodology

Statistical techniques are among the most productive ones to investigate large black-box systems, since they rely in a sample of observations rather than upon often costly experiments (studying 350 square miles may cost large amounts of money).

Here were calculated Pearson's and Spearman's bivariate correlations between arsenic and confinement, pH and confinement; performed the Levine test of equality of variances, and the t-test for equality of means of arsenic between confined and not. Statistical analyses and graphs were made with SPSS v 16.0, 2007. SPSS Inc. Chicago, IL 60606-6412, USA.

Database and Units. A complete data base from El Paso Water Utilities EPWU was used, with about 837 individual observations of trace arsenic. Arsenic concentration units, as a trace element, are in parts per billion, ppb, or micrograms per liter µg/l. The mean of observations per well was analyzed as a data point. Therefore the means reported bellow are means of the means per well.

Results and Discussion

The arsenic statistics of all the wel means, descrive the mean (of means per well) as 8.50 ppb, median 7.4 ppb, minimum 1.0 ppb, maximum 27.67 ppb, std. deviation 4.5 ppb, N 174. The statistics of the individual values (not averaged per well) are: mean arsenic 9.64, minimum 0.8, maximum 95, std. dev 6.41, N 837. The bivariate Pearson's correlation coefficient between arsenic mean of means and confinement regime in the hydrologic units was R=0.526, p-value<0.001, the Spearman's was R=0.516, p-value<0.001. See Table 1 for the means (of means per well) and standar deviations of arsenic concentrations for all wells.

Table 1. Arsenic concentrations of means per well, in ppb. in wells tapping confined or not confined (water table) units. (this work, 2016).

confined	N wells	Mean of means per well. As ppb	Std dev
Yes (1)	32	13.6	4.71
No (0)	156	7.31	3.39

The average concentration of mean arsenic per well, in groundwater in 32 confined wells was 13.3 ppb, see Table 1. From the entire sample of 188 wells, 57 observed concentrations larger or equal to 10ppb; 30 of them were in confined fields. Only four confined wells, observed no arsenic. The correlation of pH and confinement calculated is R=0.546, p-value<0.01.

To test the statistical significance of the difference of the mean concentrations, we performed a t-test for difference of means, which support with significance < 0.001 the hypothesis that arsenic in confined units is significantly higher than it is in water table units. See Table 2. Levine's test for equallity of variances showed F = 2.179 with sig. 0.142, implying we can consider equal variances between the two (confined, not confined).

Table 2. Arsenic per well, t-test for equality of means (of means per well) of arsenic between confined and not (water table) units. (this report, 2016).

	t	Sig. (2-tailed)	As Means Difference	95% Confidence Interval of the Difference	
				Lower	Upper
Equal variances assumed	8.887	.000	6.294	4.897	7.692
Equal variances not assumed	7.184	.000	6.294	4.520	8.068

The test for equality of means assesses the exceptionality of a difference between two groups, in this case one group formed by the table wells and the other group formed by wells taping confined units. Table 2 shows that the statiscs "t" for the difference has a value of 8.887 (rather than zero), with a very small p-value<0.001, which may interpret that it is oddly rare to find that difference when both groups belong to the same population, if that population is approximatelly normally distributed.

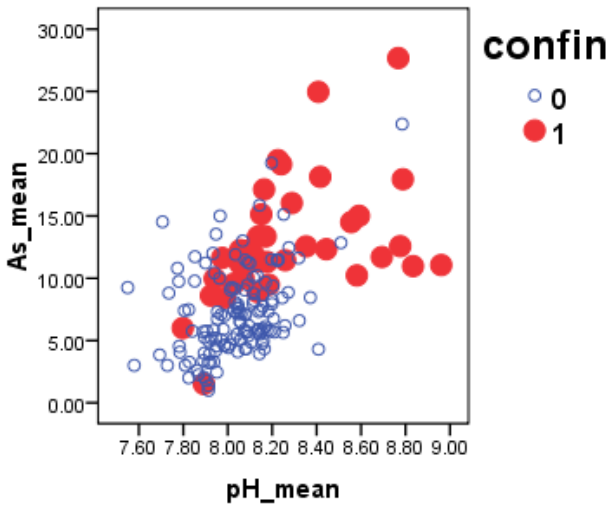


Figure 1. Scatter plot of 286 wells. Arsenic vs. pH mean values per well. Filled red dots are from confined aquifers, small circles from water table wells. (this report, 2016).

Conclusions

This work targeted the hydrologic confinement as a factor associated to arsenic in groundwater, rather than geochemical processes, trying to give a new piece of information to the puzzle that help to explain the likely causes of high arsenic concentrations; for example answering why in the El Paso region many adjacent wells (in the order of 10 miles apart), have yield two very different arsenic concentrations in water (e.g. 1ppb vs. 20ppb).

The correlation between arsenic, pH, and confinement of aquifers are significant, p-value<0.001, and tests for difference of concentration of means, between confined and not confined aquifers support the significance of the difference; in other hand other works studied arsenic mobilization (desorption and reductive disolution), associated to pH values (Cavalcanti, 2007; Erickson and Barnes, 2005; Marquez et al., 2011; Stollenwerk etal., 2007). Hence in this study region, the confined units, where hydrologic quasi-insulation persists, may facilitate competitive desorption and disolution of arsenic into the groundwater.

References

Bitter Dennis. (2006). Record Arsenic Treatment Project in El Paso, Texas. Water & Wastes Digest web publication. Recovered on April 2016 at: http://www.wwdmag.com/channel/casestudies/record-arsenic-treatment-project-el-paso-texas

Cavalcanti de Albuquerque, Rafael. (2007). Hydrogeochemical evolution and arsenic mobilization in confined aquifers formed within glaciomarine sediments. Thesis work for Master of Science degree. Simon Fraser University, Canada.

EPA. (2001). Federal Register part VIII, 40 CFR Parts 9, 141, and 142, National Primary Drinking WaterRegulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring: Final Rule. 66(14)

Erickson M. L, Barnes R. J. (2005) Well characteristics influencing arsenic concentrations in groundwater. *Water Research*. Vol 39:20 5277-5278 doi:10.1016/ j.watres.2005.07.026

Frisbie S.H., Maynard D.M., and Hoque B.A. (1998). The Nature and Extent of Arsenic, Chloride, Phosphate, Sulfide, Sulfate, and Total Iron in Groundwater. Web. MIT.edu. Recovered on May 2016. http://web.mit.edu/emitchel/Public/Bangladesh/SEC_ 4-2.HTM

Marquez E.B., Gurian P.L, Barud-Zubillaga A., and Goodell P.C. (2011). Correlates of Arsenic Mobilization into the Groundwater in El Paso, Texas. Air, Soil and Water Research, 4 19-29 DOI: 10.4137/ASWR.S6356

Radloff K.A, Zheng Y.H.A. Michael M., Stute (2011). Arsenic migration to deep groundwater in Bangladesh influenced by adsorption and water demand Nature Geoscience doi:10.1038/ngeo1283

Smedley P.L. and Kinniburgh D.G.(2002). A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17: 517-600

Smith A.H., Lingas E.O., and Rahman M. (2000). Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization,* 78 (9)

Stollenwerk, Breit, Welch, Yount, Whitney, Foster, Uddin, Majmder, Ahmed. (2007). Arsenic attenuation by oxidized aquifer sediments in Bangladesh, *Science of the Total Environment*, 379, 133-150.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Propuesta de tratamiento al agua del pozo de extracción "Santa María Amajac" en San Salvador, Hidalgo

Contreras Contreras Ricardo*, Tapia Mota Doris Marlene, Chávez Argüello Oscar Roberto

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura-Unidad Zacatenco. Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. Av. Miguel Bernard s/n. Edificio de Posgrado e Investigación, Zacatenco Ciudad de México, 07738.

*Autor para correspondencia: rcontreras@ipn.mx

Recibido:

04/junio/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Suelo, Ácidos Húmicos, Extracción de AHs

Keywords

Soil, Humic Acids, HAs extraction

RESUMEN

Objetivo, proponer un tratamiento adecuado y factible para resolver la contaminación del agua del Pozo de Santa María Amajac. Se analizaron los estudios de 3 pozos: Pacheco, Adelaido Azpeitia Gutiérrez y Santa María Amajac y el acuífero Actopan-Santiago de Anaya. Se definen los contaminantes que exceden los límites máximos permisibles. Con los resultados obtenidos, se determinan los contaminantes de mayor importancia y peligrosidad. Se definen los problemas que sufre la población y daños que podrían surgir. Metodología, Documental (referencias, estudios, resultados y distribución del agua) y de campo (zona de estudio, muestreo, caracterización y distribución del agua) y de campo (zona de estudio, muestreo, caracterización y distribución del agua, efectos en la salud, propuestas de tratamiento y diseño, resultados y conclusiones). Influencia del agua residual del riego, los contaminantes del pozo y definir los daños a la salud, son los resultados importantes. Se propone la ósmosis inversa para la potabilización.

ABSTRACT

Objective propose appropriate and feasible to solve water pollution of Santa Maria Amajac treatment. Pacheco, Adelaido Azpeitia and Santa Maria Gutierrez Amajac and the aquifer Actopan-Santiago de Anaya: Studies of 3 wells were analyzed. Contaminants that exceed the maximum permissible limits are defined. With the results, the most important pollutants and danger are determined. The problems facing the people and damages that could arise defined. Methodology. Documentary (rererences, studies, results and distribution of water) and field (study area, sampling, characterization and distribution of water, health effects, treatment proposals and design, results and conclusions). Influence of wastewater irrigation, contaminants and define well the damage to health are important results. Reverse osmosis for water treatment is proposed.

Introducción

México, país de grandes contrastes y carencias respecto al agua. La distribución del recurso es muy variable regionalmente, y se encuentra íntimamente ligada a la satisfacción de las necesidades sociales más básicas, la disponibilidad del agua en cantidad y calidad es una condición necesaria para hacer viable el desarrollo social, económico y ambiental de nuestro país.

Este desarrollo social se ha suscitado rápidamente, numerosas áreas urbanas y semiurbanas al expandirse traen consigo diversas problemáticas, el caso del crecimiento poblacional tiende a generar un cambio de vida, nuevos patrones y tradiciones, esto causa el cambio de uso de suelo, de la misma forma el abastecimiento de agua no previsto, trae consigo la escases de este recurso vital, incluyendo su distribución y el propio abastecimiento, provocando la sobreexplotación de la fuente que provee este recurso.

El municipio de San Salvador, Hidalgo, el agua suministrada a la población proviene mayormente de los acuíferos de la zona, el estado es conocido por su particularidad en el suelo, es decir; su alto contenido mineral, su principal actividad económica era la minería, esta actividad ha disminuido, el suelo contiene gravas calcáreas, rocas calizas, presencia de metales, entre otros, que son transmitidos al agua contenida en los acuíferos, en este caso en particular, en el acuífero "Actopan-Santiago de Anaya" (CONAGUA, 2014).

El agua que exceda los parámetros establecidos en cuanto a la calidad determinada para el consumo humano conlleva daños a la salud humana que pueden ir desde anemias, problemas gastrointestinales, trastornos nerviosos, lesiones cutáneas, entre otros, daños que no resultan notorios hasta pasado un tiempo determinado en el que los síntomas pueden presentarse, es por ello que inicialmente en diversas poblaciones no relacionan los daños que provocan a la salud con el agua que se consume.

Se establece la importancia del agua en México, principalmente la situación del agua subterránea en el país y en el municipio de estudio. Se describe la zona de estudio, su medio físico, social y económico, la ubicación de los pozos de extracción "Pacheco de Allende", "Adelaido Azpeitia" y "Santa María Amajac", y del acuífero que los abastece; Actopan-Santiago de Anaya. Se aborda la calidad del agua correspondiente a la zona en general y al mismo acuífero.

Se indican las condiciones actuales de cada uno de los pozos, anteriormente mencionados, en cuanto a la calidad de agua y los sistemas de tratamiento que emplean. Se advierte los daños a la salud ocasionados por la contaminación existente en el acuífero y por el agua que es distribuida por el pozo de Santa María Amajac. Culminando en la propuesta de tratamiento para el estudio de caso; Pozo de extracción Santa María Amajac.

El estudio tiene como objetivo proponer un tratamiento adecuado para resolver la contaminación existente en el agua proveniente del Pozo de extracción de Santa María Amajac en el municipio de San Salvador, Hidalgo.

Problema

Falta de tratamiento del agua utilizada para el consumo humano y las consecuencias generadas a la población por el consumo del agua proveniente del pozo de extracción Santa María Amajac en el estado de Hidalgo.

Justificación

Hidalgo es uno de los estados que cuentan con una importante cantidad de agua subterránea y de muy buena calidad, sin embargo; la mayoría de esta es afectada por el suelo rico en minerales en que es contenida y más aún por la influencia del agua residual cruda proveniente del Valle de México en contribución con el agua residual del mismo municipio y que es utilizada para el riego agrícola en la zona.

Esta práctica se lleva a cabo desde hace más de 80 años y ha ocasionado una infiltración incidental (no intencionada) que en ocasiones asciende a 25 m^3/s, adicionando diversos tipos de contaminantes presentes en las aguas residuales al agua subterránea de los acuíferos.

Esto afecta considerablemente su calidad y al ser consumida sin ser tratada previamente como es el caso, ocasiona daños a la salud en la población, enfermedades que figuran en las estadísticas del Instituto de Información Estadística y Geográfica del Estado de Hidalgo (IIEGEH) denotando que las principales enfermedades del municipio de San Salvador y del estado de Hidalgo son las de tipo respiratorias y gastrointestinales (Infecciones Intestinales por otros organismos, gastritis, ulceras, amebiasis y por protozoarios) ocasionadas por el consumo de este tipo de agua.

Objetivo

Proponer un tratamiento adecuado al agua proveniente del pozo de extracción "Santa María Amajac" en San Salvador, Hgo.

Metodologia

Para la realización de este estudio primero se realizó una visita a la Comisión de Agua y Alcantarillado del municipio de San Salvador en el estado de Hidalgo (CAAMSSH), en la cual nos brindaron todo su apoyo. En una segunda visita se formalizo esta cooperación mediante un oficio realizado para este fin. La metodología que se empleara para la realización y cumplimiento de los objetivos.

Investigación de campo: Se realizó un reconocimiento visual de la zona de estudio con un enfoque principal al pozo de extracción de agua ubicado Santa María Amajac, las parcelas aledañas se riegan con agua residual. Se realizó una toma de muestra del agua extraída del pozo y se midieron los parámetros físicos como la temperatura, olor, color, sabor, pH, solidos sedimentables y conductividad eléctrica.

Investigación documental: Colección de datos estadísticos para la interpretación de la situación actual de la población, la distribución de agua proveniente del pozo en estudio. Se consultó el sistema de la Red de Monitoreo de la calidad del agua. Se obtuvo un primer criterio de la calidad del agua, se continuó con los antecedentes del estado de Hidalgo y del Valle del Mezquital al que pertenece el municipio de San Salvador.

Información de la recarga de acuífero Actopan-Santiago de Anaya para establecer la influencia del agua residual en la calidad del agua de este acuífero. Permisos de concesion de los pozos y su distribucion. La Secretaría de Salud de Hidalgo nos informo los casos existentes por estas efectaciones en la poblaciòn.

Se realizaron la determinaciones para los paràmetros establecidos y tratamientos según la NOM-127-SSA1-1994.

Propuesta y diseño de: proceso de tratamiento de osmosis inversa y cloración.

Resultados y discusión

Pozo Santa María Amajac

El pozo de extracción Santa María Amajac, es un pozo de gran importancia, pues abastece a 11 localidades con el beneficio a más de 10,170 habitantes, en comparación con los pozos aledaños que distribuyen de 3 a 5 localidades máximo y con un beneficio entre 3000 y 4000 habitantes. (CONAGUA, 2014).

Distribuye a las poblaciones de Santa María Amajac, Casa Blanca, San Antonio Zaragoza, Poxindejhe, Bocaja, El Colorado, El Fresno, El Tablón, El Rincón, Tothie, y Puerto Tothie, por lo que es de entenderse que las repercusiones a causa de la ausencia de tratamiento alguno afectan sustancialmente el bienestar poblacional.

Contaminación en el acuífero Actopan-Santiago de Anaya

En el acuífero Actopan-Santiago de Anaya se han realizado diversos estudios hidrógeoquímicos para conocer la calidad del agua, por otra parte, los estudios realizados para determinar los efectos del uso de las aguas residuales de la Ciudad de México sobre el agua subterránea del Valle del Mezquital, determinando la influencia del agua residual utilizada para el riego sobre la recarga del acuífero y conocer los impactos que está a generado a las fuentes de agua subterránea.

En este caso la practica principal que afecta la calidad del agua del acuífero Actopan-Santiago de Anaya, es el riego agrícola con agua residual cruda, el riego por inundación que se lleva a cabo genera que el exceso de agua se infiltre al subsuelo desde la fuente de abastecimiento y por todo el sistema de distribución de canales no revestidos hasta llegar a la parcela contaminando los acuíferos, aun en sistemas de riego muy eficientes, favoreciendo la recarga artificial.

El acuífero tiene una aportación de recarga inducida directa de los excedentes de riego agrícola, de más del 30% sin considerar las infiltraciones que se tienen en los canales de conducción, por lo que se estima que cerca del 40% - 45% del agua residual cruda utilizada para el riego agrícola afecta directamente la calidad de agua del acuífero (Tabla 1 y 2).

Tabla 1. Aportaciones de recarga incidental al acuífero Actopan-Santiago de Anaya (SEMARNAT/CONAGUA).

Tipo de Recarga	hm^3 anuales	%
Excedentes del Riego Agrícola	**48.6**	**31.6**
Infiltración de los canales de distribución de agua superficial	**96.9**	**63**
Fugas en la red de agua potable y alcantarillado	8.1	5.4
Total	153.6	100

Tabla 2. Parámetros varios del acuífero (CONAGUA 2015).

Parámetro	Resultado	LMP NOM-127-SSA1-1994
SAAM	0.478 a **4.716**	0.5 mg/l
STD	755 a **1326**	1000 mg/l
Arsénico	**0.034 mg/l** [1]	0.025 mg/l
Sodio	**397 mg/l** [2]	200 mg/l
Nitratos	**30.4 mg/l**	10 mg/l
Radioactividad	0.102 a**0.795**	0.56 Bq/l
Coliformes	**Presentes**	No

Contaminación en los pozos y tratamientos

Los pozos de extracción Adelaido Azpeitia Gutiérrez, Pacheco de Allende, San Salvador y Santa María Amajac se encuentran localizados en el Municipio de San Salvador, Hgo.

Tabla 3. Parámetros físicos, químicos, inorgánicos y microbiológicos de los Pozos de Extracción (CONAGUA/CEAyAH 1994-2013).

Parámetro	Con- NOM 127	AdelaidoAzpeitia	Pozo Pacheca	San Salvador	Santa María
Solidos Disueltos Totales (SDT)	1000 mg/L	**1300** mg/L	728 mg/L	**1159** mg/L	**1019** mg/L
Cloruros (Cl)	250 mg/L	**275** mg/L	144.9 mg/L	**327.42**	205 mg/L
Bario (Ba)	0.7 mg/L	**1.4** mg/L	-	**0.1** mg/L	**0.9** mg/L
Coliformes Fecales (CF/E	1.1 NMP/100ml	**<1** NMP/100ml	-	**<30-88** NMP/100 mL	**0**
Coliformes Totales (CT)	ND	**<1** NMP/100ml	-	**<3-700** NMP/100 mL	**1**NMP/100 mL
Fierro (Fe)	0.3 g/L	0 mg/L	**1.88** mg/L	<0.025-0.09 mg/L	0.12 mg/L
Plomo (Pb)	0.01 mg/L	0 mg/L	**0.0559** mg/L	**0.014-0.63**mg/L	**0** mg/L
Nitratos (N-NO3)	10 mg/L	0.8 mg/L	-	**19** mg/L	2.5 mg/L
TRATAMIENTO EXISTENTE	-	**CLORACIÓN**	sistema de filtros con cloración	**CLORACIÓN**	**SIN TRATAMIENTO**

[1]Valor máximo de arsénico obtenido de las muestras del agua subterránea.
[1]Valor máximo de sodio obtenido de las muestras del agua subterránea.

Todos estos cuentan con estudios de calidad del agua y con un sistema de cloración como único tratamiento en la mayoría de ellos, método de tratamiento que permite eliminar de forma sencilla y a poco costo la mayor parte de los microbios, las bacterias, los virus y los gérmenes responsables de enfermedades, pero es incapaz de destruir ciertos microorganismos patógenos y otros componentes, por lo que no es un tratamiento suficiente para disponer de ella como agua de consumo humano como los mostrados en la tabla 3.

Daños a la salud

La recarga incidental que afecta al agua proveniente del acuífero Actopan-Santiago de Anaya asciende a 25 m^3/s, rebasando en ocasiones la recarga natural hasta por más de 13 veces, dominando el flujo subterráneo, afectando con ello los niveles piezométricos del agua que hoy en día conceden sitios donde el agua subterránea se encontraba a 50 m de profundidad y que hoy afloran como manantiales (Britsh Geological Survey, 1998.)

Tal es el caso del Pozo AdelaidoAzpeitia Gutiérrez que ya es de tipo brotante, estos casos inducen al agua a encontrarse nuevamente expuesta a los contaminantes que permanecían retenidos en el suelo y subsuelo como: la materia orgánica (MO), fosforo (P), nitrógeno (N), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), potasio (K), metales pesados (MP) e incluso contaminantes emergente (fármacos y hormonas), presentando ya problemas de alta salinidad y elevada conductividad eléctrica que dañan la salud de los consumidores (Tabla 4 y 5).

Tabla 4. Efectos sobre la salud porla influencia del agua residual cruda.

Infección	Vía de Infección	Daño a la salud
Ascarislumbricoides	Inhalación o consumo de alimentos y agua contaminada.	Mortalidad por obstrucción intestinal, desnutrición, retardo en el crecimiento de niños y jóvenes, apendicitis, pancreatitis, abscesos y perforaciones intestinales, peritonitis.
Entamoebahistolytica	Consumo de agua y alimentos contaminados	Colitis, absceso hepático extraintestinal
Giardialamblia	Ingesta dealimentos y agua contaminada con materia fecal	Diarrea acuosa o pastosa, dolor epigástrico, anorexia, distención abdominal, urticaria, pérdida de peso, y deficiencia en el crecimiento y desarrollo infantil.

Tabla 5. Compilación de los efectos sobre la salud por contaminante (EPA 2015).

Contaminante	Posibles efectos sobre la salud por exposición que supere el NMC	Fuentes de contaminación comunes en agua potable
Arsénico	Lesiones en la piel, trastornos circulatorios, alto riesgo de cáncer.	Efluentes de refinerías de petróleo, retardadores de fuego, cerámicas, productos electrónicos, soldaduras.
Bario	Aumento de presión arterial y parálisis.	Aguas con residuos de perforaciones, efluentes de refinerías de metales, erosión de depósitos naturales.
Plomo	Bebés y niños: retardo en desarrollo físico o mental; los niños podrían sufrir leve déficit de atención y de capacidad de aprendizaje. Adultos: trastornos renales e hipertensión	Corrosión de cañerías en el hogar, erosión de depósitos naturales.
Nitrato	Los bebés de menos de seis meses que tomen agua que contenga mayor concentración de nitratos que el LMP, podrían enfermarse gravemente; si no se los tratara, podrían morir. Entre los síntomas se incluye dificultad respiratoria y síndrome de bebé cianótico (azul).	Aguas contaminadas por el uso de fertilizantes, percolado de tanques sépticos y de redes de alcantarillado, erosión de depósitos naturales.
Actividad bruta de partículas alfa	Alto riesgo de cáncer.	Erosión de depósitos naturales de ciertos minerales que son radiactivos y pueden emitir radiación conocida como radiación alfa.
Coliformes totales (incluye coliformes fecales y E. coli)	Por sí mismos, los coliformes no constituyen una amenaza para la salud; su determinación se usa para indicar si pudiera haber presentes otras bacterias, virus y parásitos nocivos.	Los coliformes se presentan naturalmente en el medio ambiente, los coliformes fecales y la E. coli provienen de heces fecales de humanos y de animales.

Tratamiento propuesto de Osmosis Inversa

En la Osmosis Inversa el agua es forzada a pasar a través de una membrana que permite el paso de las moléculas de agua, pero retiene los otros componentes contenidos en ella, por la aplicación de una presión ejercida sobre el agua que contiene la solución de mayor concentración y que depende del tipo de membrana y la concentración de los contaminantes hacia una solución más diluida hasta alcanzar un equilibrio entre soluciones dando lugar a la osmosis, pero si esta presión fuese mayor a la osmótica, la membrana actúa de barrera rechazando las sales y/o moléculas, obteniendo una corriente libre de sales y la otra concentrada en ellas, llamadas flujo permeado y flujo rechazo respectivamente. En este caso por el tipo de contaminantes presentes en el agua resulta el tratamiento más adecuado para el agua extraída del Pozo de Santa María Amajac y garantizar el suministro de agua verdaderamente potable, evitando repercusiones futuras a la salud de la población que consume de esta agua y reducir con ello las enfermedades gastrointestinales que causa su consumo por la influencia del agua residual ocupada para el riego agrícola en la zona. Como medida de seguridad se ha de establecer un tratamiento adicional por cloración, para eliminar la contaminación por agentes microbiológicos, principales causantes de las enfermedades gastrointestinales, y que afectan mayormente a la población de la región.

Conclusiones

Se cumplió con la propuesta del tratamiento adecuado al agua proveniente del pozo de extracción debido a su contenido de materia orgánica y otros contaminantes es necesario la aplicación del tratamiento "osmosis inversa" después de la extracción de agua y posteriormente llevar a cabo la cloración para garantizar la potabilización y así evitar afectaciones futuras a la salud de los consumidores.

-La influencia del agua residual cruda sobre el acuífero Actopan-Santiago de Anaya es de más del 30% o hasta 25 m^3/s de agua residual cruda como recarga incidental, afectando considerablemente la calidad del agua subterránea.

-Existe contaminación en el agua suministrada por el pozo de extracción de Santa María Amajac a causa de la influencia del agua residual cruda y por fuentes naturales que la hacen no apta para el consumo humano según la NOM-127-SSA1-1994.

-Los parámetros presentes en el agua del acuífero más peligrosos para la salud son el plomo, el arsénico y los

nitratos además de los parámetros de tipo microbiológico, aunque también hay presencia de sólidos disueltos totales (SDT), cloruros, bario (Ba), fierro (Fe), sustancias activas al azul de metileno (SAAM), Sodio (Na), y alta conductividad eléctrica, que rebasan los límites máximos permisibles (NOM-127-SSA1-1994), para el agua de consumo humano.

-Las repercusiones a la salud de la población que ya persisten por el consumo del agua que no tiene ningún tratamiento antes de su distribución, son enfermedades gastrointestinales como la Amediasis, Ascariasis y Gardiasis entre las principales, no obstante, los contaminantes presentes también causan lesiones en la piel, afectaciones al sistema nervioso, enfermedades respiratorias, cáncer y retardo en el desarrollo físico y mental de los niños. Finalmente es sumamente necesario un tratamiento previo a la distribución del agua proveniente del pozo de extracción de Santa María Amajac.

Recomendaciones

-Monitorear continuamente el acuífero en cuanto a su calidad de agua, debido a que las concentraciones de los contaminantes pueden incrementarse en función de la relación; recarga natural e incidental (agua residual cruda) y explotación.

-Realizar campañas para promover el uso racional del agua residual en la agricultura de la zona y evitar con ello el deterioro progresivo del agua en el acuífero Actopan-Santiago de Anaya. Por último Cumpliendo lo propuesto en el título de esta tesis, el agua utilizada para el consumo humano proveniente del Pozo de Extracción de Santa María Amajac no debe ser solo clorada como en la mayoría de los Pozos de extracción en el municipio de San Salvador debido a su contenido de materia orgánica y otros contaminantes, por lo que se recomienda la aplicación del tratamiento "osmosis inversa" después de la extracción de agua y posteriormente llevar a cabo la cloración para garantizar la distribución de agua potable y evitar las afectaciones a la salud de los consumidores.

Referencias

Berrueta D.T. (2015). *UNAM (Departamento de Microbiología y Parasitología, Facultad de Medicina)*. Recuperado el 2015, de http://www.facmed.unam.mx/

BGS, British Geological Survey, CAN, London School of hygiene and tropical Medicine and University of Birmingham.Department for International Development. (1998). *Impacto del Uso de las Aguas Residuales sobre el Agua Subterránea en el Valle del Mezquital/Impact of Wastewater Reuse on Groundwater in the Mezquital Valley, Hidalgo State, Mexico.*Edo.Hidalgo.

CAAMSSH. (2005). *Informe Pozo Pacheco.* Pachuca Hgo.

CEAAH. (2008). *Informe Pozo Santa María Amajac.* Pachuca, Hgo.

CEAAH. (2008). *Informe Pozo AdelaidoAzpeitiaGutierréz.* Pachuca, Hgo.

Comisión Nacional del Agua. (2015). *Actualización de la disponibilidad media anual de agua en el acuífero Actopan-Santiago de Anaya (1313), Estado de Hidalgo.* México D.F.

Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario. (1999). Norma oficial mexicana nom-127-SSA1-2000, agua para uso y consumo humano. Límites máximos permisibles de la calidad del agua y requisitos sanitarios que deben cumplir los sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados, su control y vigilancia. . D.F., México.

CONAGUA. (2014).

Enrique Cifuentes, U. B.-P. (1994). *Salud Pública en México.* Recuperado el Febrero de 2015, de http://bvs.insp.mx/rsp/informes/

Environmental Protection Agency (EPA). (1999). *Folleto informativo de tecnología de aguas residuales, Desinfección con cloro*. Washington, D.C., E.U.A.

Instituto de Información Estadistica y Geografica del estado de Hidalgo. (2014). *Información Básica Municipal San Salvador.* Hidalgo.

Instituto de Información Estadistica y Geografica del estado de Hidalgo. (2014). *Información Básica Regional Región VII Actopan.* Edo. Hidalgo.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2012). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México.* México D.F.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua. (2014). *Atlas del Agua en México.* México D.F.

Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Comisión Nacional del Agua. (2014). *Estadisticas del Agua en México.* México D.F.

Secretaria de Salud. (2015). *Boletiín Epidemiológico.* México.

SEMARNAT, GOBIERNO FEDERAL. (2008). *Diagnóstico del uso de las aguas residuales en la agricultura en México.* México.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Bioadsorción de Pb (II) utilizando bagazo de coco y olote de maíz del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos

García Albortante Julisa, Barceló Quintal Icela Dagmar, Solís Correa Hugo Eduardo, Salazar Peláez Mónica Liliana

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: julygaal@yahoo.com.mx

Recibido:

05/junio/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Adsorción, pH, Langmuir

Keywords

pH, Langmuir, Adsorption

RESUMEN

La contaminación de las aguas residuales industriales con metales pesados es uno de los problemas ambientales más graves que se presenta hoy en día. El tratamiento de estos efluentes mediante adsorbentes residuales ha sido estudiado durante los últimos años como una alternativa económica y eficiente, con posibilidades para su aplicación industrial. En el presente trabajo se determinó el efecto del pH y la variación en la capacidad máxima de remoción cuando se emplean soluciones diluidas y concentradas de Pb (II) utilizando bagazo de coco (BC) y olote de maíz (OM) mediante el modelo de Langmuir. Se encontró que los dos adsorbentes sin modificación química presentaron mayor porcentaje de remoción cuando se ponen en contacto con concentraciones bajas de este metal: 29 mg/ g para el bagazo coco (BC) y 32 mg/g para el olote de maíz (OM) a un pH constante de 5.

ABSTRACT

Pollution of industrial wastewater with heavy metals is one of the most serious environmental problems presented today. The treatment of these effluents by residual adsorbents has been studied in recent years as an economic and efficient alternative, with possibilities for industrial application. In this paper the effect of pH and variation in the maximum removal capacity is determined when diluted solutions are used and concentrated Pb (II) using bagasse, coconut (BC) and corn cobs (OM) by the Langmuir. It was found that the two adsorbents without chemical modification had a higher percentage of removal when placed in contact with low concentrations of this metal: 29 mg/g for bagasse coconut (BC) and 32 mg / g for corn cobs (OM) to a constant pH of 5.

Introducción

El agua en México y en el mundo es uno de los recursos naturales más contaminados. En los últimos años se ha registrado un aumento progresivo de la presencia de metales pesados en aguas residuales como consecuencia de su uso extensivo en diversos procesos químicos (CONAGUA, 2013, SEDESOL, 2010). Entre estos metales se encuentra el plomo, que no puede ser degradado química ni biológicamente, lo que genera efectos de biomagnificación ocasionando daños a la flora, fauna y a la salud humana; la organización mundial de la salud (OMS, 2016) estima que la exposición a este metal causa cada año 600 000 nuevos casos de discapacidad intelectual debido a la acumulación de plomo mediante la inhalación y absorción en pulmones y en el tracto gastrointestinal (Valdivia, 2005). Teniendo en cuenta los efectos que provoca el plomo, se han estudiado diversos métodos para el tratamiento de los efluentes líquidos que contienen a este metal. Entre los procesos utilizados se encuentran métodos físico-químicos como la precipitación mediante hidróxidos o sulfuros, intercambio iónico sobre resinas, coagulación-floculación, adsorción sobre carbón activado. Sin embargo, la aplicación de estos procesos muchas veces resulta impracticables ya sea por razones económicas o por su baja eficiencia cuando las concentraciones de metal no son tan altas (Kotrba et al., 2011). Por lo tanto, surgen tecnologías como la bioadsorción, que dentro de sus ventajas más importantes es el uso de materiales sólidos que comúnmente se desechan, estos sólidos pueden ser modificados estructuralmente o simplemente utilizarse con una limpieza previa donde el uso de compuestos químicos es mínimo, lo que conlleva a no generar lodos con composiciones tóxica inorgánica u orgánica.

Misihairabgwi et al., (2014) reportó que los carbonos activados a partir de cáscaras de nuez de macadamia removieron el 90% de Pb (II) con 5 mg de adsorbente; García et al., (2015) (b) reporto el uso de Lirio acuático sin modificación en su estructura para la remoción de Pb (II) obteniendo el 70% de remoción con 0.5 mg de sólido. Considerando lo anterior es importante continuar investigando las variables que influyen en el proceso de adsorción cuando se utilizan materiales adsorbentes simples, por lo que este trabajo de investigación tiene como objetivo determinar la influencia del pH en dos materiales sólidos (bagazo de coco y olote de maíz) sin modificación química para evaluar la capacidad máxima de adsorción de Pb (II) en contacto Batch, con temperatura constante y diferentes concentraciones de metal en solución acuosa empleando el modelo teórico de Langmuir.

Metodología

Preparación y caracterización del bagazo de coco y olote de maíz

Los sólidos utilizados en este estudio se recolectaron en el balneario las termas en Atotonilco y en Zacualpan de Amilpas, Morelos. Se trituraron con un molino de 72 martillos marca azteca, modelo 301085, número 20 y se tamizaron con un sistema de mallas tipo Tyler. Se realizó la determinación del Área superficial (BET) en un equipo marca BEL, modelo BELSORP, se obtuvieron los espectros IR empleando un espectrofotómetro infrarrojo, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10 y se determinó la concentración de plomo en cada adsorbente mediante un espectrofotómetro de Absorción atómica marca Thermo Elemental modelo SOLAAR M6.

Soluciones con diferentes pH

La soluciones de plomo se prepararon disolviendo nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ de 99% de pureza en diferentes concentraciones: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 90, 100, 150, 200, 250, 300 y 400 (mg/L), se ajustaron a seis valores de pH utilizando soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl), lo anterior se realizó para determinar el pH adecuado de trabajo y así elaborar las isotermas experimentales de adsorción utilizando el bagazo de coco y el olote de maíz respectivamente.

Ensayos batch

Las adsorciones se realizaron utilizando el contacto por lotes a temperatura ambiente (21-23 °C) con agitación constante en un orbital tipo shaker (100 rpm). Posteriormente se filtraron y se determinaron las concentraciones de plomo iniciales y las que no fueron adsorbidas por los adsorbentes mediante un espectrofotómetro de Absorción atómica marca Thermo elemental modelo SOLAAR M6.

Tratamiento de los datos experimentales

Se elaboraron las isotermas experimentales de adsorción con concentraciones bajas y altas de metal para el bagazo de coco y el olote de maíz. Se empleó el modelo de Langmuir para determinar la q_{max} en cada adsorbente y determinar si es factible el uso de estos adsorbentes para la remoción de Pb (II) con concentraciones bajas y concentraciones altas en solución acuosa a un pH constante.

Resultados y discusión

Caracterización del bagazo de coco y olote de maíz

Considerando los trabajos de García, 2015 (a), donde se determinó que el tamaño de partícula es determinante para la remoción de metales, se empleó un juego de tamices Tyler, donde se recolecto el pasado por la malla No 325 (>0.0044) mm) para ambos adsorbentes.

Áreas superficiales

La tabla 1 resume las áreas superficiales del bagazo de coco y del olote de maíz, donde se determinó que el olote de maíz presentó mayor área superficial, debido a que la adsorción es un fenómeno superficial en donde el grado de la misma es proporcional al área superficial, se puede atribuir que este adsorbente podrá remover mayor cantidad de plomo en solución acuosa.

Tabla 1. Areas superficiales y tamaño de poro del bagazo de coco y el olote de maíz (García, 2015).

Material adsorbente	Área superficial m^2/g	Dporo (nm)
Bagazo de coco	1.7 ± 0.0284	32.15
Olote de maíz	2.8 ± 0.04	32.09

Espectros IR

La espectroscopia infrarroja del bagazo de coco y del olote de maíz, se realizaron antes y después de la adsorción de plomo, donde se observó que las bandas características de ambos sólidos no sufrieron cambio alguno.

Para el caso del bagazo de coco se determinaron varias bandas (Figura 1) las cuales se atribuyeron a enlaces de grupos funcionales que pertenecen principalmente a la estructura de la celulosa, hemicelulosa y lignina (tabla 2) (Montañez et al., 2009, Córdoba et al., 2013), que forman parte de la composición química de este sólido vegetal procedente de los desechos del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos.

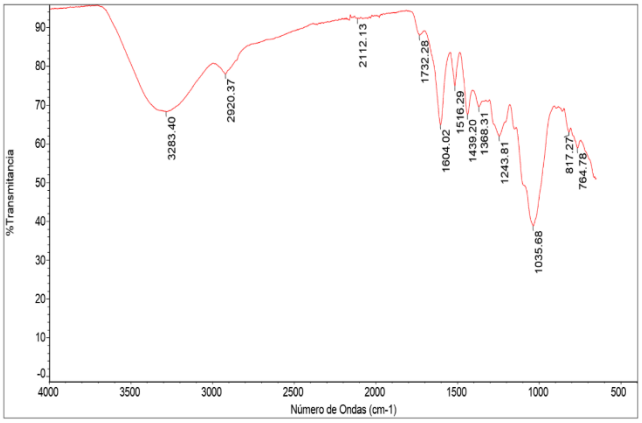


Figura 1. Espectro IR del Bagazo de coco (BC) de Zacualpan de Amilpas, Morelos (Barranco, 2015).

Tabla 2. Grupos funcionales del bagazo de coco (Barranco, 2015).

Compuesto	Enlace	Intervalo de onda cm^{-1}
Celulosa	O-H	3600-3200
	C-H_3	1450-1375
	CH_2	1300-1565
	CH	830-900
	C-O	1000-1370
Hemicelulosa	CH	3000-2850
	C=C	1680-1600
	C=O	1540-2420
	C-O	1000-1370
Lignina	CH	830-900
	C-O	1000-1370
	C=O	1540-2420
	C=C	1680-1750

Comparando el espectro infrarrojo del olote de maíz (figura 2) y el bagazo de coco (Figura 1) se observaron bandas similares que corresponden a enlaces que forman parte de los grupos funcionales mencionados en la tabla 2, los cuales pertenecen a azúcares que están asociadas con las señales de la celulosa, lignina y hemicelulosa que forman parte de las estructuras químicas de los adsorbentes utilizados en este trabajo y que se relacionan con la adsorción entre los grupos funcionales y el Pb (II) actuando como intercambiadores iónicos en la remoción de los metales.

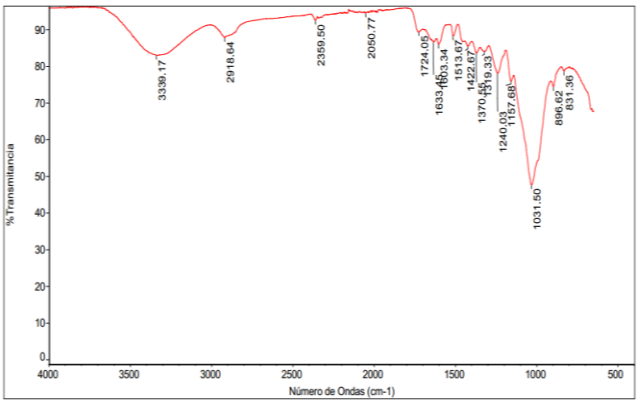


Figura 2. Espectro IR del Olote de maíz (OM) de Zacualpan de Amilpas, Morelos (Barranco, 2015).

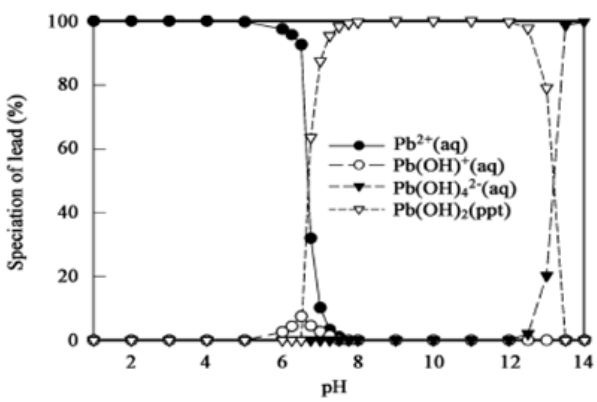


Figura 3. Especies de plomo en función del pH (Giraldo y Moreno-Pirajan, 2008).

Concentración metálica

La concentración de plomo presente en el bagazo de coco y olote de maíz que fueron utilizados como adsorbentes, se reportan en la tabla 3, en el caso del olote se observó que la concentración de Pb se encuentra por debajo del límite de detección en flama, sin embargo, para el bagazo de coco la concentración determinada de plomo fue de 0.194 (mg/Kg). Los parámetros utilizados por el equipo de AA para la determinación de plomo utilizando la técnica de flama fueron: LD= 0.07 (mg/L), λ= 217 nm, Slit = 0.5 nm.

Tabla 3. Concentraciones de Pb en los sólidos adsorbentes.

Sólido Adsorbente	Concentración (mg/Kg)
Bagazo de coco	0.194 ± 0.002
Olote de Maíz	< LD

Ensayos batch a diferentes pH

El pH de trabajo es una de las variables importante en los procesos de adsorción, es importante destacar que el pH óptimo es diferente para cada sistema estudiado, ya que la remoción de metales está relacionada con los grupos funcionales presentes en la pared celular del adsorbente y con la química del metal en solución (Kotrba et al., 2011). En la figura (3) se muestran las especies del plomo que predominan en función del pH (Giraldo y Moreno-Pirajan, 2008) donde se observó que el plomo en su forma iónica precipita a pH mayores a 5.5, por otro lado, el plomo como $Pb(OH)_2$ permanece soluble entre un pH de 8 y 12, mientas que el plomo en la especie $Pb(OH)_4^{2-}$ solo esta soluble a pH básico 14.

Derivado de lo anterior en la figura 4 se resumen los valores de remoción de plomo para los dos adsorbentes con cinco valores de pH en condiciones naturales sin modificación previa por tratamiento químico. Estos resultados denotan que en un pH= 3, la remoción del metal es menor tanto para el bagazo de coco como el olote de maíz (20-30%), este comportamiento se puede atribuir a la competencia de los iones H^+ los cuales compiten con los cationes por los sitios activos disponibles de las superficies sólidas de los adsorbentes, cuando el pH se incrementa hasta 6 el porcentaje de remoción asciende a 80 y 70% respectivamente y finalmente en un pH neutro no se observó una variación significativa de remoción, por lo que se escogió un pH óptimo de trabajo igual a 5, para asegurar que el plomo no se precipite originando alteraciones en los porcentajes de remoción.

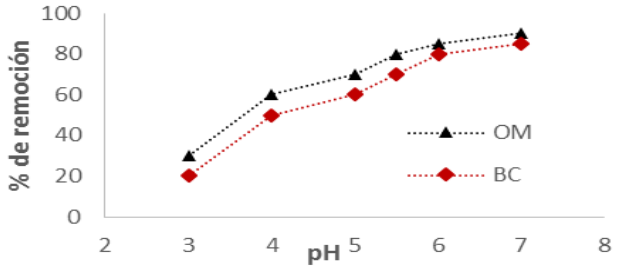


Figura 4. Efecto del pH en la remoción de Pb (II) con bagazo de coco (BC) y olote de maíz (OM).

Isotermas de adsorción experimentales para el bagazo de coco

Las isotermas de adsorción graficadas se realizaron considerando intervalos de concentraciones bajas (<60 mg/L) (Figura 5) y concentraciones altas (> 60 mg/L) de plomo en solución (Figura 6), los resultados se ajustaron a un modelo teórico denominado Langmuir

para describir los datos experimentales obtenidos en el equilíbrio en las superfícies de los adsorbentes. La ecuación de Langmuir en forma lineal se representa en la ecuación (1):

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_mCeq} \quad (1)$$

Donde: qe es la concentración del soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g); Ceq, concentración del soluto en equilíbrio (mg/L); K, constante de Langmuir (L/g) y qm es la capacidad máxima de retención del adsorbente (mg/g).

Considerando el modelo anterior se obtuvo que a concentraciones bajas de plomo disuelto la qm de remoción fue mayor (29 mg/ g) (Tabla 4) que cuando se emplean concentraciones altas de metal (13 mg/g).

Tabla 4. Parámetros de Langmuir en el bagazo de coco.

Bagazo coco	R^2	qm (mg/g)
Concentraciones bajas	0.959	29
Concentraciones altas	0.916	13

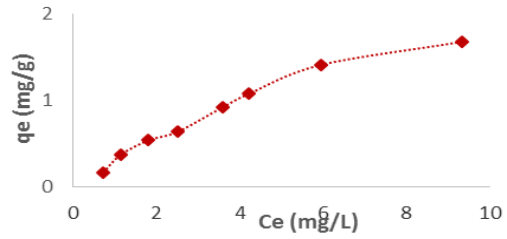


Figura 5. Isoterma de adsorción de Pb (II) sobre bagazo de coco, pH= 5.5 y concentraciones bajas.

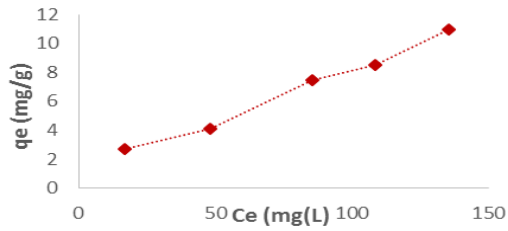


Figura 6. Isoterma de adsorción de Pb (II) sobre bagazo de coco, pH=5.5 y concentraciones altas.

Isotermas de adsorción experimentales para el olote de maíz

Las figuras 7 y 8 muestran las isotermas experimentales obtenidas para el olote de maíz y en la tabla 5 los parámetros de adsorción de Langmuir, donde se observó el mismo comportamiento para las diferentes concentraciones de metal. La qm en concentraciones altas de plomo es menor que cuando se utilizan concentraciones bajas de este metal.

Tabla 5. Parámetros de Langmuir en el olote de maíz.

Olote de maíz	R^2	qm (mg/g)
Concentraciones bajas	0.954	32
Concentraciones altas	0.974	25

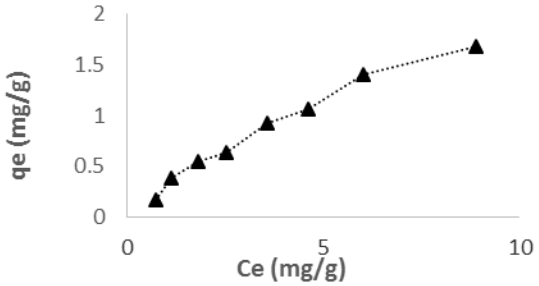


Figura 7. Isoterma de adsorción de Pb (II) sobre el olote de maíz, pH= 5.5 y concentraciones bajas.

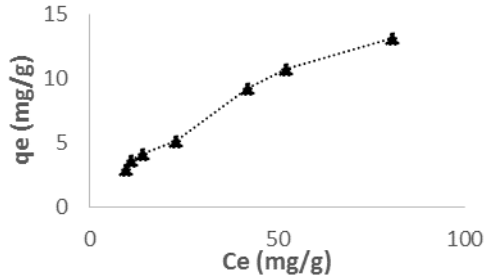


Figura 8. Isoterma de adsorción de Pb (II) sobre el olote de maíz, pH= 5.5 y concentraciones altas.

Porcentajes remoción de Pb (II) a partir de soluciones residuales del laboratorio G-111 del área de Química y Fisicoquímica Ambiental

Finalmente se recolectaron soluciones residuales que contenían Pb (II) y se sometieron al proceso batch, con las condiciones antes mencionadas (pH= 5.5, T=25°C) durante dos tiempos de contacto (5 y 30 min), para los dos adsorbentes de forma individual.

Los resultados obtenidos fueron favorables (Figura 9), se obtuvo un porcentaje de remoción con olote de maíz de 90% y con bagazo de coco se adsorbió el 80% de Pb (II) en 5 min, el tiempo de 30 min mostro porcentajes semejantes de remoción.

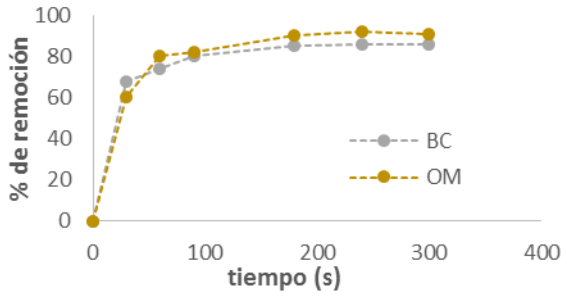


Figura 9. Porcentajes de remoción de Pb (II) de soluciones residuales generadas por el laboratorio G-11 utilizando bagazo de coco (BC) y olote de maíz (OM).

Conclusiones

En este estudio se concluye que el pH y la concentración del metal disuelto son variables determinantes para el proceso de adsorción entre el Pb (II) y los adsorbentes empleados. Para el caso del pH, un aumento de pH presento un aumento en la captación de iones metálicos, alcanzando eliminaciones máximas en un intervalo de 5 y 6, tanto para el bagazo de coco como el olote de maíz.

Considerando los resultados de los parámetros de la ecuación de Langmuir para el olote de maíz y el bagazo de coco, a concentraciones bajas de metal disuelto se logra remover mayor cantidad de Pb (II).

Finalmente es factible el uso de bagazo de coco y olote de maíz para la remoción de Pb (II) debido a que no se requiere tratamientos químicos, son procesos muy rápidos y los deshechos de estos materiales adsorbentes son de fácil adquisición. Se recomienda continuar con las investigaciones de estos adsorbentes (bagazo de coco y olote de maíz) donde se utilice diferente cantidad de sólido, para evaluar su efecto en la capacidad de adsorción de Pb (II).

Por otro lado, se sugiere realizar la regeneración de los materiales adsorbentes mediante tratamientos ácidos para separar el metal adsorbido y que este se puede reutilizar; con respecto a los materiales sólidos (bagazo de coco y olote de maíz), se desecharían sin ocasionar problemas de contaminación en el agua y en el suelo.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo para la realización de esta investigación a las instalaciones del Área de química y Fisicoquímica Ambiental.

Referencias

CONAGUA (Comisión Nacional del Agua). (2013). Estadísticas del agua en México. 2 ª Ed.p.45-60.

Córdoba J.A., Salcedo E., Rodríguez R., Zamora J.F., Manríquez R., Contreras H., Robledob J., Delgado E. (2013). Caracterización y valoración química del olote: degradación hidrotérmica bajo condiciones subcríticas *Rev. Latinoam. Quím*., 3:171-184

García A.J., García R.M., Barceló Q.D. I., Salazar P.M.L., Solís C.H.E. (2015) (a). Efecto del tamaño de partícula en la adsorción de Pb (II) utilizando olote de maíz. 2° Congreso Nacional de la asociación mexicana de ingeniería, ciencia y gestión ambiental (AMICA), Puebla, Pue. 1-8.

García A.J., Barceló Q.I., García R.M., Salazar P.M.L., Solís C., Hernandez M. A. (2015) (b). Remoción de Pb (II) utilizando mezclas de bagazo de lirio acuático (Eichhornia crassipes) y cáscara de huevo en un sistema acuoso. IV (CIDIQ), México, D.F., 52-62.

Giraldo G.L., Moreno P.J.C., (2008). Pb^{2+} adsorption from aqueous solutions on activated carbons obtained from lignoceulosic residues. Braz. Jour. Chem. Enginn. 25:143–151.

Misihairabgwi J.M., Kasiyamhuru A., Anderson P., Cunningham C.J., Peshkur T.A., NcubeIgnatious I. (2014). Adsorption of heavy metals by agroforestry waste derived activated carbons applied to aqueous solutions. Academicjournals. 14: 1579-1587.

Barranco B.H. (2015). Evaluación de la capacidad de adsorción del bagazo de coco y el olote de maíz para remoción de cobre y plomo en aguas residuales. Proyecto terminal de investigación en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F.

Montañez P.A.L., Uzcátegui I. (2009). Utilización de la fibra de coco como sustituto del Amianto en los procesos industriales. *Revista Ingeniería UC, Universidad de Carabobo Venezuela*. 16: 20-26.

Kotrba P., Mackova M., Macek T. (2011). Microbial Biosorption of Metal. 1ª Ed. Springer, p.11-35.

OMS (Organización mundial de la salud) (2016). Intoxicación por plomo y salud. http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/

Valdivia I.M. (2005). Intoxicación por plomo. *Rev. Soc. Per. Med. Inter.* 18:22-27.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Adsorción de Cu (II) utilizando bagazo de coco y olote de maíz del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos

García Albortante Julisa, Barceló Quintal Icela Dagmar, Solís Correa Hugo Eduardo, Salazar Peláez Mónica Liliana

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: julygaal@yahoo.com.mx

Recibido:

05/junio/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Adsorción, pH, Langmuir

Keywords

pH, Langmuir, Adsorption

RESUMEN

El cobre fue uno de los primeros metales usados por los humanos. Es un elemento esencial para plantas, animales y seres humanos, conforme pasan los años su uso ha ido aumentando y su concentración en diferentes cuerpos acuáticos, lo que ha generado problemas de salud, por lo que en este trabajo se realizaron experimentos de bioadsorción para la remoción de Cu (II) utilizando bagazo de coco (BC) y olote de maíz (OM). Los resultados en un sistema batch indicaron que el pH es una variable fundamental para cada sistema metal-adsorbente, por otro lado se utilizó el modelo de Langmuir para determinar los valores de la qm en ambos adsorbentes y se obtuvo una remoción del 60% de Cu (II) con olote de maíz donde la qm fue de 14 mg/g y para el bagazo de coco se determinó un porcentaje menor de remoción (40%) con una qm de 3 mg/g, bajo condiciones óptimas de las variables estudiadas.

ABSTRACT

Copper was one of the first metals used by humans. It is an essential element for plants, animals and humans, as the years pass their use has been increasing and its concentration in different water bodies, which has led to health problems, so in this paper experiments of biosorption were made to the removal of Cu (II) using coconut bagasse (BC) and corn cobs (OM). Results in a batch system indicated that pH is a key variable for each metal-adsorbent system, on the other hand the Langmuir model was used to determine the values of qm both adsorbents and obtained a removal of 60% of Cu (II) with corn cob where qm was 14 mg/g for coconut bagasse removal a smaller percentage (40%) with a qm 3 mg/g, under optimal conditions of the variables was determined.

Introducción

El cobre es un metal de alto interés en calidad de agua de consumo porque tiene un doble carácter, es un metal esencial para el ser humano y puede, tanto por deficiencia como por exceso, producir efectos perjudiciales en la salud. El carácter esencial del cobre deriva de su incorporación a un gran número de proteínas con fines catalíticos y estructurales. Su toxicidad bioquímica cuando supera el control homeostático provoca irritación en nariz, boca y ojos causando dolores de cabeza, estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma grande de cobre puede causar daño al hígado, la medula ósea y los riñones que es donde se almacena la mayor parte de este metal (Olivares et al., 2001; INE, 2009). La concentración de cobre en el agua de consumo puede ser de origen natural o antropogénico debido a que es un metal ampliamente usado debido a sus propiedades físicas y químicas como: durabilidad, ductilidad, maleabilidad, conductividad eléctrica y térmica, lo que ha generado un incremento en su producción en las últimas décadas y debido a esto la cantidad de cobre en el ambiente se ha expandido (Enciclopedia., 2013). Teniendo en cuenta los efectos que provoca el cobre, es necesario realizar investigaciones que permitan la remoción de este metal en donde se utilicen metodologías de bajo costo y sobre todo que no generen sustancias secundarias que sean más toxicas que el cobre y sobre todo que se utilicen residuos de fácil adquisición, estos materiales reciben el nombre de bioadsorbentes, los cuales se han estado investigando para evaluar su aplicación y su sustentabilidad en el campo del control de la contaminación del agua (Ng et al., 2003), entre ellos se encuentran, la cáscara de camarón (Hargono et al, 2003), carbón activado y madera fibrosa de papaya (Iqbal y Saeed, 2006), aserrín de roble para remoción de Cu, Ni y Cr (Mehmet et al., 2007), algas filamentosas para Cu y Pb (Yi-Chao y Shui-Ping, 2011). La bioadsorción por medio de biomateriales naturales y de desecho es considerada como una biotecnología rentable y de gran aplicabilidad para el tratamiento de aguas residuales con bajas concentraciones de metales (El-Nemr et al., 2007, Cuizano et al., 2008, García, 2015 (a)). Por lo anterior este trabajo de investigación tiene como objetivo determinar la influencia del pH en dos materiales sólidos (bagazo de coco y olote de maíz) sin modificación química para evaluar la capacidad máxima de adsorción de Cu (II) en contacto Batch, con temperatura constante y diferentes concentraciones de metal en solución acuosa empleando el modelo teórico de Langmuir para explicar el fenómeno adsortivo y determinar si es factible el uso de estos sólidos para la remoción de este metal.

Metodología

Preparación y caracterización del bagazo de coco y olote de maíz

Los sólidos utilizados en este estudio se recolectaron en el balneario las termas en Atotonilco y en Zacualpan de Amilpas, Morelos. Se trituraron con un molino de 72 martillos marca azteca, modelo 301085, número 20 y se tamizaron con un sistema de mallas tipo Tyler. Se realizó la determinación del Área superficial (BET) en un equipo marca BEL, modelo BELSORP, se obtuvieron los espectros IR empleando un espectrofotómetro infrarrojo, marca Thermo Scientific, modelo Nicolet iS10 y se determinó la concentración de cobre en cada adsorbente mediante un espectrofotómetro de Absorción atómica marca Thermo Elemental modelo SOLAAR M6.

Soluciones con diferentes pH

La soluciones de cobre se prepararon disolviendo nitrato de cobre $Cu(NO_3)_2$ $3H_2O$ en diferentes concentraciones: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 90, 100,150, 200, 250, 300 y 400 (mg/l), se ajustaron a seis valores de pH utilizando soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) y ácido clorhídrico (HCl), lo anterior se realizó para determinar la influencia del pH en la adsorción de Cu (II) utilizando el bagazo de coco y el olote de maíz respectivamente.

Ensayos batch

Las adsorciones se realizaron por duplicado utilizando el contacto por lotes a temperatura ambiente (21-23 °C) con agitación constante en un orbital tipo shaker (100 rpm). Posteriormente se filtraron y se determinaron las concentraciones de cobre iniciales y las que no fueron adsorbidas por los adsorbentes mediante un espectrofotómetro de Absorción atómica marca Thermo elemental modelo SOLAAR M6.

Tratamiento de los datos experimentales

Se realizó la isoterma experimental de adsorción con el bagazo de coco y el olote de maíz. Se empleó el modelo de Langmuir para determinar la qmax en cada adsorbente y determinar si es factible el uso de estos adsorbentes para la remoción de Cu (II) en solución acuosa a un pH constante.

Resultados y discusión

Caracterización del bagazo de coco y olote de maíz

Considerando los trabajos de García (2015), donde se determinó que el tamaño de partícula es determinante para la remoción de metales, se empleó un juego de tamices Tyler, donde se recolecto el pasado por la malla No 325 (>0.0044) mm) para ambos adsorbentes.

Áreas superficiales

La tabla 1 resume las áreas superficiales del bagazo de coco y del olote de maíz, donde se determinó que el olote de maíz presentó mayor área superficial, debido a que la adsorción es un fenómeno superficial en donde el grado de la misma es proporcional al área superficial, se puede atribuir que este adsorbente podrá remover mayor cantidad de cobre en solución acuosa.

Tabla 1. Areas superficiales y tamaño de poro del bagazo de coco y el olote de maíz (García, 2015).

Material adsorbente	Área superficial m^2/g	Dporo (nm)
Bagazo de coco	1.7 ± 0.0284	32.15
Olote de maíz	2.8 ± 0.04	32.09

Espectros IR

La espectroscopia infrarroja del bagazo de coco y del olote de maíz, se realizaron antes y después de la adsorción de cobre, donde se observó que las bandas características de ambos sólidos no sufrieron cambio alguno.

Para el caso del bagazo de coco se determinaron varias bandas (Figura 1) las cuales se atribuyeron a enlaces de grupos funcionales que pertenecen principalmente a la estructura de la celulosa, hemicelulosa y lignina (tabla 2) (Montañez et al., 2009; Córdoba et al., 2013), que forman parte de la composición química de este sólido vegetal procedente de los desechos del municipio de Zacualpan de Amilpas, Morelos.

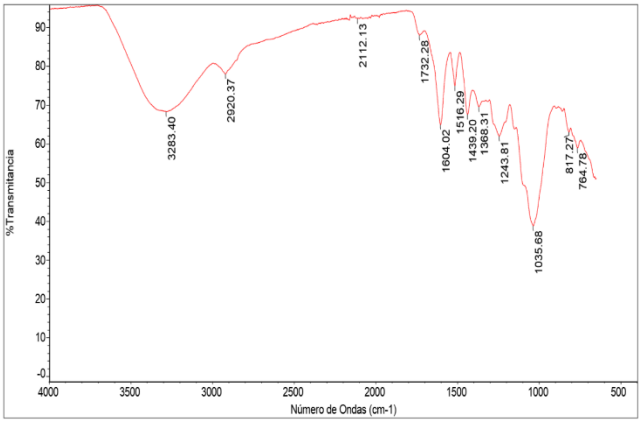


Figura 1. Espectro IR del Bagazo de coco (BC) de Zacualpan de Amilpas, Morelos (Barranco, 2015).

Tabla 2. Grupos funcionales del bagazo de coco (Barranco, 2015).

Compuesto	Enlace	Intervalo de onda cm^{-1}
Celulosa	O-H	3600-3200
	C-H_3	1450-1375
	CH_2	1300-1565
	CH	830-900
	C-O	1000-1370
Hemicelulosa	CH	3000-2850
	C=C	1680-1600
	C=O	1540-2420
	C-O	1000-1370
Lignina	CH	830-900
	C-O	1000-1370
	C=O	1540-2420
	C=C	1680-1750

Comparando el espectro infrarrojo del olote de maíz (Figura 2) y el bagazo de coco (Figura 1)se observaron bandas similares que corresponden a enlaces que forman parte de los grupos funcionales mencionados en la tabla 2, los cuales pertenecen a azúcares que están asociadas con las señales de la celulosa, lignina y hemicelulosa que forman parte de las estructuras químicas de los adsorbentes utilizados en este trabajo y que se relacionan con la adsorción entre los grupos funcionales y el Cu (II) actuando como intercambiadores iónicos en la remoción de los metales.

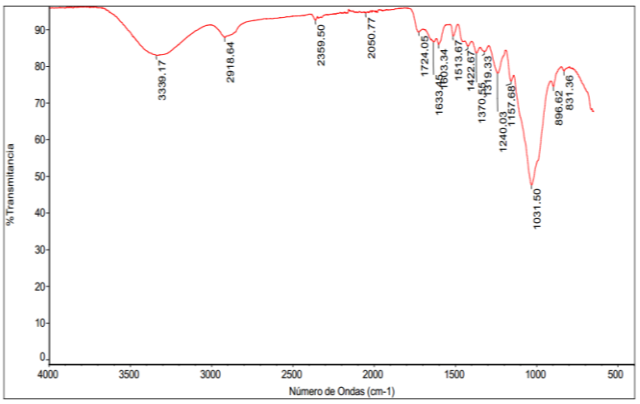


Figura 2. Espectro IR del Olote de maíz (OM) de Zacualpan de Amilpas, Morelos (Barranco, 2015).

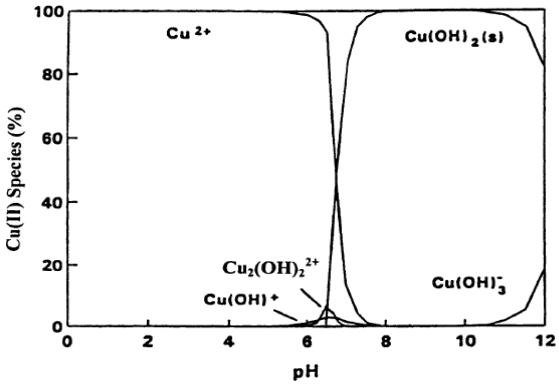


Figura 3. Especies de cobre en función del pH (Barranco, 2015).

Concentración metálica

La concentración de cobre presente en el bagazo de coco se encuentra por debajo del límite de detección en flama, en cambio para el olote de maíz, se determinó 0.082 (mg/Kg), esta concentración de cobre se atribuye al uso de fertilizantes utilizados en la región (Tabla 3). Los parámetros utilizados por el equipo de AA para la determinación de cobre utilizando la técnica de flama fueron: LD= 0.033 (mg/L), λ= 324.8 nm, Slit = 0.5 nm.

Tabla 3. Concentraciones de Cu en los sólidos adsorbentes.

Sólido Adsorbente	Concentración (mg/Kg)
Bagazo de coco	<LD
Olote de Maíz	0.082 ± 0.005

Ensayos batch a diferentes pH

El pH de trabajo es una de las variables importante en los procesos de adsorción, es importante destacar que el pH óptimo es diferente para cada sistema estudiado, ya que la remoción de metales está relacionada con los grupos funcionales presentes en la pared celular del adsorbente y con la química del metal en solución (Kotrba et al., 2011). En la figura (3) se muestran las especies del cobre que predominan en función del pH (Barranco, 2015) donde se observó que a pH menores a 7 el ion Cu^{2+} permanece soluble y a pH mayores a 7, el cobre precipita (Figura 3).

Derivado de lo anterior en la figura 4 se resume los valores de remoción de cobre para los dos adsorbentes con cinco valores de pH en condiciones naturales sin modificación previa por tratamiento químico. El uso de diversos valores de pH en el bagazo de coco no muestra un cambio significativo en la remoción del metal, cuando se tienen valores de pH entre 3 y 4, el adsorbente remueve el 20% de la concentración inicial y en valores de pH más altos se incrementa hasta un 30% de remoción de cobre. Con respecto al olote de maíz su comportamiento fue constante hasta un pH de 5 con una remoción máxima de 60%. Por lo que se decidió utilizar un pH constante de 5 para realizar las isotermas de adsorción y no tener precipitación del metal que pudiese alterar los objetivos de esta investigación.

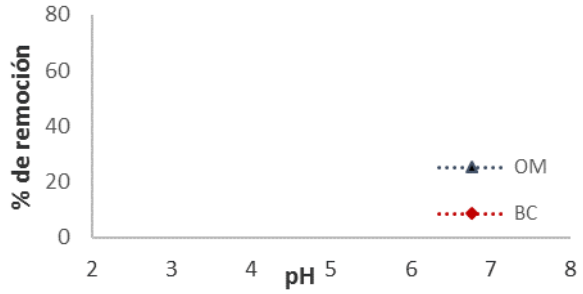


Figura 4. Efecto del pH en la remoción de Cu(II) con bagazo de coco (BC) y olote de maíz (OM).

Isotermas de adsorción experimentales para el bagazo de coco y el olote de maíz

Las isotermas de adsorción experimentales para el bagazo de coco como para el olote de maíz muestran una tendencia de isoterma tipo I (figura 5 y 6), donde se observó una adsorción rápida en los primero minutos alcanzando el equilibrio rápidamente.

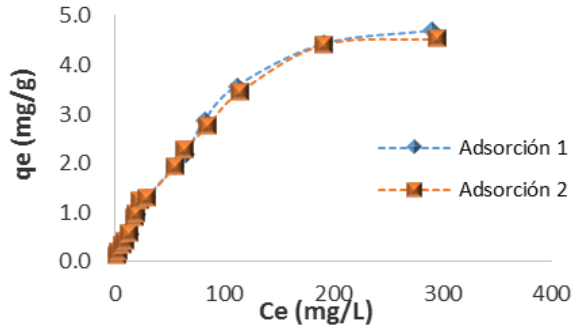


Figura 5. Isoterma de adsorción de Cu (II) sobre bagazo de coco, pH= 5.

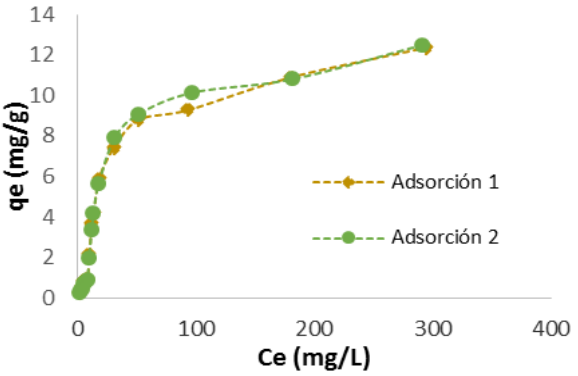


Figura 6. Isoterma de adsorción de Cu (II) sobre olote de maíz, pH= 5.

Con los datos obtenidos experimentalmente se utilizó el modelo de Langmuir para explicar el proceso adsortivo, en donde la ecuación en forma lineal se encuentra expresada por la ecuación (1):

$$\frac{1}{qe} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{Kq_mCeq} \qquad (1)$$

Donde: qe es la concentración del soluto adsorbido por unidad de peso de adsorbente (mg/g); Ceq, concentración del soluto en equilíbrio (mg/L); K, constante de Langmuir (L/g) y qm es la capacidad máxima de retención del adsorbente (mg/g).

Isotermas de Langmuir para el bagazo de coco y el olote de maíz

Considerando la ecuación de Langmuir para el bagazo de coco, se obtuvieron correlaciones de 0.98 y 0.97 (Figura 7) para las réplicas de las adsorciones, pero la qm (Tabla 4) de remoción de cobre comparada con la de otros metales fueron bajas comparadas con las de otros metales, este comportamiento se puede atribuir a que el adsorbente tiene poca afinidad por este metal (García, 2015).

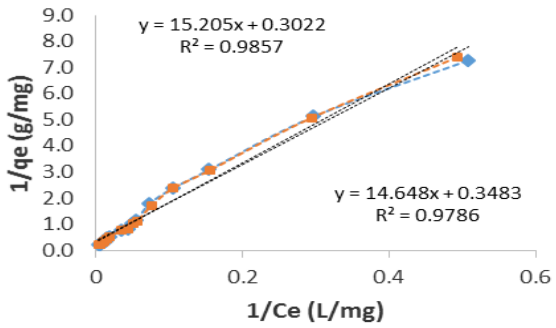


Figura 7. Isoterma de Langmuir para Cu (II) sobre bagazo de coco, pH=5.

Tabla 4. Parámetros de Langmuir en el bagazo de coco.

Bagazo coco	R^2	qm (mg/g)
Adsorción 1	0.985	3.3
Adsorción 2	0.978	2.9

Isotermas de Langmuir para el olote de maíz

En la figura 8 se muestran las isotermas de langmuir, donde se puede observar valores de correlación menores a los obtenidos con el bagazo de coco.

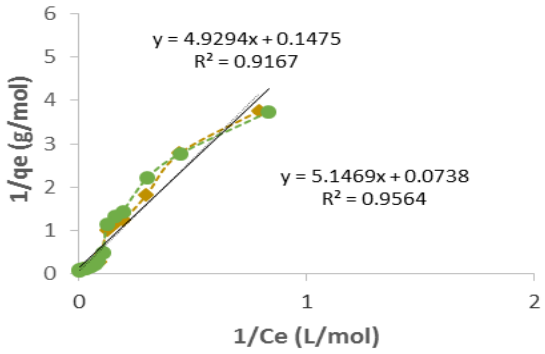


Figura 8. Isoterma de Langmuir para Cu (II) sobre el olote de maíz, pH= 5.

Comparando los valores de la qm para las dos adsorciones se encontró una variación del doble (tabla 5), por lo que se recomienda realizar en investigaciones posteriores tres réplicas para descartar un posible error experimental.

Tabla 5. Parámetros de Langmuir en el olote de maíz.

Olote de maíz	R^2	qm (mg/g)
Adsorción 1	0.916	7.1
Adsorción 2	0.956	14.2

Porcentajes de remoción de Cu (II) a partir de soluciones residuales del laboratorio G-111 del área de Química y Fisicoquímica Ambiental

Finalmente se recolectaron soluciones residuales que contenían Cu (II) y se sometieron al proceso batch, con las condiciones determinados de pH, tamaño de partícula para los dos adsorbentes de forma individual.

Los resultados obtenidos no fueron tan favorables como se esperaba (Figura 9), se obtuvo un porcentaje de remoción con olote de maíz de 20% y con bagazo de coco del 60% de Cu (II) de los residuos recolectados en el laboratorio de investigación.

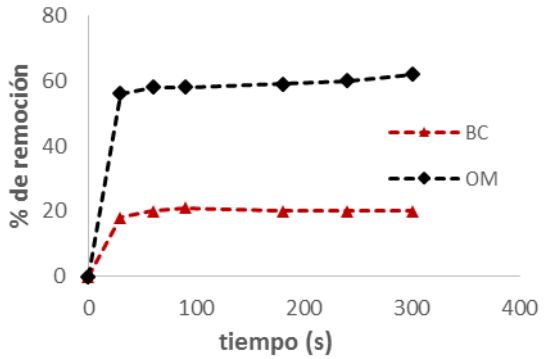


Figura 9. Porcentajes de remoción de Cu(II) de soluciones residuales generadas por el laboratorio G-11 utilizando bagazo de coco (BC) y olote de maíz (OM).

Conclusiones

Considerando los resultados anteriores de esta investigación se concluye que el pH es una variable importante que se debe de considerar para cada sistema metal- adsorbente. En el caso del Cu (II) con el bagazo de coco y el olote de maíz, presentó un comportamiento constante para la remoción del metal.

Considerando los resultados de los parámetros de la ecuación de Langmuir para el olote de maíz y el bagazo de coco, se obtuvieron valores pequeños de qm para el bagazo de coco por lo que no es tan recomendable utilizar este adsorbente para la remoción de Cu (II), en cuanto al olote de maíz el valor de la qm fue mayor y cuando se utilizó en los residuos del laboratorio se logró una remoción de 60% en cinco minutos, por lo que se recomienda utilizar este adsorbente y se sugiere emplear otros modelos de adsorción para comparar los parámetros obtenidos, así como diferentes temperaturas y cantidades (g) variables de sólidos adsorbentes para determinar si existe alguna variación en el proceso adsortivo del Cu (II) en solución acuosa.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo para la realización de esta investigación a las instalaciones del Área de química y Fisicoquímica Ambiental.

Referencias

Barranco B.H. (2015). Evaluación de la capacidad de adsorción del bagazo de coco y el olote de maíz para remoción de cobre y plomo en aguas residuales. Proyecto terminal de investigación en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F.

Enciclopedia Libre Universal en Español (2013). Oro.

Córdoba J.A., Salcedo E., Rodríguez R., Zamora J.F., Manríquez R., Contreras H., Robledob J., Delgado E. (2013). Caracterización y valoración química del olote: degradación hidrotérmica bajo condiciones subcríticas *Rev. Latinoam. Quím*., 3:171-184.

Cuizano N.A., Navarro A.E. (2008). Biosorción de metales pesados por algas marinas: Posible solución a la contaminación a bajas concentraciones. *Revista Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 104: 120-125.

El-Nemr A., Khaled A., Abdelwahab O. and El-Sikaily A. (2007). Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed. *Journal of hazardous materials*.152: 263-275.

García A.J., García R.M., Barceló Q.D.I., Salazar P.M.L., Solís C.H.E. (2015). (b). Efecto del tamaño de partícula en la adsorción de Pb (II) utilizando olote de maíz. 2° Congreso Nacional de la asociación mexicana de ingeniería, ciencia y gestión ambiental (AMICA), Puebla, Pue. 1-8.

García A.J., Barceló Q.I., García R.M., Salazar P.M.L., Solís C., Hernandez M.A. (2015). (b). Remoción de Pb (II) utilizando mezclas de bagazo de lirio acuático (Eichhornia crassipes) y cáscara de huevo en un sistema acuoso. IV Congreso Internacional de Docencia e Investigación en Química (CIDIQ), México, D.F, 52-62.

Hargono y Djaeni M. (2003). Utilization Of Chitosan Prepared From Shrimp Shell As Fat Diluent. *Journal of Coastal Development*. 7: 31- 37.

Iqbal M., Saeed A. (2006). Entrapment of fungal hyphae in structural fibrous network of papaya wood to produce a unique biosorbent for the removal of heavy metals. *Enzyme and Microbial Technology*. 39: 996–1001.

Mehmet E.A., (Mehmet Emin Argun, Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas 2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*.141: 77–85.

Montañez P.A.L., Uzcátegui I. (2009). Utilización de la fibra de coco como sustituto del Amianto en los procesos industriales. *Revista Ingeniería UC, Universidad de Carabobo Venezuela*. 16: 20-26.

Ng J.C., Wang J., Shraim A. (2003). Global health, problems caused by arsenic from natural sources. *Chemospher*. 52: 1353-1358.

Olivares M., Araya M., Pizarro F., Uauy R., (2001). Nausea threshold in Apparently Healthy Individuals who Drink Fluids Graded Concetrations of Coper. Reg. Tox. And Pharmacology. 33: 1-5.

Kotrba P., Mackova M., Macek T. (2011). Microbial Biosorption of Metal. 1ª Ed. Springer, p.11-35.

Yi-Chao L., Shui-Ping C., (2011). The biosorption of heavy metals from aqueous solution by Spirogyra and Cladophora filamentous macroalgae. *Bioresource Technology*: 19. 380–387.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Evaluación de contaminantes en agua y sedimentos del canal "Río de la Compañía" al Oriente del Estado de México

Vega Loyola Miriam*, García Araiza María del Carmen, Minor Pérez Esteban

TESOEM. Tecnológico de Estudios Superiores del Oriente del Estado de México; Ingeniería Ambiental. Paraje San Isidro S/N, Barrio de Tecamachalco, La Paz, Estado de México, C.P 56400, México.

*Autor para correspondencia: miriq_vl@yahoo.com.mx

Recibido:

05/junio/2016

Aceptado:

25/julio/2016

Palabras clave

Tratamiento, agua residual, sedimentos

Keywords

Treatment, waste water, sediments

RESUMEN

La contaminación en los cuerpos de agua, como resultado de las actividades antropogénicas ha ocasionado una problemática cada vez más compleja para dar tratamiento al recurso hídrico; el "Canal de la Compañía" ubicado al oriente del Estado de México no es la excepción, alrededor de éste se encuentran zonas industriales, agrícolas y una extensa población que descargan sus aguas residuales al canal, sin ningún tipo de tratamiento. Los contaminantes presentes provocan: desbordamientos, alteración del caudal, turbidez, y aceleración del proceso de eutroficación, reduciendo la vida útil del canal. Esta investigación se realiza con el propósito de cuantificar los contaminantes (metales pesados, sólidos, DQO y otros) en el agua y sedimentos de acuerdo a la normatividad vigente. Para presentar alternativas de solución para el agua, así como brindar una adecuada disposición final a los sedimentos y aún más importante para evitar posibles daños a la población que habita cerca del canal.

ABSTRACT

Pollution in water bodies as a result of anthropogenic activities has resulted in an increasingly complex problem to provide treatment to water resources; the "Canal Company" located east of the State of Mexico is no exception, around this industrial, agricultural areas and a large population that discharge sewage canal without any treatment are. Contaminants cause Overflows, altered flow, turbidity, and acceleration of eutrophication, reducing the life of the channel. This research is conducted in order to quantify contaminants (heavy metals, solids, COD and others) in water and sediment according to regulations. To present alternative solutions of water and provide adequate disposal of sediments and even more important to avoid possible damage to the population living near the canal.

Introducción

El presente estudio se realizó en el municipio de La Paz, que se ubica en el oriente del estado de México y ocupa una superficie de 26.71 Km^2; limita al norte con los municipios de Nezahualcóyotl, Chimalhuacán y Chicoloapan; al sur con los municipios de Ixtapaluca y Valle de Chalco Solidaridad; al oriente con Chicoloapan e Ixtapaluca y al poniente con la delegación Iztapalapa (Figura 1). Se ubica en las coordenadas 20°22´ latitud norte y 98°59´ longitud oeste. Tiene una altitud de 2250 metros sobre el nivel del mar. El municipio pertenece a la región hidrológica No.26, denominada Pánuco en la cuenca del Río Moctezuma, subcuenca Lago de Texcoco y Zumpango, donde el principal cuerpo de agua superficial es el Canal del Río de la Compañía. (Plan de desarrollo urbano, 2012)

Figura 1. Ubicación del Municipio "La Paz", Edo. México. Obtenida de:www.inegi.gob.mx

En la actualidad, los problemas de contaminación en el agua han ido en aumento; las ciudades, las industrias, las actividades agropecuarias, la erosión del suelo y otras actividades humanas aportan grandes cantidades de contaminantes a los cuerpos de agua. Cualquiera que sea su procedencia, las descargas de aguas residuales presentan una amenaza para los seres vivos y el medio ambiente, ya que producen una alteración de las características del medio natural (masa de agua, terreno) donde se produce la descarga; esto ha provocado que los cuerpos receptores se saturen de contaminantes y no tengan la capacidad de autodepurarse; por otra parte el agua residual doméstica contiene una gran cantidad de materia orgánica y nutrientes, que al llegar a los cuerpos receptores los eutrofican. La importancia de esta amenaza es función de las características, cantidad y composición del agua residual (Domènech, 2006).

Generalmente, la mayor preocupación sobre la calidad del agua es la presencia potencial de contaminantes químicos, estos pueden ser: orgánicos, inorgánicos y metales pesados, la persistencia en el ambiente de éstos últimos ocasiona una problemática especial, a diferencia de los contaminantes orgánicos, los metales no pueden degradarse ni biológica ni químicamente en la naturaleza (Orozco, 2003).

Otra problemática que se presenta en los cuerpos de agua son los sedimentos, los cuales son capas de materia finamente dividida que cubren el fondo. Típicamente son mezcla de minerales granulados de tamaño fino, medio y grueso; incluyendo arcillas, arena y cieno, mezclados con materia orgánica. La proporción en que forman parte cada una de estas fracciones es muy variable, en lo que concierne a su contaminación, los sedimentos arenosos tienen poca tendencia a retener cationes metálicos o contaminantes orgánicos. Por el contrario, aquéllos sedimentos con una alta fracción arcillosa presentan una alta tendencia a la retención de una variada gama de contaminantes (Domènech, 2006).

Los ríos constituyen el principal agente de transporte de sedimentos, ya que trasladan éstos a través de grandes distancias hasta aquellas zonas donde las características hidráulicas son propicias para que los sedimentos se depositen cambiando las características hidráulicas. Conocer el movimiento de los sedimentos es importante para entender los procesos de contaminación, sobre todo por la absorción de algunas partículas contaminantes por parte de los sedimentos, además para el control de inundaciones provocadas por la alteración de los caudales y el llenado de los canales que reduce la vida útil de los mismos (Figura 2) (Figueruelo, 2004).

Figura 2. Desbordamiento del Canal de la Compañía. Obtenida de: www.jornada.unam.mx

El canal "Río de la Compañía" nace en la vertiente oeste del Iztacíhuatl en un lugar llamado el "Peñol" donde confluyen los ríos: San Francisco y San Rafael, lo constituyen pequeñas cuencas de escurrimiento que son de origen pluvial, localizado al norte del municipio, durante la época de lluvia llega a tener de 4

a 5 m de anchura y 1.5 m de profundidad. Antiguamente este río desembocaba en el antiguo lago de Chalco, pero con la desecación de éste, fue encausado al río de los Remedios, cabe señalar que esta corriente tiene un alto grado de contaminación, ya que sirve como drenaje para el desalojo de las aguas negras de los municipios de Chalco, Ixtapaluca, Chimalhuacán, La Paz y Nezahualcóyotl; provocando deterioro ambiental (Fotografía 1).

Fotografía 1. Canal Río de la Compañía.

El canal del Río de la Compañía por la autopista México-Puebla ha ido elevándose 40 cm al año para contrarrestar los fuertes hundimientos entre el cerro "El Elefante" y el cerro de la "Estrella". La estructura se fracturó en el 2000, 2010 y 2011 desalojando las aguas negras sobre la autopista y viviendas cercanas, generando un riesgo para la salud pública de las comunidades aledañas (Burns, 2011).

Por otra parte, el monitoreo de parámetros fisicoquímicos y microbiológicos de los cuerpos receptores permite determinar el nivel de contaminación de éstos, debido a las descargas de aguas domesticas e industriales sin tratar. Existen tres indicadores con los que se puede evaluar la calidad del agua, estos son: demanda química de oxígeno (DQO), demanda bioquímica de oxígeno (DBO_5) y sólidos suspendidos totales (SST). Los primeros dos se utilizan para estimar la materia orgánica presente; un aumento en su concentración, significa una reducción del oxígeno disuelto (OD) afectando a los ecosistemas acuáticos; la DQO mide la materia orgánica degradable y no degradable e indica la presencia de contaminación por aguas provenientes de industrias, con respecto a los SST un incremento aumenta la turbiedad del agua e impide el paso de la luz solar lo que reduce la actividad fotosintética y la producción de oxígeno (Stanley, 2007).

La presencia en los cuerpos de agua de otras sustancias contaminantes como: metales pesados, fósforo total, cromo hexavalente y otros, son indicativas de contaminación industrial, éstos contaminantes son altamente tóxicos para los sistemas acuáticos y para los diversos procesos bioquímicos y fisiológicos del ser humano (Jiménez, 2010).

El municipio de La Paz, genera un volumen de agua residual de 36 000 m^3 al día, existen 13 colectores que conforman la red de drenaje y alcantarillado cuya longitud total es de 21.3 Km. En el municipio existen cuatro puntos de descarga: cárcamo municipal, cárcamo de los Reyes, cárcamo el Salado y el colector Independencia, estos puntos de descarga desembocan en el Canal de la Compañía; de los 36 000 m^3 de agua residual que se generan al día en el municipio, aproximadamente el 90% son vertidas al cauce del canal; el resto se pierde por evaporación (Fierro, 2013).

Metodología

A la altura del Km 21.3, frente al Tecnológico de Estudios Superiores del Oriente del Estado de México, se establecieron 6 sitios de muestreo, uno cada 100 m a lo largo de un tramo del Canal Río de la Compañía; considerando los puntos de descarga, así como factores geológicos e hidrológicos. Se realizaron dos muestreos, el primero en la época de lluvias (octubre 2015) y el segundo en el estiaje (febrero 2016), se tomaron muestras de 300 a 500 g de sedimentos y 1000 ml de agua residual (Fotografía 2).

Fotografía 2. Muestreo en puntos de descarga.

El objetivo del presente trabajo es ampliar el estudio sobre las sustancias contaminantes del canal "Río de la Compañía" en la zona oriente del Estado de México, así como evaluar su variación temporal.

La toma y preservación de las muestras se realizaron de acuerdo a las normas: NOM-004-SEMARNAT-2002, NMX-AA-003-2006 y NMX-014-1980.

La determinación de materia orgánica en sedimentos, se realizó de acuerdo a la norma mexicana NMX-AA-021-1985; las muestras fueron secadas en una estufa a 60 °C durante 24 horas posteriormente se trituro en un mortero hasta obtener una consistencia similar al talco, se pesó 0.1g de la muestra y se transfirió a un matraz Erlenmeyer de 250 ml, se añadió 10 ml de dicromato de potasio ($K_2Cr_4O_7$, 1N) y 20 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), dejando reposar durante 30 min, seguido a esto se adicionó 100 ml de agua y 10 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4, 95%), por último se añadió 0.5 ml de difenilamina como indicador en la titulación con sulfato ferroso ($FeSO_4$, 0.5N), observándose un vire de violeta a verde. Para la determinación de los parámetros: sólidos totales y sólidos volátiles totales, se realizó de acuerdo a la norma 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: Cadmio (Cd), Cromo (Cr), 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 en medio ácido (HNO_3) de las muestras evitando que hiervan, se dejaron evaporar casi a sequedad y se añadió 10 ml de ácido clorhídrico (HCl, 1:1) y 15 ml de agua dejando calentar por otros 15 min hasta digestión completa, se aforó a 50 ml y se realizó el análisis.

La Demanda Química de Oxígeno (DQO), Fósforo (P) y Cromo Hexavalente (Cr^{6+}); se analizaron en un espectrofotómetro marca Hach, modelo DR 2000, de acuerdo a la normatividad vigente.

Para determinar el fósforo total, fue necesario realizar una curva de calibración con concentraciones: 0.1, 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 mg/l, partiendo de la disolución madre. Se tomó una alícuota de 50 ml y se verificó que el pH fuera neutro, se adicionó 1 ml de ácido fuerte y 0.4 g de persulfato de sodio, las muestras se pusieron a digerir durante 10 min, hasta alcanzar un volumen de 10 ml; se dejó enfriar, se neutralizó y se aforó a 100 ml; se adicionó 4 ml de heptamolibdato de amonio más 0.5 ml de cloruro estanoso, se dejó reposar 10 min y se leyeron las muestras, el blanco y la muestra control a una observancia a 690 nm.

La determinación del cromo hexavalente se realizó a partir de la curva de calibración cuyas concentraciones fueron: 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 y 0.3 mg/l. Se filtró la muestra a través de una membrana 0.45μm, posteriormente se tomó una alícuota de 50 ml y se aforó a 100 ml, se adicionó 1 ml de ácido sulfúrico 0.2 N y 2 ml de la disolución de difenilcarbazida; se mezcló y se dejó reposar durante 10 min. Se leyeron las muestras, el blanco y la muestra control a una observancia de 540 nm

Por último, para el análisis de la DQO, se elaboró una curva de calibración de concentraciones: 200, 400, 600, 800 y 1000 mg/l; partiendo de la disolución madre. Se tomó 2.5 ml de muestra y se le adicionó 0.5 ml de dicromato de potasio 0.00417M, 0.2 ml de la disolución de sulfato de mercurio y 2.5 ml de la disolución de sulfato de plata. Se pusieron a digerir a una temperatura de 150 °C; una vez que se enfriaron se leyeron a una absorbancia de 620 nm; al igual que el blanco y la muestra control.

Para la validación de la técnica fue empleada una muestra control de concentración conocida que se midió con cada lote de muestras.

Resultados y discusión

En la Tabla 1. se presentan los resultados de cada uno de los parámetros evaluados en la presente investigación en un tramo de 600 m del Canal del Río de la Compañía.

Se observa un deterioro significativo en la calidad del agua, provocado principalmente por las descargas de agua residuales sin tratamiento de las zonas habitacionales, comerciales e industriales aledañas al canal. Las altas concentraciones de cadmio, cromo y plomo en sedimentos, así como, la DQO en agua; representan un riesgo para la salud humana ya que algunos de estos metales son considerado cancerígenos (se han presentado casos de tumores en perros que viven a las orillas del canal); si bien, el agua del canal no es consumida por la población, las reacciones geoquímicas que se llevan a cabo pueden favorecer la liberación de algunos metales a la columna de agua; además, la presencia de fósforo total en el agua, se debe especialmente a la descarga de aguas jabonosas por parte de la población. Con respecto al plomo (Pb) y cromo (Cr); se esperaban resultados fuera de los Límites

Máximos Permisibles (LMP) establecidos en la norma NOM-001-SEMARNAT-1996; ya que estos metales son característicos de proceso industriales, lo cual coincide con la ubicación de dos industrias, una de teñido textil y la otra dedicada a generar productos a base de cobre; lo que ha provocado que el cauce del canal se torne de diferentes colores, desprendiendo olores picantes.

Tabla 1. Concentraciones promedio de los parámetros realizados en la zona de estudio.

Parámetro	Muestra	Resultado promedio (mg/l)	LMP(mg/l) NOM-001-SEMARNAT 1996
Materia orgánica (S)	LL	0.0753	
	E	0.2333	
Sólidos Totales (S)	LL	1.0633	
	E	1.1367	
Solidos Volátiles Totales (S)	LL	1.5967	
	E	1.7500	
Cadmio (Cd) (S)	LL	< 0.0250	0.1
	E	0.2275	
Cromo (Cr) (S)	LL	<0.0250	0.5
	E	1.0210	
Cromo (Cr^{6+}) (A)	LL	0.007	
	E	0.031	
DQO (A)	LL	645.5	200.0
	E	954.0	
Fósforo Total (P) (A)	LL	6.6482	20.0
	E	9.9127	
Níquel (Ni) (S)	LL	<0.1000	2.0
	E	0.9870	
Plomo (Pb) (S)	LL	<0.0500	0.2
	E	1.2512	
Zinc (Zn) (S)	LL	0.1333	10.0
	E	0.2812	

LL = Muestreo en época de Lluvias **(S)=** Muestra sedimentos
E= Muestreo en época de Estiaje **(A)=** Muestra Agua

Conclusiones

La principal problemática que presenta el canal Río de la Compañía; de acuerdo a esta investigación, se debe especialmente a los metales pesados presentes en los sedimentos, es importante que se realice el tratamiento adecuado de éstos, ya sea por medio de procesos de extracción, estabilización o procesos biológicos utilizando una población de microorganismos.

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 metal puede seguir diferentes vías e incorporarse a las cadenas tróficas (Machado, 2008).

Con respecto al agua, su principal contaminante es la materia orgánica, a la cual se le debe dar un tratamiento como: lodos activados o bien a través de un filtro percolador; es posible obtener beneficios si se aplica un tratamiento anaerobio con el fin de obtener un biocombustible.

Además, es forzoso que los municipios que descargan sus aguas residuales en el canal, construyan plantas de tratamiento con el propósito de cumplir con los LMP establecidos en la NOM-001-SEMARNAT-1996, y así poder descargarlas al cuerpo de agua, sin riesgo para la salud humana; o bien que puedan se reusadas como agua de riego. En la actualidad se trabaja con la determinación de más parámetros, para lograr una caracterización más completa del agua y sedimentos provenientes del canal.

Referencias

Burns E. (2011). Plan hídrico para las Subcuencas de Ameca, La Compañía y Tlahuac Xico. Comisión de Cuenca Ríos Amecameca y La Compañía- UAM, 240pp.

Comisión del Agua del Estado de México. (2015). "Segundo encuentro nacional de estados y municipios por una cultura del agua". Disponible: www.csva.gob.mx/2doEncuentro/docs/foros/foro2/CAE-Mexico.pdf

Comisión Nacional del Agua (Conagua). Aatlas del agua en México 2014. [Recuperado, 25 de Julio de 2015]. Disponible:http://www.conagua.gob.mx./conagua07/publicaciones/

Domenech X. (2006). Química ambiental de sistemas terrestres. *Reverté*.

Figueruelo J. E. (2004). QuímicaFísica del ambiente y de los procesos medioambientales. *Reverté,* 591 pp.

Gobierno del Estado de México, Secretaría de Desarrollo Urbano y Vivienda. (2015).. «Plan de Desarrollo Urbano de La Paz» [Recuperado, 25 de octubre, 2015]. Disponible:http://seduv.edomexico.gob.mx/planes_municipales/paz_la/PMDU%20la%20paz.pdf

Jiménez Cisneros, Blanca E. (2008). La contaminación ambiental en México: causas, efectos y tecnología apropiada. *Limusa*, p. 625-637.

Machado A., Garcia N. Acosta L. (2008). Contaminación por metales (Pb, Zn, Ni y Cr) en aire, sedimentos viales y suelo en una zona de alto tráfico vehicular. Revista Internacional de Contaminación Ambiental., 24: 4, pp 171-182.

NOM-001-SEMARNAT-1996. (2015). Límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. [Recuperado, 3 de noviembre de 2015]. Disponible en PDF: http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/

Stanley E.M. (2007). Introducción a la Química Ambiental. Reverté-UNAM, 725 pp.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química del Suelo

Universidad Autónoma Metropolitana
QA96

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Metales tóxicos en polvos de una avenida de alto aforo vehicular de la Ciudad de México

Santos Camacho José Antonio*, Flores Rodríguez Julio, Mugica Álvarez Violeta, Vaca Mier Mabel, Oliva Montes Jesús Josimar.

Universidad Autónoma Metropolitana. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México. DF.

*Autor para correspondencia: uamjose@hotmail.com

Recibido:

28/mayo/2016

Aceptado:

05/agosto/2016

Palabras clave

Metales Tóxicos, Polvo, Ciudad de México

Keywords

Toxic Metals, Dust. Mexico City

RESUMEN

En este estudio se determinó la concentración de metales totales de plomo, cadmio, hierro, zinc y cobre en muestras de polvo recolectadas de la avenida Paseo de la Reforma con diferente intensidad de tráfico. La extracción de metales en polvos se llevó a cabo mediante digestión ácida y los análisis se realizaron por espectroscopia de absorción atómica. Los niveles encontrados siguieron el orden Fe>Pb>Cu>Zn>Cd en todos los sitios de muestreo, los cuales oscilaron entre 64027 a 36734; 239 a 83; 128 a 67; 44 a 18 y 2 a 5 mg/kg respectivamente. Los sitios con mayor presencia de metales tóxicos son la glorieta de San Marín y Cuauhtémoc y la de menor concentración es la glorieta del Ángel de la Independencia. El coeficiente correlación de Spearman, demostró una fuerte asociación entre metales, flujo vehicular y sitios de muestreo, además confirmó la contribución de las fuentes antropogénicas como el flujo vehicular, fugas de aceite, desgaste de piezas metálicas, entre otras

ABSTRACT

In this study the concentration of total metals lead, cadmium, iron, zinc and copper in dust samples collected from the Paseo de la Reforma Avenue with different traffic intensity was determined. The metal extraction of powders was carried out by acid digestion whereas analyzes were performed by atomic absorption spectroscopy. The levels found followed Fe> Pb> Cu> Zn> Cd order in all sampling sites, which ranged from 64,027 to 36,734; 239-83; 128-67; 44-18 and 2 to 5 mg/kg respectively. The sites with greater presence of toxic metals are the square of San Marin and Cuauhtémoc and the lowest concentration is the square of the Angel of Independence. The coefficient Spearman correlation showed a strong association between metals, traffic flow and sampling sites, also confirmed the contribution of anthropogenic sources such as traffic flow, oil leaks, wear of metal parts, among others.

Introducción

El estudio de metales contenidos en polvos es particularmente importante debido a la gran cantidad de vehículos que circulan diariamente, el número de industrias emisoras, la erosión de la capa de recubrimiento de las calles, etc. Estas partículas suelen incluir metales no esenciales como el plomo y cadmio que pueden ser tóxicos incluso a niveles muy bajos para el ser humano y elementos biológicamente esenciales, tales como cobre y el zinc, lo que podría causar efectos tóxicos a elevadas concentraciones (Nasser e Inas, 2012).

La contaminación por metales tóxicos como plomo y cadmio, entre otros, es uno de los problemas ambientales más importantes que se presentan en zonas urbanas como la Ciudad de México. Estos metales se caracterizan por su alto grado de toxicidad y persistencia (Flores et al*., 1998*; ATSDR, 1993). En México se ha reportado una correlación importante entre las concentraciones de metales tóxicos y flujo vehicular (Barco, 2012; Santos 2016).

Las partículas urbanas pueden ser emitidas directamente a la atmósfera a través de los procesos de combustión y se considera que el tráfico vehicular es una de las principales fuentes de los contaminantes particulados, debido al desgaste de piezas de automóviles, a la ineficiente combustión de sus combustibles y por el mal estado en que se encuentran las avenidas (Han et al., 2008).

El ambiente de las calles urbanas representa un sistema muy complejo en términos de acumulación, para el caso de los metales tóxicos. El nivel de metales tóxicos en cada compartimento ambiental está en función de muchas variables incluyendo la intensidad y naturaleza de las fuentes que los aportan, la forma química del metal, deposición y proceso de resuspensión, condiciones hidrometeorológicas y prácticas de limpieza municipal de las calles (Revitt et al., 1990).

Metodología

Estrategia de muestreo

La recolección de la muestra, como el conteo de los automotores, se realizaron durante los primeros tres viernes del mes de septiembre del 2014 en un horario de las 10:30 am a 12:00 pm (horario no conflictivo). Se realizó un muestreo a lo largo de la avenida Paseo de la Reforma, se seleccionaron 10 puntos de muestreo correspondiente a las 10 glorietas de esta avenida. Se tomaron muestras por medio de una aspiradora de mano en aproximadamente un metro cuadrado de polvo acumulado en las aceras y asfalto de cada glorieta. Se realizó un conteo de automóviles que circulan sobre la zona de estudio por un lapso aproximado de 3 minutos, con ayuda de una cámara.

Sitio de Muestreo

Se tomaron las muestras en la avenida Paseo de la Reforma de las siguientes glorietas: Cuitláhuac, San Martín, Simón Bolívar, el Globo, Colón, Cuauhtémoc, la Palma, Ángel de la Independencia, Diana Cazadora y Fuentes de Petróleo, con el fin de conocer y comparar las concentraciones de cada metal.

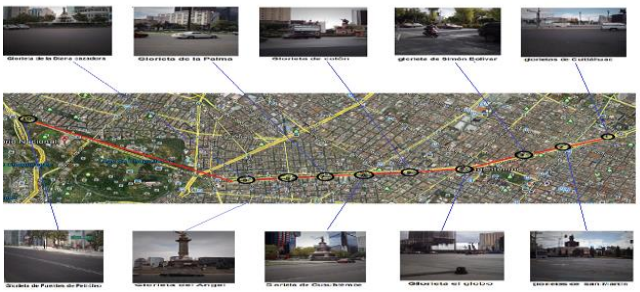


Figura 1. Representación de la zona de estudio, indicando las diez glorietas a lo largo de la avenida Paseo de la Reforma.

Tratamiento de muestra

Una vez recolectado el polvo de los sitios se depositaron en charolas y se introdujeron en una estufa para eliminar la humedad, durante 24 horas a una temperatura de 75 ^{o}C.

Cada una de las muestras recolectadas fue tamizada por una malla de 1.9 mm, con el fin de eliminar residuos inútiles para el estudio, como pedazos de madera, cabellos, pedazos de hojas, piedras grandes, pedazos de plástico, entre otros objetos, por lo que fueron descartados del análisis.

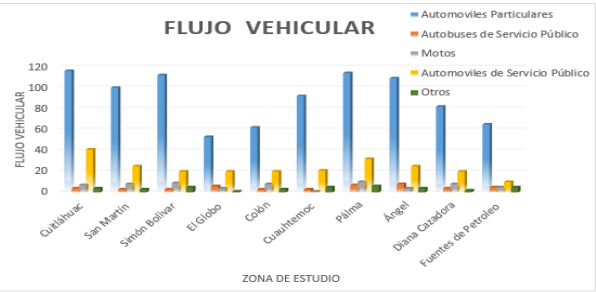
Extracción de metales totales

Las muestras se sometieron a una digestión ácida, se tomaron 0.5 g de la muestra de polvo seco, la cual se depositó en un vaso de teflón, se le añadieron 2 mL de ácido perclórico concentrado ($HClO_4$) más 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), se llevó a sequedad en un baño de arena a 110 °C; se le adicionaron 10 mL de ácido fluorhídrico concentrado (HF) más 10 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3), se llevó a sequedad en baño de arena a 110 °C; posteriormente se realizó la extracción de la muestra con solución nítrica al 10% depositándola en tubo para centrifugar a 3000 rpm durante 10 min; se realizó una filtración desechando la

fase sólida y la fase líquida se mantuvo en refrigeración a 4 °C hasta antes del análisis, método reportado por Flores, (1992), por duplicado y blanco. El análisis de los metales se llevó acabo por espectroscopia de Absorción Atómica.

Resultados y discusión

En la gráfica 1 se muestra el resultado del aforo vehicular de cada uno de los diez puntos de muestreo, indicando el número de vehículos que circulan en cada glorieta durante un intervalo aproximado de 3 minutos. Se clasificaron 5 tipos de automotores: Automóviles particulares, motos, Autobuses de servicio público (autobuses y microbuses), automóviles de servicio público (taxis) y otros. De los cinco tipos de vehículos contabilizados, los automóviles particulares son los que presentaron mayor flujo de circulación en las 10 glorietas, así como por número total. De manera particular en la glorieta de Cuitláhuac se identificó el mayor flujo vehicular, encontrándose también valores altos para las glorietas de la Palma, el Ángel, Simón Bolívar y la glorieta de San Martín, mientras que la glorieta de menor aforo vehicular fue la del Globo. Cada sitio de muestreo está caracterizado por diferentes densidades de tráfico, diferentes congestiones vehiculares y por particulares frecuencias de frenado, así como por diferentes componentes de cada vehículo.



Gráfica 1. Representación del aforo vehicular por zona de estudio en la avenida Paseo de la Refroma.

Metales totales por punto de muestreo

En la tabla 1 se presentan las diferentes concentraciones de hierro, plomo, cobre, zinc y cadmio.

Las concentraciones de metales determinadas para las muestras de polvos de las glorietas de San Marín y Cuauhtémoc, fueron las más altas en cuanto a hierro, siendo los sitios más contaminados con este metal, 64027.09 ± 4 mg/ kg y 63977.11 ± 5.6 mg/kg respectivamente.

Mientras que para las muestras de las glorietas de Cuitláhuac y la Palma se obtuvieron los niveles de concentración más altos en zinc, 44.2 ± 0.8 mg/kg y 42.6 ± 3.2 mg/kg respectivamente. La glorieta de Simón Bolívar mostró el nivel más alto de cadmio 5.1 ± 8.5 mg/ kg. Con respecto al plomo los puntos de muestreo con mayor concentración son la glorieta de Cuitláhuac y San Martín. Probablemente el asfalto, los vehículos a diésel y la gran cantidad de automóviles que circulan en las calles tienen un impacto importante en las concentraciones de estos metales tóxicos en polvos. Asimismo, se aprecia claramente el mismo orden decreciente de la concentración de metales en todas las glorietas, Fe>Pb>Cu>Zn>Cd.

Tabla 1. Concentración de metales totales en polvo recolectados en avenida Paseo de la Reforma.

Concentración en mg/kg							
Glorieta	HIERRO	ZINC	PLOMO	COBRE	CADMIO	TOTAL	DE MAYOR A MENOR
Cuitláhuac	49977.1 ±2.4	42.6 ±1.3	233.5 ±6.4	97.7 ±2.4	3.7 ±0.16	50354.7	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
San Martín	64027.1 ±4	26.8 ±0.2	239.2 ±23	88.5 ±8.2	3.2 ±0.09	64384.8	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Simón Bolívar	43776 ±37	19.4 ±0.9	110.1 ±6.9	73.7 ±9.3	5.2 ±0.44	43984.4	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
El Globo	51386.3 ±4.1	18.3 ±1.5	141.1 ±5.7	87.4 ±6.8	3 ±0.26	51636.1	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Colón	50096.6 ±22	28 ±0.2	179.9 ±7.3	67.4 ±4.5	3.2 ±0.08	50375	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Cuauhtémoc	63977.1 ±5.6	26.9 ±1.4	128.5 ±6.1	119.9 ±14.4	3.2 ±0.06	64255.5	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Palma	45471.1 ±21.3	44.3 ±0.3	152 ±7.7	78.1 ±10.2	3 ±0.21	45748.4	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Angel	36734.7 ±1.7	24.9 ±1.9	83.1 ±10	79.4 ±8.4	3.2 ±0.52	36925.2	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Diana Cazadora	51461.6 ±2	18.3 ±1.3	151.6 ±14	128.3 ± 2	3.3 ±0.23	51763.2	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Fuentes de Petróleo	43650.4 ±5.3	10.3 ±0.5	66.4 ±0.01	45.6 ±2.2	3.7 ±0.25	43776.4	Fe>Pb>Cu>Zn>Cd
Total	500558	259.9	1485.3	865.9	34.8		Fe>Pb>Cu>Zn>Cd

Estadística de metales totales

Los resultados de los análisis de metales totales se trataron estadísticamente. Este tipo de estadística fue realizada con el objetivo de establecer el grado de asociación entre variables analizadas. Para este estudio se consideró el número total de las muestras analizadas y los cinco metales tóxicos.

Se realizó el análisis de correlación de Spearman, para establecer si existe asociación entre los metales tóxicos y flujo vehicular.

En la tabla 2 se muestra la matriz de correlación de Spearman, para cada metal y el flujo vehicular de sus respectivos 10 puntos de muestreo por glorieta.

Los valores en negro demuestran buena correlación diferente de cero con un nivel de significancia de $\propto=$ 0.05, del cual se encontró que existe una correlación entre el hierro-cobre (0.66) y zinc-plomo (0.62), las correlaciones fueron positivas y relativamente altas a mayor concentración de hierro mayor concentración de cobre. A mayor concentración de zinc mayor concentración de plomo.

Tabla 2. Matriz de correlación de Spearman entre metales totales y flujo vehicular.

Variables	Total por Glorieta	Hierro	Zinc	Plomo	Cobre	Cadmio
Flujo total por Glorieta	1					
Hierro	0.261	1				
Zinc	**0.669**	0.122	1			
Plomo	0.273	0.612	**0.620**	1		
Cobre	0.188	**0.661**	0.103	0.358	1	
Cadmio	0.200	-0.406	-0.176	-0.224	-0.176	1

Se puede apreciar que la correlación más alta positiva, la representa el flujo vehicular con el zinc (0.669), a mayor flujo vehicular mayor concentración de zinc, por lo que es posible inferir que las concentraciones y el enriquecimiento de este metal se está dando en forma de polvos y como producto de factores intrínsecos al flujo vehicular, desgaste de especies metálicas, aceite de motor, anticongelante, partícula de mofle, partes corroídas de autos, etc.

Mientras que de manera interesante el cadmio siempre mostró una correlación relativamente baja y negativa con los otros metales, que varió de -0.40 hasta -0.17, es decir no tiene ninguna correlación con cualquiera de los otros metales.

Factor de enriquecimiento (FE)

La contaminación por metales tóxicos en polvos, determinado mediante el factor de enriquecimiento (FE), se basa en los valores de la corteza terrestre (Tabla 3) reportados por Sparks (1995a), y compara que tan enriquecidos o contaminados se encuentran los polvos recolectados en una muestra de polvo con los de la corteza terrestre.

Tabla 3. Concentración de metales en la corteza terrestre (Sparks, 1995a).

Metal	Concentración (mg/Kg)
Fe	41,000
Cr	100
Cu	50
Cd	0.11
Pb	14
Zn	75

Este factor de enriquecimiento se calcula por medio de la ecuación (1):

$$FE = \frac{(X/Fe)_{polvo}}{(X/Fe)_{corteza}} \qquad (1)$$

Donde:

X_{polvo} = representan la concentración del metal a analizar. Fe_{polvo} = representan la concentración obtenida de hierro. $(X/Fe)_{polvo}$ y $(X/Fe)_{corteza}$ indican una relación entre la corteza terrestre del elemento X con relación al hierro proveniente de los polvos que se encuentran sobre la superficie del asfalto y el promedio del elemento presente en la corteza terrestre respectivamente.

En la tabla 4, se presentan los factores de enriquecimiento de la muestra de polvo para cada punto de muestreo de la avenida Paseo de la Reforma y en la tabla 5, se presentan las categorías del factor de enriquecimiento propuestos por Lawson y Winchester (1979b), para interpretar los niveles de impacto de los valores de concentración de los metales tóxicos en polvos.

De acuerdo con los resultados, la contaminación indicada por el Factor de Enriquecimiento para cada uno de los de los metales evaluados, se presenta en el siguiente orden: Cd>Pd>Cu>Zn.

De acuerdo con los resultados de la tabla 4 y aplicando el criterio propuesto por Lawson y Winchester (1979b) (Tabla5), se observa que el cadmio, se encuentra dentro del intervalo (10 – 500), en todos los puntos de muestreo por lo que este metal está moderadamente enriquecido e indica una fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre, mientras que el zinc y cobre se encuentran dentro del intervalo (FE < 10) en todos los puntos de muestreo el cual indica que provienen de la roca madre.

Tabla 4. Factores de enriquecimiento de las muestras de la avenida Paseo de la Reforma.

Glorieta	Factor de Enriquecimiento			
	Plomo	Cobre	Zinc	Cadmio
Cuitláhuac	13.6	1.6	0.4	27.5
San Martín	10.9	1.1	0.2	18.6
Simón Bolívar	7.3	1.3	0.2	44.2
El Globo	8	1.3	0.2	21.7
Colón	10.5	1.1	0.3	24.1
Cuauhtémoc	5.8	1.5	0.2	18.6
Palma	10	1.4	0.5	24.9
Ángel	6.6	1.7	0.3	32.7
Diana Cazadora	8.6	2.0	0.2	23.9
Fuente de Petróleo	4.4	0.8	0.1	31.4
Total	85.9	14.2	2.9	267.8

Tabla 5. Clasificación del enriquecimiento (FE) Lawson y Winchester (1979).

Categorías de FE	Origen del Elemento X (Metal Tóxico)
FE < 10	De la roca madre
10 < FE < 500	Moderadamente enriquecimiento, e indica otra fuente de enriquecimiento adicional a la roca madre.
500 < FE	Indica un alto enriquecimiento y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénicos.

El plomo se encuentra dentro del intervalo (FE < 10) lo cual indica que proviene de la roca madre, pero sólo en las glorietas de Simón Bolívar, el Globo, Cuauhtémoc, Ángel, Diana Cazadora y Fuentes de petróleo. Mientras que las glorietas de Cuitláhuac, Palma, San Martín y Colón se encuentran dentro del intervalo (10- 500) por lo que estos sitios están moderadamente enriquecidos e

indican una fuente adicional a la roca madre, debido al alto flujo vehicular.

Conclusiones

Las concentraciones de metales tóxicos determinados en polvos recolectados a lo largo de la avenida Paseo de la Reforma varían significativamente de un sitio a otro, y esto puede depender de algunos factores físicos, químicos y ambientales, tales como la intensidad de tráfico, el origen y mantenimiento del material de recubrimiento de avenidas, los tipos de combustible y su combustión, el tipo y cantidad de flujo de autotransporte, así como su estado físico.

Los resultados obtenidos revelan que los polvos presentaron una concentración decreciente Fe>Pb>Cu>Zn>Cd en todos los puntos de muestreo. El hierro se encuentra en una concentración elevada en comparación con los demás metales, ya que es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza presentes en la corteza terrestre.

Los puntos de muestreo con mayor presencia de metales tóxico son la glorieta de San Martin y Cuauhtémoc y la de menor concentración es la glorieta del Ángel. Además, las glorietas con mayor flujo vehicular son Cuitláhuac, la Palma y Simón Bolívar y las de menor flujo Colón y el Globo.

El análisis de correlación de Spearman mostró que existe una correlación entre el hierro-cobre y zinc-plomo, estas correlaciones fueron relativamente altas, a mayor concentración de hierro mayor concentración de cobre y mayor concentración de zinc mayor concentración de plomo. Esto indica que las concentraciones de estos metales provienen de la misma fuente de origen (aerosoles, mala combustión, desgaste de especies químicas, etc.).

La correlación entre metales totales y flujo vehicular, mostró que a mayor flujo vehicular mayor concentración de zinc. Aunque este metal no presentó concentraciones elevadas, es el que muestra asociación al flujo vehicular, por lo que es posible inferir que estas concentraciones son producto de desgaste de especies metálicas, aceites de motor, anticongelantes, etc.

En cuanto al factor de enriquecimiento (FE) se muestra al plomo y al cadmio como contaminantes moderadamente enriquecidos debido a una fuente adicional a la de la roca madre y muestra que existe una grave contaminación de origen antropogénico.

Referencias

ATSDR. Toxicological profile for lead US Dept. of health and Human Services, Atlanta, EUA, 1993.

Barco E. (2012). Evaluación de la movilidad de metales tóxicos en polvos recolectados en avenidas de alto aforo vehicular en el eje 5 de la Ciudad de México. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Flores R.J. (1992). Les metaux toxiques dans les eaux pluviales en milieu urbain: Caracteristiques Physico-chimiques. Tesis Doctoral, Universite Paris XII-Val de Marne, Francia.

Flores J., Vaca M., López R., González A., Barceló M. (1998). Metales Tóxicos en Polvos de Estacionamiento Cerrados. *Internacional Contaminación Ambiental*, 14 (2), 93-100.

Han L.I, Zhuang G.U., Cheng S., Wang & Liu J. (2008). Characteristics of resuspended road dust and its impact on the atmospheric environment in Beijing. *Atmos. Environ*. 41: 7485-7499.

Lawson D.R. y Winchester J.W.A. (1979). Estandar Crustal Aerosol as a Reference for Elemental Enrichment Factors. *Atmospheric Environment*. 10: 925-930.

Nasser M.A, Inas A.S. (2012). Heavy Metal Contamination in Roadside Dust Along Major Roads and Correlation With Urbanization Activities in Cairo, Egypt, *Journal of American Science*, 8(6), 379-389.

Revitt DM, Hamilton, RS & Warren, RS. (1990). The transport of heavy metals within a small urban catchment. The Science of the Total Environment, (93), 359-373.

Santos C. (2016). Evaluación de la movilidad de metales tóxicos en polvos recolectados en avenidas de alto aforo vehicular de la Ciudad de México. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, México.

Saparks D. L. (1995a). Environmental Soil Chemistry, Department of plant and soil sciences University of Delaware. Academic Press, 24-25.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Problemática a la salud y riesgo ambiental por el uso de plaguicidas organofosforados por plantación de hortalizas en Vega de Metztitlán, Hidalgo

Contreras Contreras Ricardo*, González Hernández Cristhian Armando

Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura-Unidad Zacatenco. Sección de Estudios de Posgrado e Investigación. Av. Miguel Bernard s/n. Edificio de Posgrado e Investigación, Zacatenco Ciudad de México, 07738, México.

*Autor para correspondencia: rcontreras@ipn.mx

Recibido:

04/junio/2016

Aceptado:

20/agosto/2016

Palabras clave

Plaguicidas organofosforados, Riesgo ambiental, Salud

Keywords

Organophosphate Pesticides, Environmental Risk, Health

Resumen

El estudio se realizó en el municipio Metztitlán, Hidalgo, México; la actividad agrícola se sustenta en el uso de plaguicidas, que han tenido impacto negativo en el ambiente y la salud de los trabajadores que los manipulan. Se investigaron las causas y efectos de la aplicación de plaguicidas en los cultivos. Se señalan alternativas y reglamentación para la aplicación de los plaguicidas y el manejo de los envases y residuos de estos productos. Se realizaron dos encuestas: en la comunidad de la Laguna y San Cristóbal y en Metztitlán, consistió riesgo a la salud e impacto al ambiente de los plaguicidas. Los cultivos son de riego y temporal. Se utiliza el agua de río para lavar envases, formulación de mezclas y riego de cultivos. No hay control en el desecho de envases de plaguicidas. Han requerido hospitalización los agricultores-aplicadores intoxicados. El objetivo de la evolución de los riegos al ambiente y los peligros a la salud por la aplicación de plaguicidas se cumplió. Los resultados de las entrevistas, venta, aplicación y manejo de plaguicidas, así como la evaluación a los problemas a la salud se realizaron favorablemente.

Abstract

The study was conducted in the municipality Metztitlán, Hidalgo, Mexico; agricultural activity is based on the use of pesticides, which have had negative impact on the environment and health of the workers handling them. The causes and effects of the application of pesticides on crops were investigated. Alternatives and regulations for pesticide application and management of packaging and waste of these products are indicated. Two surveys were conducted: in the community of Laguna and San Cristobal and Metztitlán, consisted health risk and impact to the environment of pesticides. Crops are irrigated and temporary. River water is used for washing containers, formulation of mixtures and crop irrigation. There is no control on the disposal of pesticide containers. They have required hospitalization farmers-applicators intoxicated. The aim of the evolution of the risks to the environment and health hazards for pesticide application fulfilled. The results of the interviews, sales, application and handling of pesticides, as well as evaluating the health problems were performed favorably.

Introducción

En los últimos 20 años se incrementó el uso de plaguicidas en los países en desarrollo (Madeley 2002), a nivel agrícola y en campañas de salud pública (González et al. 2001), incremento que se acompaña por uso inadecuado y falta de investigaciones sobre sus efectos. La población económicamente activa del sector agrario, tiene mayor exposición, dado que utiliza el 85% de estos productos (Altamirano et al. 2004)

Su aplicación indiscriminada y sin control puede ocasionar daños al ambiente; por ejemplo, el deterioro de la flora y la fauna silvestre, la contaminación de suelo, de mantos freáticos y aguas continentales y costeras. Así como la generación de plagas resistentes (Klaassen, 1999).

El uso y manejo incorrecto de los plaguicidas es peligroso para el hombre, lo cual se puede manifestar por intoxicaciones de grado diverso y por efectos nocivos que pueden presentarse a mediano o largo plazo, tales como carcinogénesis, teratogénesis, esterilidad, mutagenesis, la inhibición de las colinesterasas y otros (Klaassen, 1999).

El uso de plaguicidas en agricultura debe ser reducido o prohibido, a causa del riesgo de la retención de estos compuestos a las cosechas, suelos y la salud humana, como de su posterior incorporación a la cadena de alimentos. Los investigadores en agricultura argumentan que el uso continuo de grandes cantidades de plaguicidas es esencial para alcanzar rendimientos máximos en la producción.

En Metztitlán, predomina la agricultura de temporal (38%) y riego (62.0%). Los productos obtenidos del campo son para su auto consumo. Encontramos un problema de igual relevancia, como lo es, la disposición final de los plaguicidas residuales, envases, la aplicación de los mismos con falta de equipo necesarios para su buena aplicación y límites de días de aplicación. Existe clara evidencia de que en la zona de estudio se desconoce una buena capacitación para el uso agroquímicos.

Los cultivos típicos en el municipio, son el frijol, maíz, nuez, tomate rojo, tomate verde, calabacita, chícharo, chile verde, ejote, cebolla, entre otros. Los diferentes envases de agroquímicos encontrados en el sitio son: insecticidas, acaricidas y aditivos. Este trabajo se realizó, para detectar el daño al ambiente y a la salud por el uso y aplicación de plaguicidas.

Objetivo General

Evaluar los riesgos al ambiente y los problemas a la salud por la aplicación de plaguicidas organofosforados en campo de cultivo de hortalizas, en Vega de Metztitlán, Hidalgo.

Metodologia

Revisión bibliográfica y documental

La recopilación bibliográfica fue permanente durante todo el estudio.

Se puso especial atención en los estudios realizados acerca de la contaminación por plaguicidas en el ambiente y la salud en Hidalgo y alguna otra problemática análoga o semejante.

Se obtuvo información de los plaguicidas, recomendaciones, riesgos y peligros, efectos a la salud y al ambiente, límite máximo de residuo (LMR), ingesta diaria admisible (IDA) y los usos autorizados para el tipo de cultivo, medidas preventivas de uso, manejo y almacenamiento, riesgos a la salud y riesgos ambientales; entre otros.

Ubicación de la zona de estudio

La Vega de Metztitlán es un ambiente asociado a este río donde la superficie agrícola es de 5,000 ha de gran fertilidad, dando a esta zona importancia para la región. Las barrancas adyacentes a dicha vega se encuentran revestidas de vegetación variada, en la que predominan especies crasicaules y espinosas (Sánchez-Mejorada, 1953).

El estudio se llevó a cabo en el municipio de la Vega de Metztitlán, Hidalgo, en un campo de cultivo llamado “Rancho Cocotzingo” a 20° 37´ de latitud Norte y a 98° 50´ de longitud Oeste a una altura de 1264 msnm. Cuyo dueño nos brindó su apoyo dando la libertad de ir a cualquier zona de área de cultivo o de su terreno y ver las actividades del campo como aplicación de plaguicidas, siembra y cosecha. Se realizaron 3 visitas de campo, uno en temporada de estiaje y dos temporadas de lluvias.

Evaluación de prácticas agrícolas con el uso de plaguicidas organofosforados en Vega de Metztitlán

Se realizó a través de entrevistas, en el sembradío del “Rancho Cocotzingo” y en los sembradíos aledaños a la zona de estudio, las zonas se dividieron en dos partes principalmente: la primera abarcó San Cristóbal y la segunda de San Cristóbal hasta el municipio de

Metztitlán. Las entrevistas se realizaron durante el segundo semestre del 2014 y el primer semestre del 2015. Se verificó si los químicos utilizados están permitidos para los plantíos, esto de acuerdo a la legislación del CICOPLAFEST (1998) establecida para nuestro país.

Evaluación en la aplicación de plaguicidas y plaguicidas organofosforados y en los cultivos de hortalizas

Las encuestas se realizaron entrevistando a los agricultores, preguntando en las tiendas autorizadas y clandestinas del Valle del Metztitlán. Los principales cultivos fueron: frijol, frijol ejotero, maíz, ejote, calabaza, chile, chile serrano, chile jalapeño, tomate, papa y sorgo, para los cuales los plaguicidas más utilizados y vendidos en las tiendas de la Vega de Metztitlán son: thiodan (organoclorado), tamaron (organofosforado), dimetoato 40 (organofosforado), lannate (carbamato), vydate (carbamico), nuvacron (organofosforado), arribo (piretroide), entre otros.

Interpretación de las observaciones de la aplicación de los plaguicidas por parte de los trabajadores

En los campos se puede observar que hay contenedores vacíos que generan contaminación al ambiente y la falta de equipo de protección en su aplicación, que se considera como un factor de riesgo para la salud. Se observó que los tipos de cosechas, son cultivos de regadío.

Los trabajadores de las empresas que venden estos productos, e incluso los trabajadores de campo, indican en su discurso que no hay riesgos en la aplicación de este tipo de productos. Una gran cantidad de estos productos tienen una etiqueta que dice "producto ligeramente tóxico" y nos preguntamos, "¿Es o no es tóxico?" Y consideramos que obviamente es tóxico y que indica que se trata de una afirmación a su toxicidad.

El nivel de educación de la escuela que los trabajadores de campo tienen es muy bajo y de alguna manera tiene que ver con su escaso nivel de análisis crítico acerca de la toxicidad de estos productos, por lo que tiene que ver con su exposición a los riesgos, que no son sólo riesgos personales sino también para sus familias. En un nivel medio de estos productos pueden estar en el aire y quedar impregnado en su ropa, dejando los envases vacíos de este tipo de productos en el campo hay riesgo de contaminación en el agua y el suelo.

Análisis de los daños a la salud en los trabajadores por la aplicación de plaguicidas en el cultivo de hortalizas

Se realizó una serie de entrevistas puntuales a los trabajadores del rancho Cocotzingo y otra en los alrededores, a las personas encargadas de aplicar los plaguicidas.

Riesgos al ambiente por la aplicación plaguicidas organofosforados

Los plaguicidas organofosforados poseen baja persistencia en el ambiente, debido a que se descomponen fácilmente en medios salinos y bajo la acción de la luz y el calor, poseen una mediana volatilidad que aumenta con la temperatura.

Son compuestos de alta toxicidad la mayoría de éstos se encuentran incluidos en la categoría de extremadamente peligrosos de la clasificación de la OMS. Son liposolubles, lo cuales facilita el ingreso al organismo especialmente a través de la vía cutánea.

Los sistemas acuáticos terrestres y marinos son los más amenazados por el aporte de sustancias contaminantes como plaguicidas, fertilizantes, metales pesados, organismos patógenos y otros, a través del incremento de actividades antropogénicas en las áreas adyacentes que alteran las condiciones naturales de los ecosistemas, incluyendo al ser humano.

De los principales problemas que enfrenta la Vega de Metztitlán es la contaminación de cuerpos de agua por el uso inadecuado y excesivo de agroquímicos en cultivos agrícolas principalmente insecticidas y acaricidas organofosforados, carbamatos y piretroides; el manejo de los envases vacíos, así como las descargas de aguas residuales y el cambio de uso de suelo con fines agrícolas.

El agua de Río Venados es turbia, con abundantes sedimentos. Dada la alta productividad agrícola en la vega, el uso de agroquímicos como fertilizantes, insecticidas, herbicidas, acaricidas y fungicidas es intenso. Desde luego, una parte de estos productos van a dar al río, donde aparentemente se presentan procesos de sedimentación y de eutroficación, además de algunos efectos tóxicos que afectan al ecosistema acuático, representando riesgos a la flora y la fauna, pero sobre todo para las poblaciones que habitan en las márgenes del río (CONANP,2003).

Tan cerca se esté de la laguna, el cauce del río habrá recibido más sedimentos de las laderas, más fertilizantes y agroquímicos de las zonas agrícolas en la

vega y más descargas de drenajes de los poblados establecidos en las márgenes, con impactos en el contenido de sedimentos, patógenos, productos químicos orgánicos y nutrientes. En efecto, la turbidez del agua es notablemente mayor al acercarse a la laguna; asimismo, diversos nutrientes como el fósforo, los bicarbonatos y la conductividad eléctrica, aumentaron su concentración cerca de ella. Se considera que los mantos freáticos están más contaminados si se encuentran cerca de la Laguna de Metztitlán. Se piensa que estos factores pueden implicar contaminación y mortalidad de los peces, efecto que es mayor en la cercanía de la laguna (CONANP, 2003).

En el estudio al agua de riego se detectaron Al, Cd, As y Pb en el agua de riego, el Al se encuentra por arriba de los valores permitidos por la norma. En suelos agrícolas de la zona, se determinó la presencia de Pb, Cd, As, Al, Mg y Mn, éstos sin embargo no se encuentran fuera de las concentraciones permitidas (López-Herrera y Gordillo- Martínez, 2008). En este mismo estudio se realizó una evaluación para determinar la presencia de estos metales en frijol y chile, plantas que son de interés agrícola y que son cultivadas en la zona de estudio y se detectó la presencia de Al, Cd y Pb en raíz, tallo, hojas y fruto de esas especies.

Por otra parte, el manejo de los envases vacíos otra problemática y representa alto riesgo ambiental y de salud, se generan 7 mil toneladas anuales de residuos de los cuales la mayoría quedan dispersos en los campos, lo que generan contaminación en suelos sino en las aguas superficiales y subterráneas (Albert, 2005).

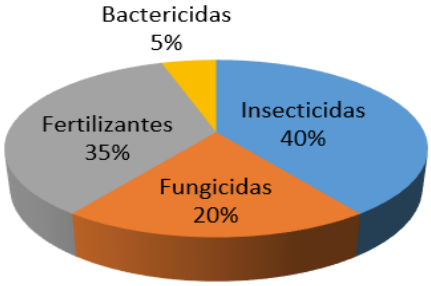
Resultados y discusión

El rancho Cocotzingo tiene una superficie para cultivo de 19 hectáreas. Los cultivos predominantes son: maíz, frijol, calabaza, ejote, tomate, chile. Es importante señalar que existe rotación de cultivos. El chile verde se planta todo el año Figura 1.

Figura 1. Plantío de Chile verde serrano.

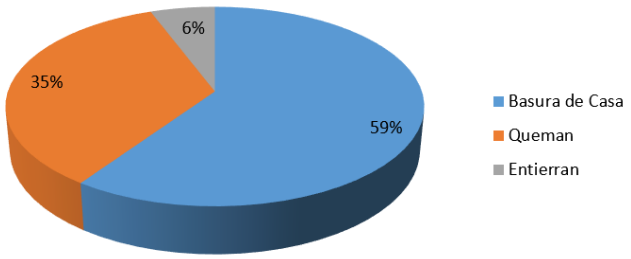
Los plaguicidas más usados en hortalizas son los del tipo insecticida que combate a la mosca blanca, pulgón, picudo. Además de fungicidas, bactericidas y fertilizantes. La frecuencia de aplicación varía de un producto a otro.

Las encuestas realizadas en 4 lugares de venta de agroquímicos son: 1. Amajatlan. 2. El Pedregal. 3. San Cristóbal. 4 Metztitlán. Entre los productos más vendidos, Gráfica 1.



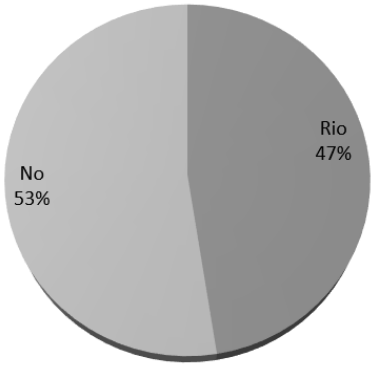
Gráfica 1. Porcentaje de Agroquímicos más vendidos en Metztitlán.

Los envases de plaguicidas son abandonados en el campo de cultivo, tirado en la basura de casa, quemado y enterrado Gráfica 2.



Gráfica 2. Basura de casa, queman, entierran**.**

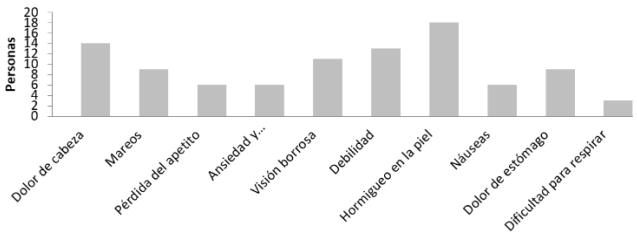
El lavado o enjuagado si bien es una práctica recomendada por la Secretaria de Salud (NOM-232-SSA1-2009) para reducir los residuos de los plaguicidas en los envases, esta no se realiza de manera generalizada. Gráfica 3.



Gráfica 3. Porcentaje del lugar de lavado de los envases de plaguicidas**.**

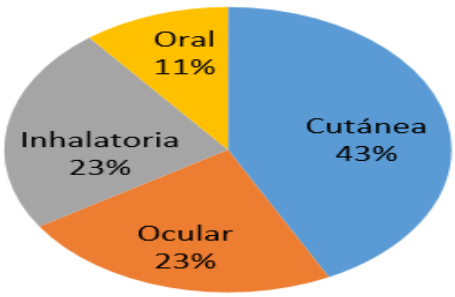
En algunos casos los envases son recolectados y llevados a los centros de acopio con el programa Maratón de envases de agroquímicos realizado el 17 de noviembre del 2015 en la presidencia municipal.

Se aplicó cuestionario de evaluación clínica al personal ocupacionalmente expuesto a 20 personas (Amajatlan; 4 personas. San Cristóbal; 6 personas. Metztitlán; 10 personas). Las vías de exposición presentes a lo largo de las encuestas Gráfica 4.



Gráfica 4. Síntomas registrados a las personas entrevistadas.

Los síntomas registrados en las entrevistas Grafica.



Gráfica 5. Porcentaje de las vías de exposición por el manejo de plaguicidas.

Al finalizar solo queda la discusión de los resultados, a partir de la cual se derivan las conclusiones y recomendaciones de esta tesis, al problema de salud de los trabajadores y los riesgos ambientales que se producen por el uso excesivo de agroquímicos, para aminorar la problemática ambiental y de salud de la Vega de Metztitlán.

El análisis de los plaguicidas era prioritario en la zona de Metztitlán, donde la mayoría de la población practica la agricultura, ya que todos los compuestos utilizados en los cultivos, ubicados a todo lo largo del río de los Venados están siendo transportados y depositados en dicho sistema lacustre, esto da pie para futuros análisis en el rio de los Venados y la laguna de Metztitlán.

Finalmente, se espera que los resultados obtenidos beneficien a los pobladores de y al gobierno del Valle de Metztitlán, para poder prevenir los problemas de salud de los trabajadores que están en contacto con plaguicidas y los riesgos al ambiente que pudieran provocar estos compuestos.

Conclusiones

La falta de seguimiento de la norma oficial mexicana NOM-003-STPS-1999, como la capacitación adecuada al personal y las obligaciones del dueño; hace enfatizar los problemas ambientales y de salud en los trabajadores encargados de la aplicación y preparación de los plaguicidas. La falta de equipo de protección en los trabajadores encargados del manejo de plaguicidas, propicia una serie de síntomas que, en la mayoría, son por vía cutánea, siendo los principales síntomas; dolor de cabeza, hormigueo en la piel, debilidad y visión borrosa. Todo es propiciado por el escaso conocimiento sobre los riesgos que vienen en la aplicación del plaguicida, la necesidad de trabajo y el escaso nivel de educación de los trabajadores.

La falta de información por parte del municipio y de los lugares de venta sobre el manejo y disposición final de los envases de plaguicidas, hace evidente el destino final de ellos. Los cuales en su mayoría son lanzados a la basura del hogar sin ningún control, quemado y enterrado. Los pocos envases que llegan a tener una disposición final correcta con el triple lavado se realiza en el río, sin supervisión de autoridades o noción por parte de los trabajadores del riesgo al ambiente que ocasiona.

Se identificaron los plaguicidas de mayor uso son: el tomaron, timetoato, nuvacron, trace y diper que pertenecen a la familia de los organofosforados; también se identificó uso de fertilizantes y fungicidas, lo

que nos lleva a enfatizar que no solo se limitan a la adición de un solo producto al medio ambiente, generando con ello más problemas en la salud y los ecosistemas.

Referencias

Albert L. (2005). Panorama de los plaguicidas en México. 7º Congreso de actualización en Toxicología Clínica. *Rev. Toxicología en línea*. pp 1-17.

Altamirano J.E. (2004). Modelo epidemiológico para el diagnóstico de intoxicación aguda por plaguicidas. *Rev. Toxicol.* 21, 98-102.

CICOPLAFEST. (1998). Catálogo Oficial de Plaguicidas.

CONANP. (2003). Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas. Programa de Manejo del Parque Nacional, Huatulco, México.

Secretaria de Salud, Cofepris. Catálogo de plaguicidas. (2010). Catálogo de los plaguicidas registrados en México, las características generales de los mismos, así como la aplicación para las que se dio autorización. [Consulta: septiembre 2014]. Disponible en: http://www.cofepris.gob.mx/AZ/Paginas/Plaguicidas%20y%20Fertilizantes/CatalogoPlaguicidas.aspx

INEGI. Censo Agropecuario (2007-2012). Panorama agropecuario en Hidalgo, México, D.F. pág.: 15- 32. Disponible:www.inegi.org.mx/prod_serv/contenidos/espanol/bvinegi/productos/censos/agropecuario/2007/panora_agrop/hgo/panoagrohgo.pdf

De la Iglesia Huerta, A. (1987). Prevención sanitaria de los trabajadores expuestos a Plaguicidas. Ponencia a la Mesa redonda "Programa de Prevención en la utilización de Plaguicidas" XI Congreso Nacional de Medicina, Higiene y Seguridad del Trabajo. Libro de Actas, tomo 2, Ed. INSHT; Madrid, pp. 89-102

Hernández G.M.M., Jiménez G.F.R., Jiménez A., Arceo G.F. (2007). Caracterización de las intoxicaciones agudas por plaguicidas: perfil ocupacional y conductas de uso de agroquímicos en una zona agrícola del Estado de México, México. *Rev. Int. Contam. Ambient,* 23 (4) 159-167.

AMIPFAC Asociación Mexicana de la Industria de Plaguicidas y Fertilizantes A. C. (1985) Curso de orientación para el buen uso y manejo de plaguicidas. México.

EPA. (2009). Plaguicidas. Página web. [Consulta: septiembre de 2014]. Disponible: http://www.epa.gov/pesticides

Stela, B.L. (2012). *Plaguicidas y Efectos sobre la Salud Humana: Un Estado del Arte.* Disponible en: http://www.serpajpy.org.py/wpcontent/uploads/2014/03/Plaguicidas-y-efectos-sobre-la-salud-humana1.pdf

Klaassen C.D., Watkins J.B. (1999). III Cassarett and DULL. Manual de Toxicología. Ed Mc Graw Hill. México.

Sánchez M. (1953). Programa de Manejo. Reserva de la Biosfera. Barranca de Metztitlan. Comisión Nacional de Áreas Naturales Protegidas.

Madeley J. (2002). Paraquat el controvertido herbicida de Syngenta. Informe para Berne Declaration. Foro Emaús.

OMS Organización Mundial de la Salud. (1992). Consecuencias sanitarias del empleo de plaguicidas en la agricultura. Ginebra, Suiza 128 pp.

Sánchez M.J.M. (1985). Los plaguicidas. Adsorción y evolución en el suelo: temas monográficos Volumen 14. Centro de Edafología y Biología Aplicada de Salamanca Obtenido:http://digital.csic.es/bitstream/10261/12919/1/plaguicidas.pdf

NOM-044-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana, envase y embalaje. Requisitos para contener plaguicidas.

NOM-045-SSA1-1993. Norma Oficial Mexicana, plaguicidas, productos para uso agrícola, forestal, pecuario, de jardinería, urbano e industrial. Etiquetado.

NOM-052-SEMARNAT-2005. Norma Oficial Mexicana, que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.

NOM-003-STPS-1999.Norma Oficial Mexicana, que establece Actividades agrícolas-Uso de insumos fitosanitarios o plaguicidas e insumos de nutrición vegetal o fertilizantes-Condiciones de seguridad e higiene.

NOM-232-SSA1-2009. Norma Oficial Mexicana. Plaguicidas: que establece los requisitos del envase, embalaje y etiquetado de productos grado técnico y para uso agrícola, forestal, pecuario, jardinería, urbano, industrial y doméstico.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química Verde

Universidad Autónoma Metropolitana
QA108

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Producción verde de un poliéster alifático

Villaseca Alonso Eddy Abraham[1], Contreras Contreras Ricardo[1],
Domínguez Reyes Ma. del Carmen[2]*

[1]Instituto Politécnico Nacional., Av. Ticomán No. 600, Col. Nueva Industrial Vallejo, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738, México.
[2]TESCo, Departamento de Ingeniería Química. Av. 16 de septiembre No. 54, Col. Cabecera municipal, Coacalco de Berriozábal, Estado de México, C.P. 55700, México.

*Autor para correspondencia: villaseca89@gmail.com

Recibido:

21/abril/2016

Aceptado:

29/agosto/2016

Palabras clave

Química verde, poliéster, esterificación

Keywords

Green Chemistry, polyester, esterification

RESUMEN

En este trabajo de investigación se realizó la preparación, caracterización y evaluación del poliéster 2-metil-2,4-pentano-etanodioico. La discusión se centra en variables de síntesis como el tiempo, temperatura y composición. Se utilizó un ácido dicarboxílico y un glicol para llevar a cabo una reacción de esterificación y obtener el poliéster. Los tiempos de reacción por calentamiento convencional son elevados, aproximadamente 2 horas. Por ende, se procedió a optimizar la reacción empleando las microondas como energía alternativa, utilizando los principios de la Química Verde que tiene como fundamento minimizar el impacto ambiental de ciertas reacciones empleando formas de energía más eficiente que el calentamiento convencional o reduciendo el uso de reactivos peligrosos buscando diversos sustitutos. Lo anterior permitió que la reacción en estudio se llevará a cabo en un tiempo de 13 minutos, en este proceso se utiliza vacío a 0.3 kgf/cm^2 para evitar el uso de un medio desecante, la identificación del poliéster se realizó mediante Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y de Espectroscopia Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Los resultados obtenidos permitieron conocer la influencia de las propiedades del polímero y la relación que existe entre la relación molar y el peso molecular del polímero.

ABSTRACT

In this research the preparation, characterization and evaluation of polyester 2-methyl-2,4-pentane-ethanedioic was performed. The discussion focuses on synthesis variables such as time, temperature and composition. a dicarboxylic acid and a glycol was used to carry out an esterification reaction and obtain the polyester. Reaction times by conventional heating are high, approximately 2 hours. Therefore, we proceeded to optimize the reaction using microwaves as alternative energy, using the principles of Green Chemistry whose foundation minimize the environmental impact of certain reactions using forms of energy more efficient than conventional heating or reducing the use of reagents dangerous looking various substitutes. This allowed the reaction study will take place in a time of 13 minutes in this process is used empty to 0.3 kgf/cm^2 to avoid the use of a drying medium identification polyester was performed by Magnetic Resonance Spectroscopy (MRI) and Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR). The results obtained allowed to determine the influence of the properties of the polymer and the relationship between the molar ratio and the molecular weight of the polymer.

Introducción

Desde la antigüedad los polímeros han sido de gran utilidad para el desarrollo de innumerables productos, sin embargo, las condiciones en las cuales se producen son inseguras y muchas veces implican un enorme consumo de energía y múltiples etapas de separación debido a la gran cantidad de subproductos que son generados.

En el caso específico de los poliésteres existe un uso desmedido de reactivos para su producción puesto que se alimenta un exceso de alguno de los reactivos para garantizar que esta se lleve a cabo, tal como se muestra en la literatura "los más importantes esteres lineales se sintetizan a partir de un proceso basado en ácido, en el cual se trata un exceso del diol con respecto al ácido de 15:1 en una proporción molar" (Arrazola, 2008), a una temperatura de 250°C aproximadamente y 4 atmosferas de presión. En base a lo anterior, se hace uso de la química verde y de sus principios para reducir gasto de reactivos, y sobre todo de energía en el proceso.

Existe una gran cantidad de sucesos desde el siglo XIX que han marcado una etapa significativa en el consumo y producción masiva de muchos productos y como consecuencia la emisión de cientos de toneladas de productos altamente devastadores al medio ambiente en agua, suelo y aire, entonces es en el año de 1994 cuando Paul Anastas y John C. Warner profesores de la Universidad de Oxford promueven el diseño de productos y procesos químicos para reducir o eliminar el uso de generación de sustancias peligrosas.

Un enfoque muy efectivo para la prevención de la contaminación porque mediante ésta, se aplican soluciones innovadoras a niveles industriales y académicos. Siempre considerando que la mejor forma de solucionar los problemas originados por los contaminantes es no generarlos. De este enfoque es que nacen doce principios de la química verde y de los cuales se retoman algunos para este proyecto de investigación (Villaseca, 2015).

1. Prevención: Es preferible evitar la producción de un residuo que tratar de limpiarlo una vez que se haya formado.

2. Uso de metodologías que generen productos con toxicidad reducida: Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberán diseñarse para utilizar y generar sustancias que tengan poca o ninguna toxicidad, tanto para el hombre como para el medio ambiente.

3. Generar productos eficaces, pero no tóxicos: Los productos químicos deberán ser diseñados de manera que mantengan la eficacia a la vez que reduzcan su toxicidad.

4. Disminuir el consumo energético: Los requerimientos energéticos serán catalogados por su impacto medioambiental y económico, reduciéndose todo lo posible. Se intentará llevar a cabo los métodos de síntesis a temperatura y presiones bajas.

Objetivo general

Sintetizar el poliéster 2-metil-2,4-pentano-etanodioico mediante el uso de catalizadores solidos ácidos aplicando los principios de la química verde.

Objetivos especificos

- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores variando la masa de los mismos.
- Caracterizar el polímero mediante técnicas como: espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.
- Comparar las condiciones y variables de las síntesis del poliéster por calentamiento con microondas y el convencional.

Metodología

Selección de catalizadores

En esta etapa la reacción puede llevarse a cabo en medio ácido o básico, pero en literatura (Arrazola Domínguez, 2012) se reporta que la reacción es favorecida en medio ácido por las características de los reactivos, puesto que en medio básico la reacción se desplaza hacia el equilibrio y tiende a la reversibilidad dando productos no deseados, como agua (Gross, 2002).

Con base en lo anterior, se decidió utilizar catalizadores ácidos como: tricloruro de aluminio, ácido p-toluensulfónico, ambelyst-15, que se usaron en reacciones similares a la que se realiza en esta investigación, además dichos catalizadores son seleccionados por su acidez, conversión, estructura y selectividad (Richardson, 2005).

Formación del polímero

La figura 1 describe el proceso de síntesis del polímero, para ellos se utilizó un reactor de 100 mL marca Pyrex, adaptado a una columna con 2 vigreux de 17 cm de longitud, lo anterior acoplado a un refrigerante de pared en el cual se hizo pasar agua a temperatura ambiente y

para posteriormente descenderla a 3 °C con ayuda de un baño de hielo y finalmente un dispositivo para hacer un vacío de 0.3 kgf/cm^2 que permitió extraer la mayor cantidad de agua que se generaba en la reacción.

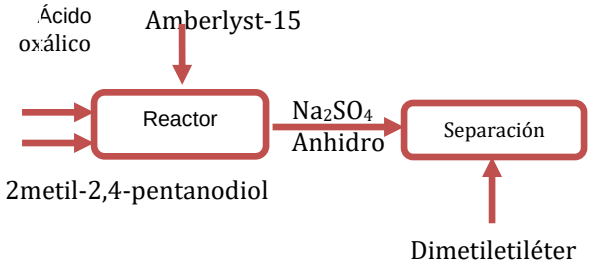


Figura 1. Diagrama del proceso de sintesis (Villaseca, 2011).

La figura 2 muestra el sistema de reacción que fue usado para la síntesis de este polímero mediante un calentamiento convencional.

Figura 2. Montaje de reacción en calentamiento convencional.

Síntesis en microondas.

En esta etapa de la reacción se realiza la parte de condensación del polímero como se muestra a continuación en la figura 3.

La potencia del horno se fue aumentando gradualmente en un 10% en cada prueba.

Cada polímero sintetizado se analizó por espectroscopia de infrarrojo y por resonancia magnética nuclear.

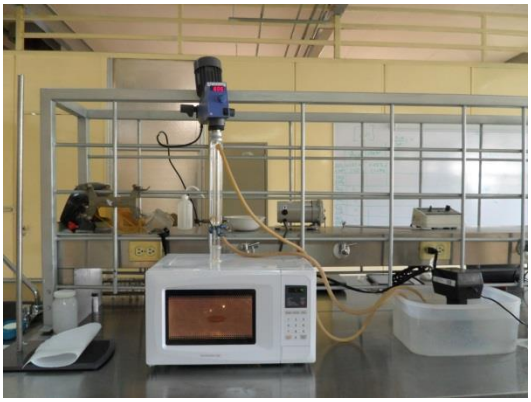


Figura 3. Síntesis y condensacion del polímero mediante microondas (Villaseca, 2011).

Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Se determinaron los espectros de FTIR de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Nicolet Nexus 470 mediante la técnica de pastilla.

Se mezclaron 50 mg de monómero con 99 mg de KBr (Aldrich, grado, espectroscópico), se molieron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino, el dado que contiene el polvo, es colocado en una prensa hidráulica marca Perkin Elmer y se le aplicó una presión de 2 Ton/cm^2, teniendo la pastilla hecha, se colocó en una estufa durante 15 min para eliminar el agua, pasado ese tiempo, la pastilla se colocó en la porta muestras y se insertó en el espectrofotómetro para realizar el análisis y obtener su espectro a 64 barridos.

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (NRM)

Se determinaron los espectros 1H-NRM de cada una de la síntesis en un espectrofotómetro Varian Oxford 300 MHz mediante la técnica de protón. Para realizar las mediciones se realizaron los siguientes pasos:

En un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro y 7 pulgadas de largo (Sigma-Aldrich, 0.05TMS) se coloca 0.8 mL de cloroformo deuterado y una gota de monómero hasta dilución. El tubo es sellado con un tapón y se inicia a mezclar perfectamente ambas sustancias, se ajusta la altura del tubo, posteriormente el tubo ya calibrado es insertado el espectrofotómetro y se procede a seleccionar el siguiente menú en el equipo:

a) Protón.

b) Se procede a capturar los datos de la muestra.

c) Se seleccionan 32 barridos, ángulo de 45° y 20 rpm.

Resultados y discución

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en los diversos experimentos realizados con calentamiento convencional y se puede observar que a medida

Tabla 1. Experimentos para la formación del polímero con calentamiento convencional.

Prueba	Ácido oxálico (g)	2-metil-2,4-pentanodiol (ml)	Catalizador Amberlyst-15 (g)	Tiempo de reacción (h)
1	0.36	5.4	0.10	1.56
2	0.55	3.9	0.06	1.25
3	0.56	4.0	0.04	2.2
4	0.55	3.9	0.07	1.5

En la tabla 2. Se muestran los ensayos realizados para la síntesis del polímero usando microondas como medio de reacción, en los cuales se puede observar que existe una considerable disminución del tiempo de reacción con respecto a la tabla 1.

Espectroscopia de Infrarrojo.

La figura 4 muestra los espectros correspondientes de las síntesis con ácido oxálico como auto catalizador (espectro a) y ácido p-toluensulfónico como catalizador (espectro b) que dieron pauta a la iniciación de este estudio para la formación del éster.

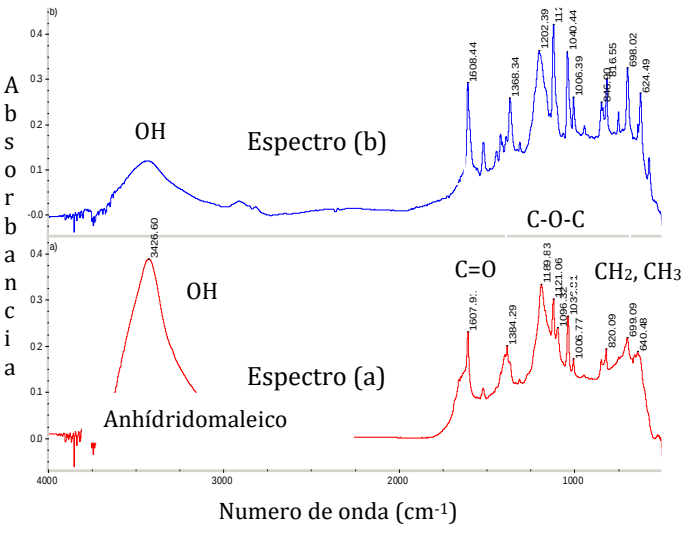


Figura 4. Espectro de la síntesis del polímero usando ácido oxálico como auto catalizador y ácido p-toluensulfónico.

En la figura 4 espectro (a), se observa una señal a 3300cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace O-H del alcohol y el agua asociada, a 1650 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de estiramiento al carbonilo del diácido, a 1300 cm^{-1} la señal correspondiente a la vibración de balanceo del carboxilo, y en un intervalo de 1000 a 800 cm^{-1} las señales correspondientes a la vibración de balanceo de los hidrógenos alifáticos.

En los espectros de la figura 4 comparten señales, pero existen regiones donde aparecen señales particulares en espectro (a) con respecto al espectro (b); la señal a 1189 cm^{-1} correspondiente a un éster, también se observa a 1036cm^{-1} la señal correspondiente al ácido carboxílico en exceso y una señal a 1121 cm^{-1} correspondiente a la señal de un alcohol, las cuales son anchas debido a la presencia de alcohol y al crecimiento del polímero.

Tabla 2. Secuencia de experimentaciones con microondas.

Prueba	Ácido oxálico (g)	2-metil-2,4-pentanodiol (mL)	Anhídrido maleíco (g)	Tiempo de reacción (min)
1	0.58	0.37	0.05	13
2	0.55	0.39	0.06	5.5
3	0.45	0.50	0.05	6.5

Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear

La figura 5 muestra los espectros de las sustancias puras obtenidos por la técnica de protón (1H), los cuales dieron pauta para hacer el análisis de los espectros obtenidos en las síntesis realizadas por el método convencional y el método por microondas y de ese modo evaluar el comportamiento del polímero durante la reacción.

El espectro mostrado en la figura 6 corresponde al experimento realizado con tricloruro de aluminio como catalizador. La señal ubicada a δ=1.37 ppm corresponde a los protones α-H de un éster. Debido a la alta acidez del ácido de Lewis usado, provoca que la reacción no se lleve a cabo debido a que el glicol se calcina a los pocos minutos de haber iniciado la reacción.

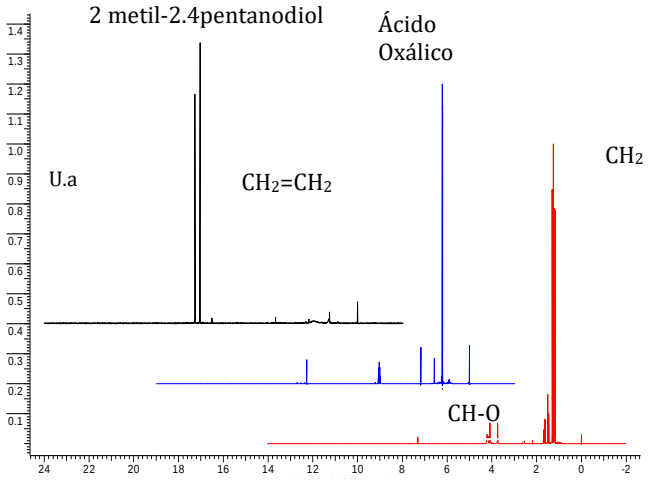


Figura 5. Espectros de los reactivos puros usados en la síntesis del polímero.

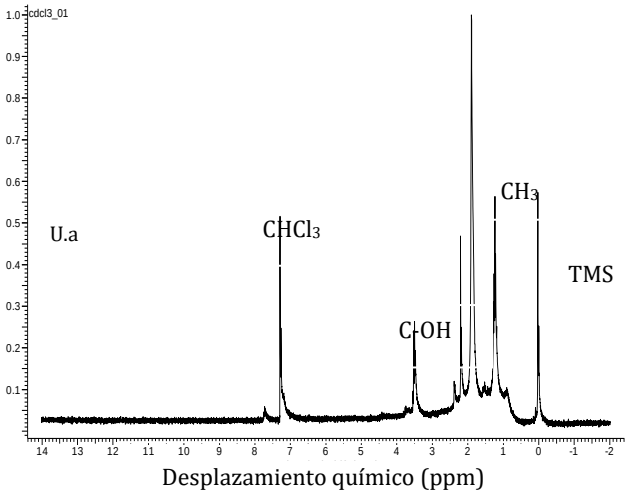


Figura 6. Espectro del polímero sintetizado usando tricloruro de aluminio.

La figura 7 corresponde al experimento realizado con ácido p- toluensulfónico como catalizador, la señal ubicada a δ= 2.3 ppm corresponde a los protones de un éster(Peña,2010). También se observa la señal es de baja intensidad, con base en lo anterior es que se decide probar otro catalizador menos ácido como lo es el caso de amberlyst-15.

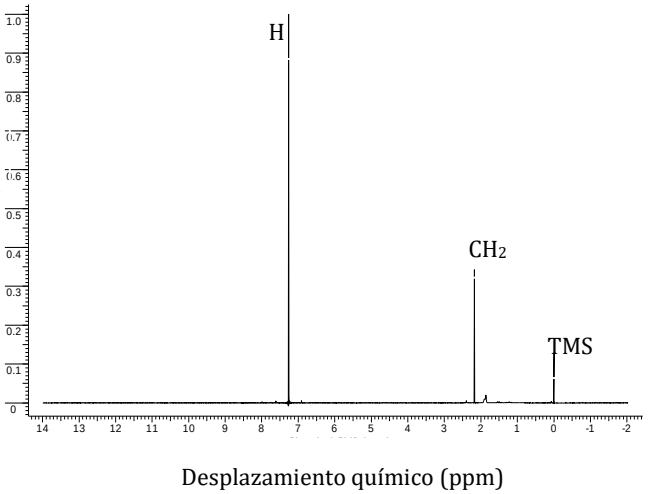


Figura 7. Espectro del polímero sintetizado usando ácido p-toluensulfónico.

La figura 8 corresponde al experimento realizado con amberlyst-15 como catalizador. La señal intensa ubicada a δ= 1.37 ppm corresponde a los protones α de un éster. También se observa que hay un ensanchamiento de las señales producto del crecimiento del peso molecular del polímero, debido a que la posición y el ancho de la banda del éster son directamente proporcionales a la conversión de los reactivos.

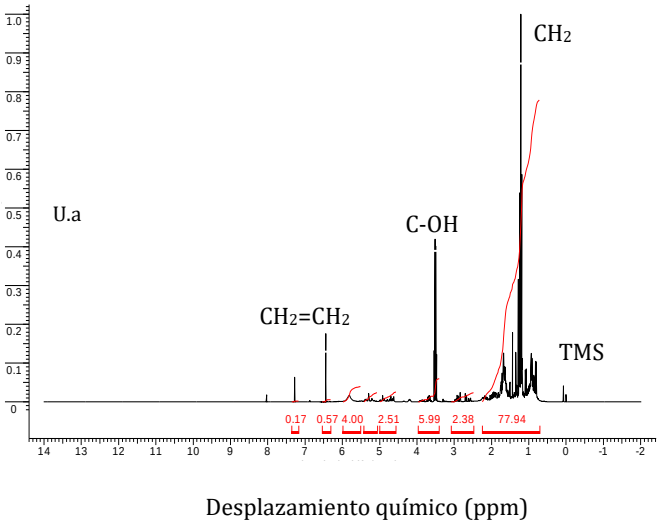


Figura 8. Espectro del polímero sintetizado usando amberlyst-15

La intensidad de las señales es aguda pero no ancha debido a que el crecimiento del polímero usando ácido p-toluensulfónico como catalizador no es superior con el peso molecular obtenido, en comparación con

espectros obtenidos sintetizados con diferente catalizador como amberlyst-15.

Realizadas las síntesis se procedió a la caracterización en la técnica de resonancia magnética nuclear en donde se determinaron parámetros esenciales como son:

- La relación molar (alcohol/ácido) de los reactivos
- El peso molecular del éster

A continuación, se presenta la secuencia para el cálculo de los pesos moleculares de uno de los experimentos (Nair LS, 2007).

Cálculo de la integral por protón

$$I = \frac{0.57 + 4 + 2.51}{5} = 1.41$$

Cálculo de las unidades monoméricas repetidas.

$$n = \frac{(77.94 + 2.38 + 5.94) \ / \ 4}{1.41} = 15.23$$

Cálculo del peso molecular promedio

$$Mn = (118 + 98) + (15.23)(118) = 2013.14 \ Da$$

Debido a que los tiempos de reacción son bastante elevados por calentamiento convencional se decidió hacer las síntesis con ayuda de una energía verde como lo es el uso del microondas como medio de calentamiento, lo que tiene como consecuencias dos puntos muy importantes en este estudio:

• La disminución del tiempo de reacción de forma muy considerable.
• El aumento del peso molecular del éster.

La tabla 3 muestra los resultados obtenidos con base en las unidades monoméricas.

Tabla 3. Resultados obtenidos de las unidades monoméricas de cada experimento

Experimento	Unidades de monoméricas	Peso molecular (Da)
1	8.99	1277.13
2	12.18	1653.24
3	20.33	2614.94
4	29.75	3895.11
5	31.17	3726.5

En ambos casos, tanto para la síntesis de microondas como para la de calentamiento convencional se evaluaron los parámetros anteriormente descritos como se muestra en las figuras 9 y 10.

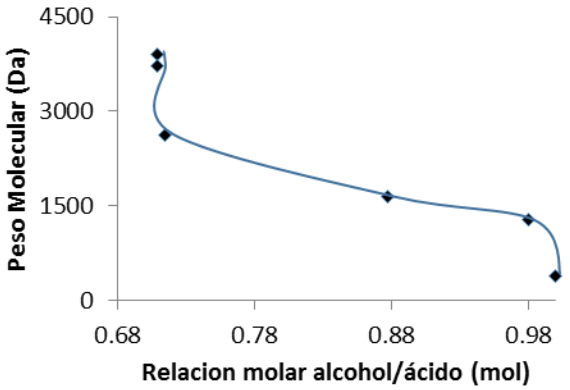


Figura 9. Comportamiento del peso molecular con respecto a la relación molar por el método convencional.

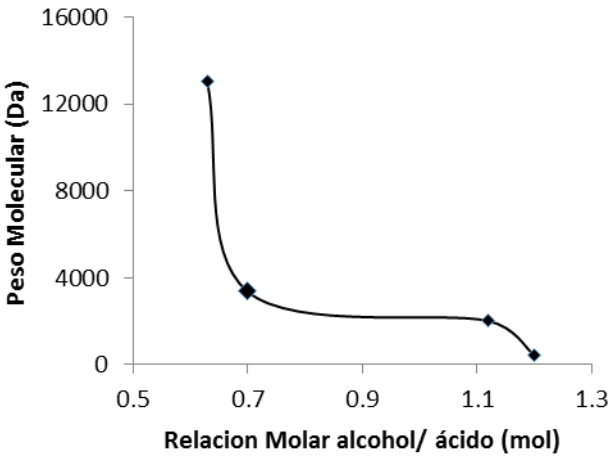


Figura 10. Comportamiento del peso molecular con respecto a la relación molar por el método de microondas.

Se observa, que al aumentar la relación molar del alcohol con respecto al ácido, el peso molecular disminuye pero en dicha técnica es súbito el punto de inflexión solo con variar en pequeñas cantidades dichas relaciones.

Conclusiones

Se logró las síntesis de un poliéster a partir de los monómeros de ácido oxálico- 2-metil-2,4-pentanodiol y ácido oxálico-2metil-2,4pentanodiol-anhídrido maleíco en un medio libre de disolventes.

La reacción vía microondas favorece la polimerización debido a las interacciones moleculares producidas por las ondas de microondas en comparación con la reacción vía calentamiento convencional.

El peso molecular se ve favorecido con amberlyst-15 como catalizador tanto por vía calentamiento convencional como por microondas.

Se determinó el Peso Molecular de los poliésteres sintetizados mediante el análisis de los grupos terminales, determinado por RMN de hidrógeno.

El peso molecular de polímero decrece inversamente en función de la relación molar.

Es necesaria la eliminación de agua para favorecer la polimerización.

Se logra reducir la relacion molar 1:15 de ácido con respecto al glicol reportada en la bibliografia a tan solo 1:7, lo que trae consigo un ahorro tanto economico como energetico.

Recomendaciones

Explorar la síntesis con ácidos carboxílicos de cadenas carbonadas más grandes y catalizadores menos ácidos para elevar el peso molecular.

Si se desea introducir un solvente adicional para romper el azeótropo de la mezcla alcohol-agua podría usarse solventes como benceno o tolueno con puntos de ebullición más altos que el de la mezcla antes mencionada en el sistema de reacción para favorecer la eliminación de agua.

Aumentar el vacío para eliminar por completo el agua y evitar así el uso de un medio deshidratante.

Agradecimientos

Al laboratorio de Catálisis y Materiales de la sección de estudio de posgrado de la ESIQIE donde inicialmente fueron realizadas las pruebas necesarias de este trabajo e por invaluables consejos en la realización del mismo. A sí como al laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear.

Referencias

Arrazola D., Del Monte F., Martínez V. E., Hernández G. S., (2008). Química y Propiedades de los Polímeros, 1ª, Instituto Politécnico Nacional.

Gross R. and Kalra B. (2002). Biodegradable polymers for environment. Science 297: 803-807.

Richardson J.T. (2005). Principios de desarrollo de catalizadores, Academia Kluwer, 1ª Ed., Nueva York, pp.104-107.

Peña M.B. (2010). Sintesis verde del eter dietilico. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Villaseca A. E. (2011). Síntesis verde y caracterización de un poliéster alifático. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Villaseca A. E., (2015). Diseño de un procedimiento para la eliminación de contaminantes inorgánicos altamente riesgosos en procesos industriales. Tesis de Maestria, Instituto Politécnico Nacional, México.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de nanopartículas de plata usando como agente reductor extracto de epazote: Efecto antimicrobial en el fruto del annono

Meléndez Balbuena Lidia*, Torres Mentado Dulce María, Soto López Ismael, López Olivares Guadalupe, Castro Lino Alejandra

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Química Inorgánica. Edificio 105 Av. San Claudio y 18 Sur Col. Sn Manuel, Puebla, Pue. C.P. 7200. México.

*Autor para correspondencia: lmbalbuena@hotmail.com

Recibido:

31/mayo/2016

Aceptado:

05/agosto/2016

Palabras clave

Nanopartículas, plata, fruto

Keywords

Nanoparticles, silver, fruits

RESUMEN

La preservación de frutas y hortalizas desde su cosecha hasta su comercialización es importante tanto sanitariamente, como comercialmente. Se reportan los resultados de un ensayo de exposición del fruto annona durante 25 días a temperatura ambiente mediante dos alternativas: a) la annona con envoltura impregnada con nanoparticulas de plata obtenidas a partir de nitrato de plata y extracto de epazote y b) la annona sin ninguna protección. Se evaluó mediante seguimiento diario. Al finalizar la experiencia, las muestras fueron abiertas para evaluar visualmente el avance del deterioro desde la cáscara hacia el corazón de la fruta. Los mejores resultados se obtuvieron con el tratamiento de la envoltura con las nanoparticulas. La annona sin envoltura con nanopartículas, como era de esperar, mostró el mayor grado de deterioro. Se probó su actividad antimicrobiana de las nanopartículas con el fruto de nombre annona, que se cultivan, específicamente en el municipio de Chietla, Puebla.

ABSTRACT

The preservation of fruits and vegetables from harvest to commercialization is important both sanitary, and commercially. the results of a test exposure result Annona reported for 25 days at room temperature by two alternatives: a) the Annona enveloped with silver nanoparticles obtained from silver nitrate and extract wormseed b) the Annona unprotected. It was assessed by daily monitoring. After the experience, the samples were opened to visually evaluate the progress of deterioration from the skin to the heart of the fruit. The best results were obtained with the treatment of the wrapper with the nanoparticles. The annona nonenveloped with nanoparticles, as expected, showed the highest degree of impairment. antimicrobial activity of the nanoparticles was tested with the fruit of Annona name, grown, specifically in the municipality of Chietla, Puebla.

Introdución

Uno de los mayores logros de la nanotecnología ha sido la producción de nanomateriales metálicos como es el caso de nanopartículas de plata, que han sido sintetizadas utilizando diversos métodos químicos, que han sido ampliamente utilizados, involucrando el uso de agentes reductores de origen sintético (Rodolfo, 2012). Una propiedad importante de las nanopartículas de plata es su capacidad antimicrobiana. Esta propiedad está relacionada con la cantidad de plata disponible en un sustrato o soporte y con su velocidad de liberación al medio circundante. La plata en su estado metálico (Ag^0) es inerte, pero reacciona con la humedad, ionizándose. La plata ionizada (Ag^+) es altamente reactiva, ya que puede unirse a proteínas de los tejidos biológicos, puede también provocar cambios estructurales en la membrana celular y en la pared celular de las bacterias, generando la distorsión celular y la muerte. La plata también se une al ADN y ARN bacteriano desnaturalizándolo e inhibiendo la replicación bacteriana (Irwin et al., 2010; Shirley y Sreedhar, 2010). Una de las aplicaciones que cada vez cobra importancia es en desarrollo de empaques antimicrobianos debido al potencial para proveer calidad y seguridad alimentaria, evitando el crecimiento de microorganismos en la superficie de los alimentos y por lo tanto mantener la calidad de los productos alimenticios por mucho más tiempo (Duncan, 2011).

Debido al amplio campo de aplicación de las nanopartículas de plata existe un creciente interés en desarrollar procesos de síntesis amigables con el ambiente que eviten el uso de productos químicos tóxicos, siendo los extractos vegetales acuosos una opción promisoria dado que contienen entre sus componentes agentes reductores y estabilizadores aptos para la síntesis de las nanopartícula. Por todo lo anterior en éste trabajo se describe la síntesis eco-amigable de nanopartículas de plata a partir de una solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) preparado en concentraciones de 10^{-3} M, utilizando como agente reductor de la plata un extracto natural obtenido a partir de las hojas del epazote (*Chenopodium ambrosioides*). Al mismo tiempo se presentan los resultados obtenidos a la fecha de las pruebas como bactericida utilizando el fruto del annono, que se cultiva en el sureste del país, específicamente en el municipio de Chietla, Puebla, y presenta como problemática la enfermedad de la antracnosis originada por el hongo Colletotrichum sp (Indira et al., 2009).). La antracnosis causa una pudrición negra en los frutos y ataca en todas las etapas de su desarrollo, principalmente en los tejidos tiernos. Los frutos se momifican y caen.

Metodología

Extracto vegetal

Se usaron las hojas de la planta epazote, rico en ascaridol. La extracción del solvente natural se hizo de la siguiente manera: Selección y lavado de las hojas, reducción de tamaño utilizando un mortero, se procedió con la extracción de los mismos mediante una metodología tradicional denominada infusión que consiste en una simple extracción sólido líquido. Se tomaron 20 g del material vegetal molido y se pusieron en contacto con 200mL de agua destilada a 80 °C durante 3 minutos, luego se procedió con el filtrado con papel de poro fino. Por último, se preservó cada uno de los extractos en frascos de color caramelo en heladera hasta su uso.

Síntesis de las nanopartículas

Los extractos obtenidos se utilizaron para sintetizar las nanopartículas partiendo de una solución acuosa 10^{-3} M de $AgNO_3$. La síntesis se realizó mezclando 20 mL del extracto y 180 mL de la solución de AgNO3 en un recipiente con agitación constante. Se trabajó a temperatura ambiente (26 ^oC) y a temperatura regulada en 60 ^oC. Se reguló el pH a un valor de 8 empleando solución de NH_4OH y los productos obtenidos fueron conservados en heladera hasta su utilización.

Caracterización de las nanopartículas

Las Nps fueron caracterizadas mediante espectrofotometría UV-Vis, técnica que ha probado ser muy útil para el análisis rápido de las soluciones coloidales de las Nps. Se basa en que la reducción de los iones metálicos produce soluciones que en el caso de la plata tienen un color amarillento con una banda intensa entre 400-450 nm atribuida a la excitación colectiva de los electrones en la superficie de las partículas (absorción plasmónica superficial) (Cruz et al., 2012). Por tal motivo, se realizaron los espectros entre 350-600 nm de cada uno de los productos obtenidos, para determinar la estabilidad de los mismos se repitieron a lo largo del tiempo.

Prueba como bactericida

Los ensayos se realizaron con anonas adquiridas de una huerta de Chietla Puebla. De esta manera se generaron 2 condiciones de ensayo: Condición 1: frutos expuestos al medio ambiente sin ninguna protección sin ningún tipo de tratamiento (blanco de ensayo). Condición 2: frutos envueltos en un lienzo de papel tratado con nanoparticulas de plata aplicadas mediante espray.

Resultados y discusión

El color amarillo de la solución obtenida de la reacción de la solución de nitrato de plata con el extracto de epazote es característico de la presencia de nanoparticulas de plata (Figura 1).

Figura 1. Solución de nanopartículas de plata obtenidas utilizando extracto de epazote.

Los espectros UV-Vis realizados con las soluciones obtenidas del extracto de epazote, se observa una banda entre 400-450 nm, confirmándose la obtención de la misma. En la Figura 2 se muestra el espectro de las Nps obtenidas como puede observarse en el espectro la banda es ancha, con un máximo de absorción a 437 nm. El ancho de las bandas indica una amplia distribución de tamaño de partículas.

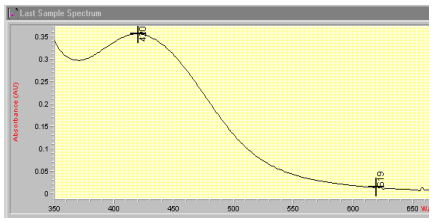


Figura 2. Espectro Uv-Vis de las nanpartículas de plata.

La eficacia de la técnica de preservación del fruto annona se evalúa visualmente (aspecto exterior) y se registra fotográficamente a lo largo del período de ensayo. Cuando se da por terminada la experiencia, todas las muestras son abiertas por la mitad y se evalúa visualmente el avance del deterioro desde la cáscara hacia el corazón de la fruta. El ensayo se lleva a cabo durante 25 días, lapso muy superior a cualquier período lógico de exposición de este tipo de frutas en un comercio, ya que se busca extremar el stress ambiental para evaluar el comportamiento en condiciones lo más desfavorables posibles.

En la figura 3, se muestra la fotografía del fruto annona el primer día del tratamiento.

a) Fruto sin tratamiento.

b) Fruto envuelto en papel impregnado con las nanopartículas.

Figura 3. Fruto annona el primer día de observación.

Después de los 25 días, se observó que el fruto sin tratamiento un deterioro del fruto, se observan las manchas negras debida a la presencia del hongo Colletotrichum, responsable de la enfermedad antracnosis, así como un deterioro de la pulpa. Ver figura 4.

Figura 4. Fotografía del fruto annona sin tratamiento después de 25 días.

La figura 5 muestra el fruto envuelto con papel impregnado con las nanopartículas obtenidas utilizando el extracto de epazote como agente reductor, así como la pulpa del fruto.

Es evidente que la adición de nanopartículas de plata a la envoltura de papel provocó una disminución importante en el deterioro de la fruta, evitando el crecimiento del hongo.

Figura 5. Apariencia de la annona protegida con papel impregnado con nanoparticulas de plata despues de 25 días.

Conclusiones

Utilizando extractos acuosos de cladodios epazote como agente reductor de los de iones plata fue posible fabricar nanopartículas de plata. Mediante espectroscopia UV visible fue posible detectar la presencia del plasmon con absorción alrededor de 420 nm, característico de las nanopartículas de plata. Mostraron propiedades antimicrobianas, capaces de inhibir el hongo Colletotrichum sp, responsable de la enfermedad de la antracnosis que causa una pudrición negra en los frutos y ataca en todas las etapas de su desarrollo, principalmente en los tejidos tiernos. Los frutos se momifican y caen. Los mejores resultados, tanto en aspecto visual exterior como en preservación interior (porcentaje de pulpa si deterioro, de color claro) se obtienen con el tratamiento de la fruta envuelta en el papel impregnado de nanopartículas. El blanco de ensayo, como era de esperar muestra el mayor grado de deterioro observándose la presencia de manchas obscuras en la piel del fruto. Es importante mencionar que hay mucho aun que hacer en este trabajo, siendo estos avances un primer intento y especial mente usando nanoparticulas de plata sintetizadas a partir de extractos vegetales.

Sugerencia. Realizar estudios de citotoxidad en células vegetales para comprender mejor las alteraciones y daños que provocan las nanopartículas de plata. Realizar estudios de Microscopía Electrónica de transmisión con la finalidad de caracterizar completamente las nanoparticulas obtenidas por esta técnica

Referencias

Cruz D.A., Rodríguez M., López J., Herrera V. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*: 3(2), 67-78.

Duncan T. (2011). "Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors" *Journal of colloid and Interface Science* 363:1-24.

Irwin N., He G. (2010). "Antimicrobial activity of spherical silver nanoparticles prepared using a biocompatible macromolecular capping agent: evidence for induction of a greatly prolonged bacterial lag phase". *Journal of Nanobiotechnology*, 8: 34.

Indira A., Franco Y., Johanna L., Dilcia C.P. y Yuleiska M. (2009). Evaluación de la antracnosis (*Colletotrichum* sp.) en guanábana (*Annona muricata* L.) tipo Gigante en el sector Moralito del estado Zulia, Venezuela. *Revista UDO A 148 grícola* 9 (1): 148-157.

Rodolfo Z. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano.,* 5: 1.

Shirley D., Sreedhar D. (2010). "Antimicrobial activity of silver nanoparticles synthesized fronovel Streptomyces species". *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*., 5. 2: 447 – 451.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis verde de nuevas iminas quirales halogenadas

Hernández Téllez María Guadalupe Silvia, Moreno Morales Gloria Elizabeth, Gutiérrez Argüelles Daniela, Anzaldo Olivares Bertín René, Portillo Moreno Óscar, Gutiérrez Pérez René

[1]Lab. Síntesis de Complejos. Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. C.P. 72570. México.

*Autor para correspondencia: guadalupe.hernandez@correo.buap.mx

Recibido:

03/junio/2016

Aceptado:

05/agosto/2016

Palabras clave

Química verde, quiral, iminas.

Keywords

Green Chemistry, chiral, imines.

RESUMEN

El objetivo de esta investigación es la síntesis de iminas quirales también conocidas como bases de Schiff, utilizando el método "Solvent-free" de la Química Verde, lo cual permite desarrollar procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente. Por otro lado, las iminas quirales muestran un comportamiento versátil de coordinación en la formación de complejos metálicos permitiendo la síntesis de un gran número de estructuras interesantes con aplicación potencial en las áreas de biología, catálisis, así como con propiedades térmicas, magnéticas y eléctricas. En este trabajo se reporta la síntesis de iminas quirales, a partir del 4-clorobenzaldehído y de aminas primarias aromáticas halogenadas, ópticamente activas: (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil) etilamina, (*S*)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina y (*S*)-(-)-1-(4) bromofenil)etilamina, en ausencia de disolvente. La estructura de las iminas se confirmó plenamente mediante estudios de difracción de rayos X.

ABSTRACT

This search is about the synthesis of imines known as Schiff bases by using a Green Chemistry´s method: the "Solvent-free" approach, which allows to develop processes that reduce or eliminate the generation of dangerous chemicals for human health and environment. On the other hand, chiral imines display a versatile behavior in the coordination for metallic complexes, enabling the preparation of a wide range of interesting structures with potential applications in the fields of biology, catalysis, as well as with thermal, magnetic and electric properties. In this work we report the synthesis of new chiral imines starting from 4-chlorobenzaldehyde and optically active halogenated aromatic amines: (*R*)-(+)-1-(4- fluorophenyl)ethylamine, (*S*)-(-)-1-(4-chlorophenyl) ethylamine along with (*S*)-(-)-1-(4-bromophenyl)ethylamine. The structure of the obtained imines was fully confirmed by X-ray diffraction studies.

Introducción

La filosofía de la Química Verde está enfocada en eliminar o por lo menos disminuir las fuentes de contaminación con la intención de que nuevos productos y procesos no pongan en peligro cualquier forma de vida. La Química juega un papel importante en la investigación y establecimiento de las condiciones necesarias para lograr un desarrollo sustentable, lograr nuevos enfoques para resolver problemas ocasionados al ambiente y evitar causar nuevos problemas. En los próximos años, los conceptos de Desarrollo Sustentable y de Química Verde continuarán tomando un lugar importante dentro de sectores como el industrial, gubernamental y social, para lograr de esta manera, decisiones favorables al ambiente. El simple hecho de considerar el impacto que implica una nueva sustancia que se obtiene por medio de la Química Verde, ya sea a nivel ambiental o humano; supone una diferencia clave con respecto a la química convencional. (Anastas y Kirchhoff, 2002).

Los medios que utiliza la Química Verde se centran en la disminución o la eliminación del uso de productos químicos tóxicos y el reciclaje de los desechos producidos por el avance tecnológico, de una manera creativa de tal forma que se consiga un mínimo impacto a los seres humanos y al medio ambiente, sin sacrificar el avance científico y tecnológico.

Uno de los principios de la Química Verde propone el uso de disolventes benignos, que no sean inflamables, tóxicos y no produzcan emisiones de compuestos orgánicos volátiles derivados de su uso como medio de reacción en la industria química y farmacéutica, con el fin de minimizar la producción de contaminantes y subproductos. (Folié et al., 2008).

Para darle una solución se plantea el desarrollo de una técnica de síntesis de compuestos conocida como "Solvent-free". Esta técnica reduce drásticamente la producción de desechos efluentes y la contaminación atmosférica; además de que esta metodología también posee otras ventajas como una mayor reactividad, una concentración máxima de reactivos y una mayor productividad por la menor cantidad de material en el mismo volumen del reactor. También se simplifican, o eventualmente se evitan, procesos de lavado y extracción. (Tanaka y Toda, 2000).

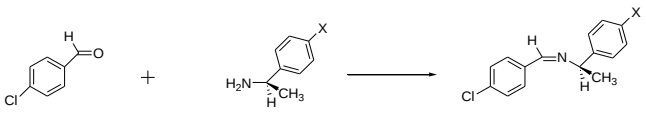
La mayoría de las reacciones orgánicas han sido estudiadas en solución una razón de esto es debido a la famosa filosofía de Aristóteles, "No Coopora nisi Fluida". La mayoría de las reacciones se llevan a cabo con disolvente a pesar de que no existe una razón especial. En algunos casos las reacciones orgánicas en estado sólido ocurren más eficientemente y selectivamente que en solución. (Toda, 1995).

Las bases de Schiff son compuestos biológicamente activos, incluyendo antibacteriales, fungicidas y antividad anticancerígena. (Vanco et al., 2008).

Metodología

Se reporta la síntesis de tres nuevas iminas quirales a partir del 4-clorobenzaldehído y de aminas primarias aromáticas halogenadas, ópticamente activas: (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil)etilamina,(*S*)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina y (*S*)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina en ausencia de disolvente utilizando una técnica de la Química Verde: "reacciones en medio seco" un medio libre de disolvente, a temperatura ambiente, lo cual dio como resultado un excelente rendimiento de las iminas (Figura 1). Las reacciones en medio seco en muchos casos ocurren más selectiva y eficientemente que las reacciones en solución, ya que, en éstas, las moléculas en un cristal, están arregladas de forma compacta y regular. Además, las reacciones en medio seco tienen muchas ventajas: reducida contaminación, bajo costo, simplicidad en procesos y manejo. (Tanaka, 2003).

Los espectros de IR fueron registrados en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectometer Universal ATR. Los espectros de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C se efectuaron en el equipo Bruker-500 (500 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS) (δ=00). Los espectros de masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102ª operado en el modo ion positivo a 70 eV, los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z). La rotación óptica se midió en un polarímetro Perkin-Elmer 241. Los puntos de fusión se determinaron en el aparato Electrothermal MEL-TEMP 3.0.



4-Clorobenzaldehido X= Flúor, cloro, bromo Iminas

Figura 1. Reacción general de la síntesis de las iminas halogenadas a partir del aldehído y las aminas primarias quirales halogenadas.

Resultados y discusión

La reacción del 4-clorobenzaldehido en presencia de las aminas quirales halogenadas en proporciones equimolares condujo a la formación de las nuevas iminas, las cuales se obtuvieron con excelentes redimientos utilizando el método Solvent-free.

Síntesis del compuesto (R)-(-)-[1-(4-flurofenil)-N-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina

La síntesis del compuesto (*R*)-(-)-[1-(4-fluorofenil)-*N*-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina se llevó a cabo haciendo reaccionar 4-clorobenzaldehído (213.9 mg, 1.52 mmoles) y la (*R*)-(+)-1-(4-fluorofenil) etilamina (211.8 mg, 1.52 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco, con un rendimiento del 99 % y un punto de fusión de entre 79-80 °C y un $[\alpha]_D^{25^\circ}$ = - 87.5 (c = 1, $CHCl_3$).

FT-IR υ_{max}: 1634 cm^{-1}(*C*=N), ^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 1.58 (d, 3H CHC*H*$_3$, C3), 4.54 (q, 1H, C*H*CH_3, C1), 7.07 (m, 2H; *H*-Ar;), 7.41 (m, 4H; *H*-Ar;), 7.73 (m, 2H; *H*-Ar;) 8.34 (s, 1H; *H*C=N, C2). ^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 25.02 (CH*C*H$_3$, C3), 69.07 (*C*HCH$_3$, C1), 115.14, 115.31, 128.06, 128.12, 128.86, 129.47, 134.73, 136.63, 140.68, 140.70, 160.83, 162.78, (*C*-Ar, C4, C5-9, C6-8, C7, C10, C11-15, C12-14, C13), 158.20 (H*C*=N, C2).

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 261 $M^{\bullet+}$ y confirma la fórmula molecular propuesta: $C_{15}H_{13}ClFN$. La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 2).

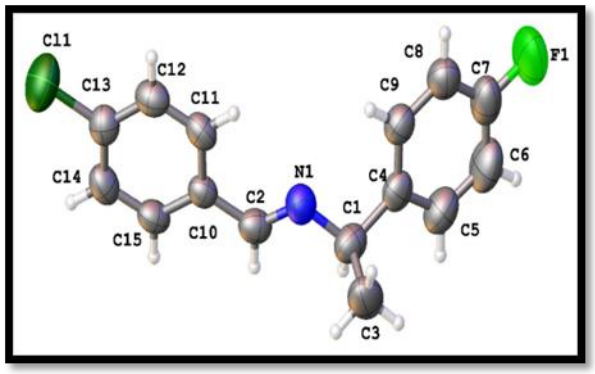


Figura 2. Estructura de rayos X de (*R*)-(-)-[1-(4-flurofenil)-*N*-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina.

Síntesis del compuesto (S)-(+)-[1-(4-clorofenil)-N-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina

La síntesis del compuesto (*S*)-(-)-[1-(4-clorofenil)-*N*-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina se llevó a cabo haciendo reaccionar 4-clorobenzaldehído (200.5 mg, 1.42 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(4-clorofenil)etilamina (222.0 mg, 1.42 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco con un rendimiento del 92 % y un punto de fusión 69-71 °C, y $[\alpha]_D^{25^\circ}$ = +96.4 (c = 1, $CHCl_3$).

FT-IR υ_{max}: 1634 cm^{-1}(*C*=N), ^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 1.57 (d, 3H CHC*H*$_3$,C3), 4.52 (q, 1H, C*H*CH_3, C2), 7.33 (m, 2H; *H*-Ar;), 7.39 (m, 4H; *H*-Ar;), 7.73 (m, 2H; *H*-Ar;) 8.34 (s, 1H; *H*C=N, C1). ^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 24.97 (CH*C*H$_3$, C3), 69.09 (*C*HCH$_3$, C2), 127.98, 128.58, 128.87, 129.48, 132.57, 134.67, 136.69, 143.50, (*C*-Ar, C4, C5-9, C6-8, C7, C10, C11-15, C12-14, C13), 158.39 (H*C*=N, C1).

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 277 $M^{\bullet+}$ y confirma la fórmula molecular propuesta: $C_{15}H_{13}Cl_2N$. La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 3).

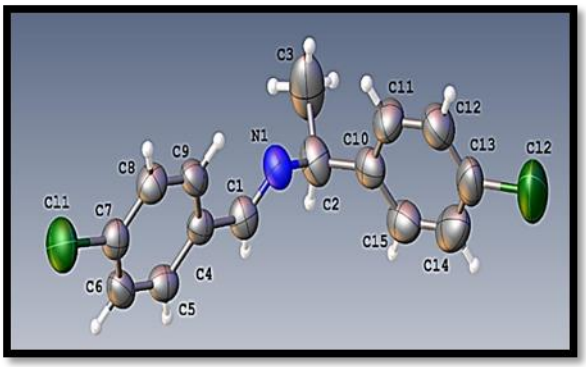


Figura 3. Estructura de rayos X de (*S*)-(+)-[1-(4-clorofenil)-*N*-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina.

Síntesis del compuesto (S)-(+)-[1-(4-bromofenil)-N-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina

La síntesis del compuesto (*S*)-(+)-[1-(4-bromofenil)-*N*-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina se llevó a cabo haciendo reaccionar 4-clorobenzaldehído (195.3 mg, 1.38 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(4-bromofenil)etilamina (278.0 mg, 1.38 mmoles) mediante la técnica en medio seco, obteniéndose un sólido blanco, con un rendimiento del 95 % y un punto de fusión de entre 86-88 °C y $[\alpha]_D^{25^\circ}$ = +68.7 (c = 1, $CHCl_3$).

FT-IR υ_{max}: 1633 cm^{-1}(*C*=N), ^{1}H RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 1.57 (d, 3H CHC*H*$_3$, C2), 4.51 (q, 1H, C*H*CH_3, C1), 7.32

(m, 2H; *H*-Ar;), 7.40 (m, 2H; *H*-Ar;), 7.48 (m, 2H; *H*-Ar;),7.73 (m, 2H; *H*-Ar;) 8.34 (s, 1H; *H*C=N, C1).^{13}C RMN ($CDCl_3$/TMS): δ = 24.94 (CH*C*H$_3$, C2), 69.14 (*C*H*C*H$_3$, C1), 120.68, 128.37, 128.88, 129.48, 131.53, 134.66, 136.70, 144.03, (*C*-Ar, C3, C4-8, C5-7, C6, C10, C11-15, C12-14, C13), 158.43 (H*C*=N, C9).

El espectro de masas nos permite observar el ion molecular del compuesto I.E. (*m/z*): 322 $M^{\bullet+}$ y confirma la fórmula molecular propuesta: $C_{15}H_{13}BrClN$.

La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 4).

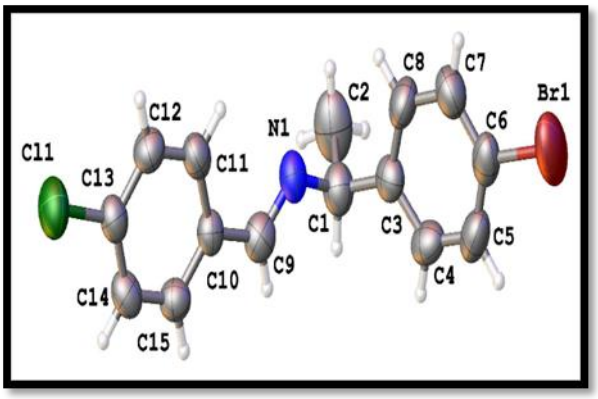


Figura 4. Estructura de rayos X de (*S*)-(+)-[1-(4-bromofenil)-*N*-1-(4-clorofenilmetiliden)]etilamina.

Conclusiones

Utilizando la Química Verde se han sintetizado las nuevas iminas quirales halogenadas obteniéndose excelentes rendimientos, mejorando la imagen de la Química tradicional, obteniendo productos amigables con el medio ambiente y la salud humana. Estos compuestos serán utilizados para sintetizar complejos metálicos, para posteriormente estudiar su comportamiento en estudios catalíticos y farmacológicos.

Los productos se caracterizaron utilizando técnicas espectroscópicas: IR, Resonancia Magnética Nuclear ^{1}H y ^{13}C y las estructuras de las iminas sintetizadas fueron confirmadas mediante difracción de rayos X.

Referencias

Anastas P., Kirchhoff M. (2002). Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry. Acc. Chem. Res., 35: 686-694.

Folié M., Gani R., Jiménez C., Constable D. (2008). Systematic Selection of Green Solvents for Organic Reacting Systems. Chin. J. Chem. Eng., 16: 376-383.

Tanaka K., Toda F. (2000). Solvent-free Organic Synthesis. *Chem. Rev*. 100: 1025–1074.

Tanaka K., (2003). Solvent-free Organic Synthesis. Wiley-VCH GmbH & Co KGaA, p. 294.

Toda F., (1995). Solid State Organic Chemistry: Efficient Reactions, Remarkable Yields, and Stereoselectivity. *Acc. Chem. Res.*, 28: 480-486.

Vanco J., Marek J., Travnicek Z., Racanska E., Muselik J., Svajlenova O. (2008). Synthesis, structural characterization, antiradical and antidiabetic activities of copper(II) and zinc(II) Schiff base complexes derived from salicylaldehyde and *β*-alanine. *J. Inorg. Biochem*., 102: 595-605.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis verde de una nueva imina quiral y su complejo con Pd(II)

Hernández Téllez María Guadalupe Silvia, Moreno Morales Gloria Elizabeth, Gutiérrez Argüelles Daniela, Anzaldo Olivares Bertín René, Portillo Moreno Óscar, Gutiérrez Pérez René

Lab. Síntesis de Complejos. Facultad de Ciencias Químicas. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Puebla, Pue. C.P. 72570. México

*Autor para correspondencia: guadalupe.hernandez@correo.buap.mx

Recibido:

03/junio/2016

Aceptado:

05/agosto/2016

Palabras clave

Química verde, complejos, iminas

Keywords

Green Chemistry, complexes, imines

RESUMEN

El objetivo de esta investigación fue sintetizar un nuevo complejo con Pd(II) a partir de la imina sintetizada con 2-piridilcarboxaldehído y la (*S*)-(-)-1-(1-naftil)-etilamina. La Química Verde consiste en el diseño, desarrollo e implementación de productos y procesos que reducen o eliminan el uso y generación de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente. Uno de los más grandes desafíos para los químicos en la actualidad es el desarrollo de métodos sintéticos no convencionales que sean menos contaminantes, diseñar transformaciones químicas limpias. El método empleado para la síntesis fue Solvent-free, los rendimientos fueron altos, se comprobó la composición del producto a través de métodos espectroscópicos y las estructuras fueron confirmadas mediante rayos X. Ha ido creciendo el interés para encontrar mejores rutas sintéticas en la obtención de ligantes para coordinarlos con centros metálicos como en este caso con Pd(II).

ABSTRACT

The aim of this search was the synthesis of a new Pd(II) complex from the imine previously synthesized derived from 2-pyridylcarboxaldehyde and (S)-(-)-1-(1-naphthyl) ethylamine. In this regard, Green Chemistry consists on the design, development and implementation of products and processes that reduce or eliminate the generation of dangerous chemicals for human health and environment. Nowadays, one of the biggest challenges in Chemistry is the development of non-pollutant non-conventional synthetic methods, with the aim to design clean chemical transformations. On the other hand, the interest to find better ways in the preparation of ligands and coordinate them with metallic centers, like in this cases Pd(II), has grown during the last years. The method used for this synthesis was the “Solvent-free” approach, the yields were high, the composition of the products was carried out by spectroscopic methods and the structures were fully confirmed by X-ray diffraction studies.

Introducción

Uno de los principios de la Química Verde propone el uso de disolventes benignos, que no sean inflamables, tóxicos y no produzcan emisiones de compuestos orgánicos volátiles derivados de su uso como medio de reacción en la industria química y farmacéutica, con el fin de minimizar la producción de contaminantes y subproductos. Para darle una solución se plantea el desarrollo de una técnica de síntesis de compuestos conocida como "Solvent-free". Esta técnica reduce drásticamente la producción de desechos efluentes y la contaminación atmosférica; además de que esta metodología también posee otras ventajas como una mayor reactividad, una concentración máxima de reactivos y una mayor productividad por la menor cantidad de material en el mismo volumen del reactor. También se simplifican, o eventualmente se evitan, procesos de lavado y extracción (Tanaka y Toda, 2000).

Los avances en la síntesis en donde se utiliza la técnica Solvent-free, en particular reacciones entre sales metálicas y ligantes orgánicos para obtener complejos de coordinación han resultado ser muy eficientes (Lazuen et al., 2007).

El gran interés de los complejos de Pd(II) principalmente se debe a su diversidad estructural y a las aplicaciones como catalizadores en la síntesis orgánica y fármacos antitumorales (Gutiérrez et al., 2015).

El empleo de complejos derivados de platino como fármacos, adquirió gran importancia desde que Rosenberg reportó la síntesis y actividad biológica del compuesto *cis*-diclorodiaminoplatino. Estos compuestos han sido casi universalmente empleados en varios tipos de cáncer pero, desafortunadamente, inducen efectos colaterales dañinos. Por otro lado, muchos pacientes no toleran el tratamiento con fármacos inorgánicos al nivel de las dosis requeridas para ser efectivos. De esta forma, desde la detección de la actividad antitumoral del Cisplatino, un amplio número de compuestos análogos con la fórmula general ML2X2 han sido sintetizados, (en donde M corresponde a Pt o Pd, L corresponde a un ligante orgánico y X corresponde a un halógeno) y se ha observado que esta actividad varía con el metal y los ligantes empleados. Debido a la gran importancia que estos complejos representan en el área de la medicina, uno de nuestros principales objetivos se ha enfocado a la síntesis de complejos de paladio empleando ligantes quirales del tipo imina (Rosenberg, et al., 1969).

Metodología

Se reporta la síntesis de una nueva imina quiral a partir 2-piridilcarboxaldehído (0.133 g., 1.24 mmoles) y la (*S*)-(-)-1-(1-naftil)-etilamina (0.213 g., 1.2 mmoles), y a partir de la imina se obtiene el complejo de Pd(II) en ausencia de disolvente utilizando una técnica de la Química Verde: "reacciones en medio seco" un medio libre de disolvente, lo cual dio como resultado un excelente rendimiento de la imina. Las reacciones en medio seco en muchos casos ocurren más selectiva y eficientemente que las reacciones en solución, ya que, en éstas, las moléculas en un cristal, están arregladas de forma compacta y regular. Además, las reacciones en medio seco tienen muchas ventajas: reducida contaminación, bajo costo, simplicidad en procesos y manejo.

Los espectros de IR fueron registrados en el equipo Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spectometer Universal ATR. Los espectros de RMN ^{1}H y RMN ^{13}C se efectuaron en el equipo Bruker-500 (500 MHz); los desplazamientos químicos se expresan en ppm hacia campos bajos tomando como referencia al tetrametilsilano (TMS) (δ=00). Los espectros de masas se realizaron mediante la técnica de impacto electrónico (IE), fueron registrados con un espectrómetro JEOL JMS-SX 102ª operado en el modo ion positivo a 70 eV, los datos están expresados en unidades masa/carga (m/z). La rotación óptica se midió en un polarímetro Perkin-Elmer 241.

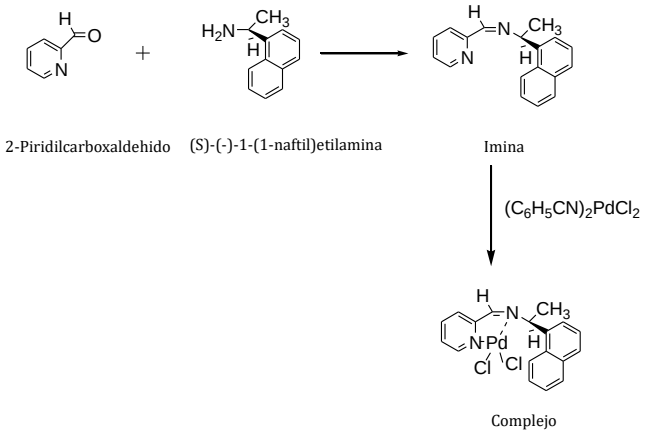


Figura 1. Reacción de la síntesis de la imina y del complejo.

Resultados y discusión

La imina obtenida fue un polvo blanco, el cual después de sucesivas recristalizaciones se logró obtener un cristal con las características adecuadas para ser enviado a difracción de rayos X. El complejo obtenido de Paladio(II) se trató de manera similar.
La imina se obtuvo con un rendimiento del 97% y un $[\alpha]_D^{25^\circ}$ =+149.5.
FT-IR ν_{max} (KBr): 1650 (C=N).

^{1}H NMR ($CDCl_3$/TMS) δ = 1.75, 1.77 (d, 3H; CHC*H*$_3$,), 5.44, 5.46, 5.47, 5.49 (q, 1H; C*H*CH$_3$), 7.24-7.31 (m, 1H; *H*-Ar), 7.44-7.55 (m, 3H; *H*-Ar), 7.70-7.87 (m, 4H; *H*-Ar), 8.13, 8.16 (d, 1H; *H*-Ar), 8.22, 8.25 (d, 1H; *H*-Ar), 8.61-8.63(m, 1H; *H*-Ar), 8.51 (s, 1 H; *H*C=N) ppm.

^{13}C NMR ($CDCl_3$/TMS) δ = 24.12 (C*C*H$_3$), 65.16 (*C*HCH$_3$), 121.43, 123.51, 124.0, 124.69, 125.36, 125.60, 125.89, 127.51, 128.9, 130.67, 133.98, 136.49, 140.36, 149.31, 154.82 (*C*-Ar), 160.68 (H*C*=N) ppm.

MS-EI: *m/z*= 260 confirma la fórmula molecular propuesta $C_{18}H_{16}N_2$. La estructura de este nuevo compuesto se confirmó por difracción de rayos X del monocristal (Figura 2).

Estos compuestos fueron aparentemente estables al aire en estado sólido y en solución no hubo evidencia de descomposición al estar expuestos durante varios días.

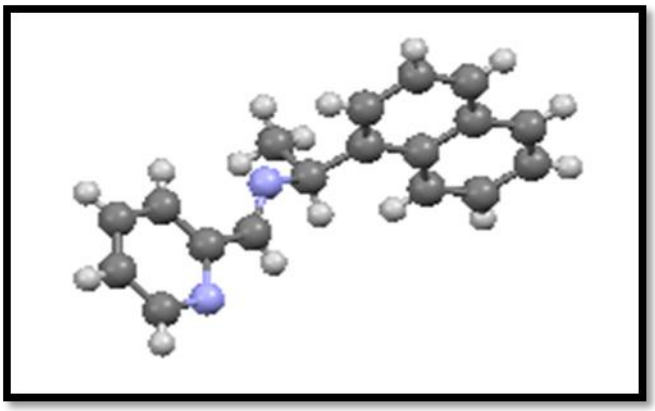


Figura 2. Estructura de rayos X de la imina.

El complejo de Pd(II), se obtuvo al hacer reaccionar la imina con $(C_6H_5CN)_2PdCl_2$, utilizando el método Solvent-free, dicho complejo presentó una estructura cristalina monoclínica.

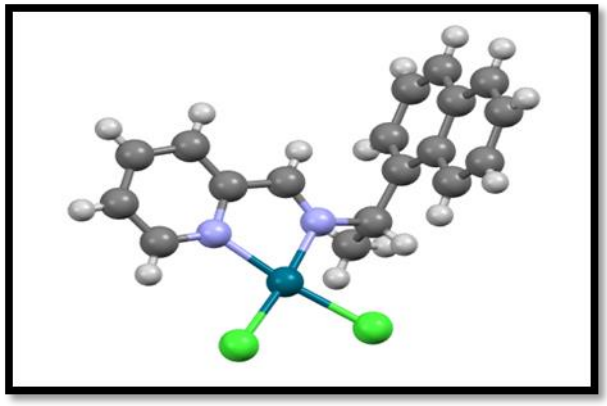


Figura 3. Estructura de rayos X del complejo Pd(II).

Conclusiones

Utilizando la Química Verde se sintetizaron la nueva imina quiral con excelentes rendimientos, mejorando la imagen de la Química tradicional, además utilizando está misma técnica Solvent-free se obtuvo el complejo de Pd(II), complejos de este tipo se han reportado en la literatura con actividad anticancerígena.

La estructura de los compuestos se estableció mediante análisis espectroscópicos y además las estructuras de la imina y del complejo se confirmaron plenamente por estudios de difracción de rayos X.

Referencias

Gutiérrez D., Bernès S., Hernández G., Portillo O., Moreno G. E., Sharma M., Sharma P., Gutiérrez R. (2015). New chiral a-ketoimine-Pd(II) complexes and their anticancer activity. Journal of Coordination Chemistry, 21: 3805-3813.

Lazuen G.A., Pichon A., James S.L., (2007). Solvent-free synthesis of metal complexes. Chem. Soc. Rev., 36: 846-855.

Rosenberg B., Van C.L., Trosko J.E., Mansour Virginia H. (1969) Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumour Agents. *Nature*, 222: 385-386.

Tanaka K., Toda F. (2000). Solvent-free Organic Synthesis. *Chem. Rev.,* 100: 1025-1074.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Toxicología Química

Universidad Autónoma Metropolitana
QA127

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Efecto tóxico de la acrilamida en ratas Wistar hembra

Gaona Uribe Jessica Guadalupe, Chirino Galindo Gladys

Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio del Metabolismo de la Diabetes Mellitus, Unidad de Morfología y Función. Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Av. de los Barrios No. 1 Los Reyes Iztacala. Tlalnepantla. C.P. 54090. Estado de México, Méxoco.

*Autor para correspondencia: gchirinog@hotmail.com

Recibido:

17/mayo/2016

Aceptado:

31/agosto/2016

Palabras clave

Acrilamida, histología, *Rattus norvegicus*

Keywords

Acrylamide, histology, *Rattus norvegicus*

RESUMEN

La acrilamida se produce mediante la reacción de Maillard, la cual aporta sabor, color y aroma a los alimentos. Con el objetivo de evaluar su toxicidad se utilizaron 20 ratas Wistar hembra de 250 a 300 g de peso, las cuales fueron asignadas al azar a tres grupos que recibieron dosis de 1.4, 1.7 y 2 mg/kg al día, vía oral; más un grupo control sin acrilamida, por 21 días. Los resultados muestran una disminución en el peso corporal en los últimos días del tratamiento en los grupos con dosis de 1.7 y 2 mg/kg, y una baja producción de ovocitos en todos los tratamientos. Se reporta glomerulonefritis en el riñón, signos de cirrosis congestiva o hiperemia pasiva en el hígado, y en tejido cerebral se encontró inicio de neuropatía periférica. En base a los daños encontrados, se concluye que la acrilamida tiene alta toxicidad en ratas.

ABSTRACT

Acrylamide is produced across the Maillard reaction, which adds flavor, color and fragrance to foods. In order to evaluate acrylamide toxicity, 20 female Wistar rats, weighing 250 to 300 g were used. Females were randomly distributed in three groups, that received doses of 1.4, 1.7 and 2 mg/kg per day, orally; and a control group without acrylamide, for 21 days. The results shown a decrease in body weight in the last days of the treatment in the 1.7 and 2 mg/kg dose groups, and a low production of ovocytes in all treatments. In the tissues, of the organisms under treatment, glomerulonephritis in kidney was observed; the liver shown signs of congestive cirrhosis and passive hyperemia, and in brain beginning of peripheral neuropathy was found. With basis in the damages found in the tissues evaluated, the main conclusion is that acrylamide has high toxicity in rats.

Introducción

La alimentación tradicional a lo largo del tiempo, siempre ha sido integral y natural. La vida moderna ha degenerado nuestra alimentación a tal punto que, no sólo la ha privado de muchos de sus principios nutricionales, sino que, además, le ha agregado agentes extraños que perjudican la salud.

Es por ello que la incidencia de enfermedades crónicas no deja de aumentar. Los alimentos procesados y la llamada "comida basura" contienen sustancias altamente peligrosas como las nitrosaminas, el amoniaco, las aflatoxinas y las acrilamidas (Clínica Centro Granada, 2011).

La acrilamida es una sustancia que no se encuentra en forma natural en los alimentos, se produce durante la fritura de productos ricos en almidón, durante una serie de reacciones químicas denominadas Reacción de Maillard, la cual aporta sabor, color y aroma a los alimentos, deseables para la aceptación por parte del consumidor (García-López y Alfaro-Macedo, 2007).

La Food and Drugs Administration (FDA) encontró acrilamidas en más de 750 alimentos entre ellos las patatas fritas y aperitivos; los estudios de monitoreo indican que la acrilamida forma parte del 27.7% de los alimentos en la compra promedio norteamericana.

Debido a los recientes descubrimientos de la acrilamida en los alimentos y el alto consumo de alimentos fritos en la población mexicana, se puede esperar la aparición de efectos dañinos en personas expuestas a esta dieta (Infanzón, 2005).

Dentro de los alimentos que contienen acrilamidas, está el pan de caja, pastas, arroz, salsas, carnes, galletas, cereales, cerveza, pizza y productos a base de papas, maíz y harina. Casi la mitad de los mexicanos (49.3%) asocia la comida chatarra con las papas y frituras; este tipo de comida es consumido con mayor frecuencia entre hombres jóvenes de entre 18 y 29 años (Amrein et al., 2003; Gomar y Lauzurica, 2007).

Las acrilamidas también se forman cuando alimentos de origen vegetal, que contienen una gran cantidad de carbohidratos y pocas proteínas, se cocinan a altas temperaturas, superiores por lo general a 120°C (Valenzuela y Ronco, 2007).

Tras su ingesta, la acrilamida es absorbida rápidamente por el aparato digestivo y distribuida en los fluidos corporales. En 1985 la OMS estableció un valor de ingesta diaria tolerable (IDT) de 12 µg/kg de peso corporal/día. La información disponible en la actualidad es insuficiente para hacer estimaciones sobre la ingesta total de acrilamida a través de la alimentación, algunos estudios indican que la ingesta podría ser hasta de 100 µg al día (Guibert 2011; Tareke et al., 2002).

En los seres humanos y en los animales, se sabe que la exposición a bajos niveles de acrilamida causa daño al sistema nervioso, también es considerada como un agente tóxico para las células somáticas y germinales, lo que le confiere propiedades mutagénicas y carcinogénicas. La neurotoxicidad es el riesgo más importante al ingerir acrilamida (Infanzón, 2005; Valenzuela y Ronco, 2007).

El uso de las ratas como modelos experimentales se debe, a que las ratas y ratones están entre los animales que responden más uniformemente a esos requerimientos, son de fácil manejo y poseen las características zootécnicas adecuadas (Osorio-Rosenkranz, 2006).

En 2005 un Comité Mixto de Expertos de la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO) y la Organización Mundial de la Salud (OMS), determinaron el NOAEL (Nivel sin efecto adverso observable) para la acrilamida en dosis de 2 mg/kg al día.

Benítez et al. (2004) encontraron que la acrilamida a dosis de 25 y 100 mg/kg de peso, produce severos cambios en los marcadores hepáticos enzimáticos en ratones adultos, que la acrilamida ejerce una acción tóxica sobre la estructura del parénquima hepático, y que la viabilidad se afecta dependiendo de la dosis.

Koyama et al. (2011) demostraron que había mayor rango de incidencia de acrilamida dependiendo de la edad (3 a 11 semanas), las ratas fueron tratadas durante un mes por vía oral, con dosis de 20, 40 y 80 ppm; los resultados no fueron significativos en tiroides y glándulas mamarias, sin embargo, a 80 ppm en hígado y testículo si se produjo daño, ya que se produjo un aumento de la actividad de GPT al doble, solo en ratas jóvenes de tres semanas.

Sánchez et al. (2009) determinaron el efecto de micro alga en un modelo de neuropatía axonal en ratas inducida por acrilamida, la cual fue administrada vía subcutánea con dosis de 70 µg/kg, y se produjo hipotonía muscular, flacidez en la cola y arrastre en extremidades; en la fase recuperativa se administró a un grupo, una dosis de 400 mg/kg de acrilamida + spirulina, y la proporción de animales afectados se redujo en su totalidad.

Besaratinia y Pfeifer (2013) evaluó la genotoxicidad de la acrilamida y su metabolito la glicidamida, en células epiteliales humanas y fibroblastos de ratón tratadas con diferentes dosis de ambos (50 nM, 500 nM, 5 µM, 500 µM, 5 mM, y 10 mM) respectivamente, durante 4 horas, y encontró que la glicidamida es responsable de mutagénesis ya que produce aductos de DNA.

Los resultados de diversos estudios *in vivo* e *in vitro* han demostrado que la exposición a acrilamida puede producir efectos cancerígenos y alteraciones en el sistema reproductivo, nervioso y genético, sin embargo, no se dispone de los suficientes estudios epidemiológicos y toxicológicos que permitan establecer una relación entre la presencia de acrilamida en los alimentos con el desarrollo de alguna enfermedad. Ya que se han reportado en múltiples estudios los efectos tóxicos que la acrilamida provoca en el sistema nervioso, en células germinales y somáticas, se espera que a diferentes concentraciones provoque alteraciones en la estructura histológica de diversos órganos de ratas hembra.

Metodología

Reactivos

Todos los reactivos empleados en este trabajo fueron de las marcas Sigma Chemical Co, Merck o J.T. Baker, y se obtuvieron por el Módulo de Metodología Científica de la FES Iztacala.

Material Biológico

Se obtuvieron 20 ratas hembra (Rattus norvegicus) con un rango de peso de 250 a 300 g en el bioterio de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, y se asignaron al azar en cuatro grupos de 5 individuos. Los organismos se mantuvieron a temperatura de 22-23 ^{o}C, con 50-60% de humedad ambiental relativa, ciclos luz: oscuridad de 12:12 iniciando a las 8:00 AM, con agua y alimentación (Harlan 2018s) ad libitum.

Tres grupos fueron sometidos a administración de acrilamida (Merck) de 1.4, 1.7 y 2 mg/kg por día, durante 3 semanas, por vía oral, ya que se ha reportado que a dosis de 2.0 mg/Kg se inducen tumores en distintos órganos de roedores (Guibert, 2011). El volumen que se les administró a los organismos fue de 100 µL; mientras que al control se le administró solamente agua (el vehículo donde se disolvió la acrilamida).

Procesamiento de Material Biológico

Al término de las tres semanas, se sacrificaron las ratas con sobredosis de pentobarbital sódico (100 mg/Kg de peso), se realizó una laparotomía y se extrajeron los ovarios, los riñones y el hígado. El cráneo se abrió y se extrajo el cerebro.

Los ovarios se colocaron en solución salina en frío para el conteo de ovocitos bajo el microscopio estereoscópico Leica MZ6.

El resto de los órganos se separaron por tratamiento y se fijaron con alcohol al 70% en baño frio. Se utilizó la técnica histológica convencional de deshidratación, aclaramiento, inclusión, imbibición, inclusión, corte y tinción H y E (Barrera et al., 2010).

Se observaron las muestras con un microscopio óptico Leica DM500, acoplado a una cámara fotográfica Leica ES3. Y se tomaron diversas fotografías**.**

Resultados y discusión

Peso corporal

Este parámetro se mantuvo en constante cambio. El grupo control fue menos variable, los grupos con dosis 1.7 y 2 mg/kg tuvieron cambios más pronunciados, esto podría ser efecto de la acrilamida sobre los organismos, ya que, el peso final con respecto al peso inicial es mucho más bajo, por lo cual se puede decir que los miembros de estos tratamientos sufrieron una baja de peso del día 1 al día 21. Mientras que el peso final en el control y el tratamiento 1.4 mg/kg es mayor al peso inicial (Figura 1).

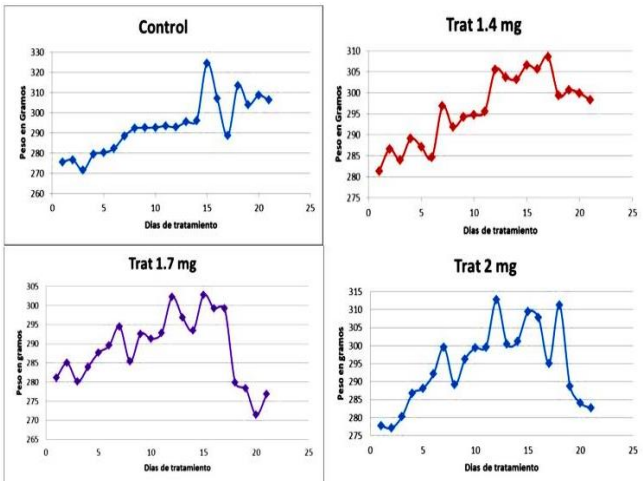


Figura 1. Peso de las ratas bajo tratamiento con acrilamida durante el experimento.

Nuestros datos no coinciden con Sánchez et al. (2009) quienes reportan que no hubo diferencias significativas en el peso corporal entre los diferentes grupos a lo largo de su investigación, esto podría estar relacionado con los inhibidores del metabolismo energético y la anaerobiosis los cuales hacen que aumente el peso de los tejidos por el incremento de agua intracelular (Contreras, 1989), lo cual puede verse en que los hígados de nuestros tratamientos mostraron un aumento de peso con respecto al grupo control, esto con base a que algunas sustancias químicas como la acrilamida pueden convertirse en metabolitos tóxicos reactivos que pueden provocar lesión en la membrana y en el citosol por enlace covalente directo con las proteínas y lípidos de membrana, lo que provoca la formación de radicales libres y por consiguiente la peroxidación lipídica (Contran et al., 1999).

Esto coincide con lo reportado por Gay et al. (1994) quienes marcan que una mayor pérdida de peso corporal, está relacionada con el inicio de neuropatía causada por consumo de acrilamida según lo encontrado por Braojos y Lampurlanés (1998).

Ovocitos

Los ovocitos de los tratamientos 1.7 y 2 mg/kg, fueron menos en comparación con el control. Esto coincide con lo reportado por Koyama et al. (2011) que marcan un daño en los testículos de ratas. La disminución en la producción de ovocitos se puede ver afectada por la incidencia de insuficiencia renal y hepática, así como enfermedades mentales y tóxicos químicos como es el caso de la acrilamida, ya que se daña el funcionamiento del eje Hipotálamo-Hipófisis-Gónadas (De la Parra et al., 2013). En la figura 2 se observa el número de ovocitos recuperados por tratamiento.

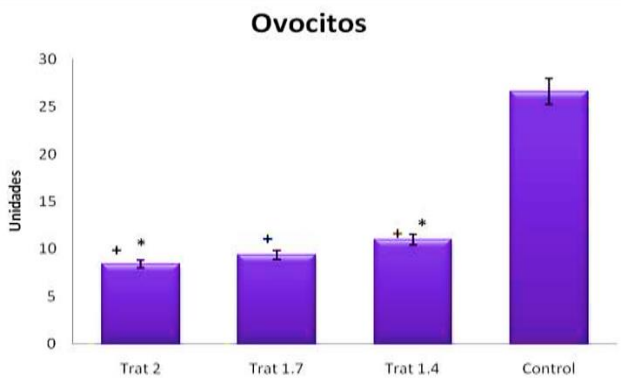


Figura 2. Conteo de ovocitos por efecto de tratamiento con acrilamida [Promedio ± desviación estandar de 5 determinaciones. +P < 0.05 con respecto al control, *P < 0.05 entre los distintos grupos].

Hígado

En los hígados se presentó una congestión (hiperemia pasiva), esto se debe a la disminución del flujo venoso sanguíneo desde una área, se caracteriza por dilatación de venas y capilares, los tejidos presentan color rosa o rojo, fenómeno conocido como eritema, las lecciones hepáticas varían según la intensidad y la duración de la congestión en este caso es un hígado cardiaco fase uno, ya que la superficie fue lisa, de color café rojizo microscópicamente las venas centro lobililales y los capilares sinusoidales vecinos están muy dilatados y llenos de sangre, con atrofia de los hepatocitos centro lobulillares (Contran et al., 1999).

Con respecto al tratamiento de 2 mg/kg de acrilamida se observa un carcinoma fibrolaminar, que suele formar un único tumor grande y duro, con bandas fibrosas que lo atraviesan. histológicamente, está formado por células poligonales bien diferenciadas que crecen formando nidos o cordones, separados por láminas paralelas de haces densos de colágeno (Contran et al., 1999), resultados que coinciden con los de Benitez et al. (2004) quienes reportan un serio daño en el hígado en la administración más alta de acrilamida.

Las características en los cortes histológicos de hígado del grupo 1.7 y 2 mg/kg muestran signos de cirrosis congestiva (Figura 3) que es producida por una congestión pasiva, prolongada grande o intermitente.

Las cirrosis tienen como patrón tener una cicatrización difusa, lesiones necróticas de manera inconstante, entre otras características (Contreras, 1989) con base a lo reportado por Zafar et al. (2009) quienes microscópicamente, en el hígado encontraron congestiones en las venas porta y los sinusoides con una degeneración de los hepatocitos centrolobulillares en el estudio de la alteración de la morfología del hígado en ratas diabéticas inducidas por estreptozotocina.

Riñón

Los riñones de los grupos a los que se les administró acrilamida presentaron glomerulonefritis, que es caracterizada por la inflamación de los glomérulos por la filtración de proteínas provenientes del torrente sanguíneo y por la proliferación de células glomerulares, como lo describen Argote et al. (2004).

En la muestra de riñón de 1.7 y 2 mg/kg se muestra una glomerulonefritis con semilunas(Figura 4). Una semiluna epitelial es una proliferación de las células epiteliales que revisten la cápsula de Bowman; al aumentar el tamaño de las semilunas, estas comprimen

el penacho glomerular que se encoge y se vuelve afuncional.

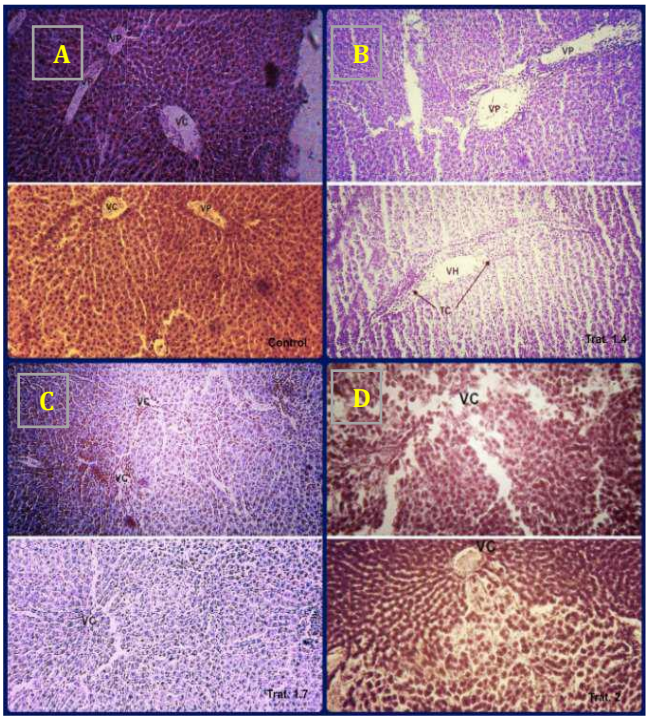


Figura 3. Cortes histológicos de hígado de cada tratamiento 10 X tinción H y E. A: control; B: tejido de ratas sometidas a acrilamida 1.4 mg/Kg; C: hígado de ratas sometidas a 1.7 mg/Kg; D: hígado de ratas tratadas con 2.0 mg/Kg.

En el estudio de la glomerulonefritis proliferativa, la presencia de gran número de glomérulos con semilunas indica rápida progresión a insuficiencia renal (Stevens and Lowe, 2001) mismos que coinciden con Mohammad et al. (2009) quienes reportan una suave congestión en los glomérulos, congestión focal y vacuolar, así como la degeneración de células tubulares ocasionados por la exposición a formaldehido.

Cerebro

Durante el sacrificio, el grupo control mostró mayor resistencia ante el pentobarbital sódico, y en cuanto a movimiento post mortem se observaron mayor cantidad de reflejos que en los otros grupos con tratamiento de 1.4, 1.7 y 2 mg/kg, lo que indica un daño a nivel de sistema nervioso ya que los xenobióticos o sus metabolitos, son responsables de este efecto adverso como resultado de la interacción directa con el SNC (Regidor y Solans, 1998) por otra parte, la sintomatología observada fue variada dependiendo de si la exposición a estos es aguda o crónica, en la extracción del cerebro se observaron variaciones en el grueso del cráneo.

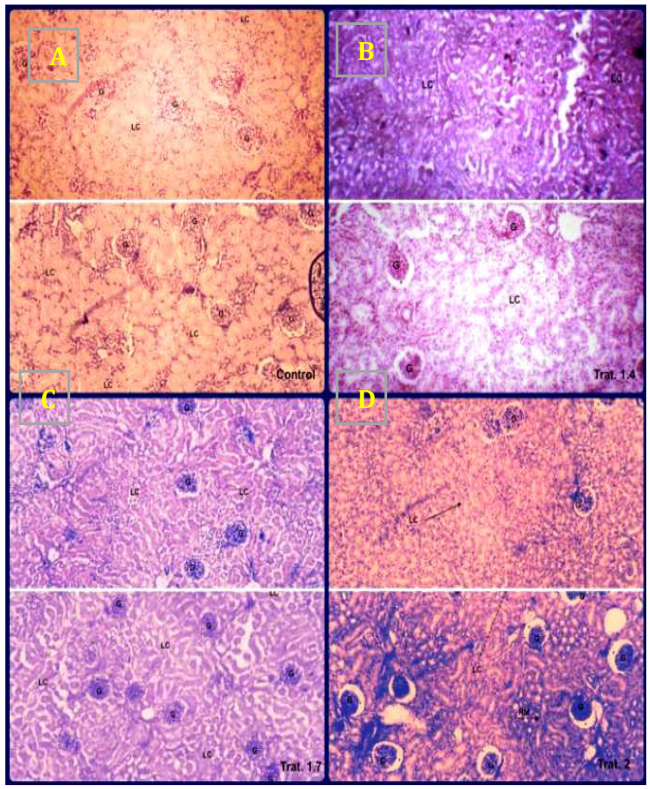


Figura 4. Cortes histológicos de riñones de rata hembra sometidas a tratamiento con acrilamida. A: control; B: tejido de ratas sometidas a acrilamida 1.4 mg/Kg; C: riñón de ratas sometidas a 1.7 mg/Kg; D: riñón de ratas tratadas con 2.0 mg/Kg.

En los tratamientos la estructura del cráneo era un tanto frágil y en el grupo control el cráneo era más resistente, al igual que los músculos maxilofaciales, en el grupo control, eran más fibrosos en comparación con los tratamientos. Los resultados muestran lo que podría llamarse el inicio de una neuropatía periférica, ya que las neuropatías periféricas pueden aparecer tras la exposición a productos químicos industriales, o ambientales, a toxinas biológicas o a fármacos, mismas que se caracterizan con placas amarillentas que corresponden a zonas de necrosis y mineralización de sustancia blanca (Contran, 1999). Datos similares a los que mencionan Gay et al. (1994) que relacionan el principio de una neuropatía, con la pérdida de peso corporal y la disminución de tejido muscular.

A nivel histológico, los cerebros de ratas con tratamiento 2 mg/kg presentaron alargamiento de células piramidales, hinchazón de capilares y en el tratamiento 1.7 mg/kg se muestra una ausencia de tejido y células piramidales en menor cantidad, lo cual coincide con Nascimento et al. (2012) y Said (2007) quienes caracterizaron por presentar una distribución

multifocal, con alargamiento de nervios (ulnar y fibular) como una neuropatía axonal y sensorial ya que los nervios, presentaron células mononucleares inflamadas, vasículas epineurales alrededor, indicando microvasculitis, así como pérdida de nervios fibrosos y degeneración axonal (Figura 5).

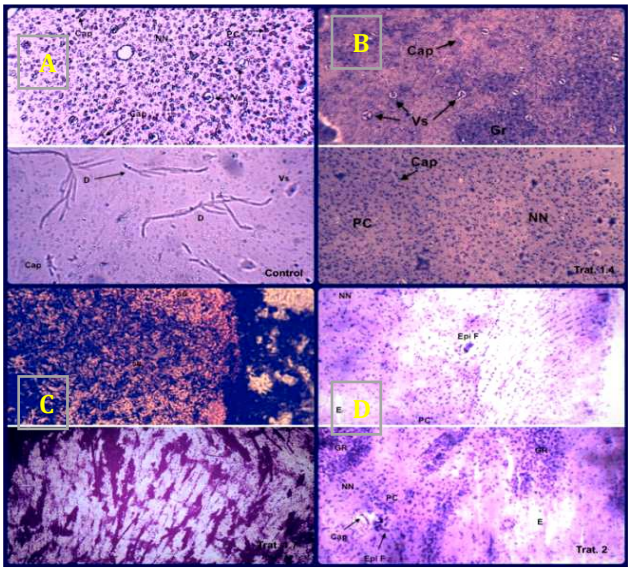


Figura 5. Cortes histológicos de cerebro de cada tratamiento 10X tincion H y E. A: control; B: tejido de ratas sometidas a acrilamida 1.4 mg/Kg; C: cerebro de ratas sometidas a 1.7 mg/Kg; D: cerebro de ratas tratadas con 2.0 mg/Kg.

Conclusiones

La acrilamida es un tóxico en ratas hembra a dosis de 1.4, 1.7 y 2mg/kg al día, siendo el rango de 1.7 a 2mg/kg al día los más dañinos para el organismo.
El consumo de acrilamida en dosis de 2, 1.7 y 1.4 mg/kg por día, provoca una marcada disminución en la producción de ovocitos.
La acrilamida daña significativamente el hígado de una forma severa en tratamientos con 2 mg/kg y 1.7 mg/kg por día.
En el cerebro la acrilamida provoca una disminución en las células piramidales y la neuroglia en dosis de 1.7 y 2mg/kg.
El riñón experimenta glomerulonefritis en dosis de 1.7 y 2mg/kg al día de acrilamida.
Se sugiere repetir la investigación, aumentando el tiempo de exposición a la acrilamida.
También se sugiere utilizar algún componente químico para revertir los daños en los órganos afectados.
Se propone para estudios posteriores evaluar la viabilidad de los ovocitos o el efecto teratogénico de la acrilamida.

Agradecimientos

Al Dr. Martín Palomar, por permitirnos el uso del micrótomo y los microscopios óptico y estereoscópico, así como por la revisión crítica del presente reporte.
Al M. en C. Fernando Barrón Moreno, del Bioterio de la FES-I por las facilidades prestadas en la obtención y manipulación de los organismos.
Al personal del T.E.L.E de la FES-I, en especial al Biól. José Martínez Aguilar (R.I.P.) por su colaboración para la obtención del material.
A Laura Ramos, Andrea Colis, Gloria Lona y Alfonso Tovar por el apoyo brindado para la realización de este trabajo.

Referencias

Argote E., Castro A.L., y Otero L.M. (2004). Glomerulonefritis. Colombia Médica, 35(1): 38-45.

Amrein T.M., Bachmann S., Noti A., Biedrmann M., Ferraz M., Biedrmann B.S., Grob K., Keiser A., Escher P.F. y Amadó R. (2003). Potential of Acrylamide Formation, Sugars, and Free Asparagine in Potatoes: A Comparison of Cultivars and Farming Systems. *J. Agric. Food Chem 51: 5556-5560.*

Barrera M., Canales M.M., Camarena G., Castillo I., Fregoso M.L., García A.M., González D., Hernández C.T., Martínez J., Muñoz A., Palomar M., Segura B., Vilches A.A. (2010). Métodos de Laboratorio. 1era Ed. Fes Iztacala UNAM. p. 37-52.

Benites C., Lucas A., Aispurú G., Alvarez M., Llanos I., Quintana R., Miño C., Aguirre M., Brandan N. (2004). Efectos de un potencial hepatotóxico: la Acrilamida Monomérica, en un modelo murino. Facultad de Medicina U.N.N.E. Argentina

Besaratinia A., Pfeifer G.P. (2004). Genotoxicity of acrylamide and glycidamide. *J. Nat. Cancer Inst*. 96 (13): 1023-1029.

Braojos L.R., Lampurlanés X.S. (1998). NTP 487: Neurotoxicidad: agentes neurotóxicos. Ministerio de trabajo y asuntos sociales de España.

Contreras R. (1989). Anatomía Patológica General. 1era Ed. interamericana. pp. 63-69, 93, 264, 273.

Contran R.S., Kumar V., Collins T. (1999). Patología Estructural y Funcional. 1era Ed. Mc GrawHill. p. 7-16, 887- 929, 991-1010, 1349-1380.

Clínica Centro Granada (2011). Alimentación actual y enfermedad crónica. Recuperado el 8 de agosto del 2013 de http://clinicacentrogranada.blogspot.mx/2013/03/alimentacion-actual-y enfermedadcronica.html

De la Parra I., Oizerovich S., De Fernandez M. Alteraciones del eje reproductivo por enfermedades crónicas o sistémicas, substancias tóxicas y drogas ilícitas. (s.f.) Recuperado el 27 de noviembre del 2011 de http://gineadol.com.ar/Documentos/Alteraciones%20del%20eje%20reproductivo.pdf

FAO-OMS (2002). Las concentraciones de acrilamida en los alimentos y sus posibles efectos en la salud pública. Ginebra. Recuperdo el 13 de agosto 2011 de http://www.who.int/mediacentre/news/notes/2005/np06/en/

García-López A., Alfaro-Macedo M.P. (2007). Acrilamida en alimentos para consumo humano. *Rev. Sanid. Milit. Mex.* 61(6): 384-388.

Gay J., Porrata C., Hernández M., Clúa A., Arguelles J. (1994). Factores dietéticos de la neuropatía epidémica en la Isla de la Juventud, Cuba. *Bol. Of. San. Panam. (OSP)*; 117(5): 389-399.

Guibert R.J. (2011). Acrilamida. Memorias del curso de Toxicología y Química forense de la Universidad de Belgrano. Argentina. Recuperado el 10 de agosto de 2013 de http://www.ub.edu.ar/revistas_digitales/Ciencias/Vol12Numero2/Articulo_acrilamida.pdf.

Infanzón R.M. (2005). Toxicidad en los alimentos: la acrilamida. *La ciencia y el hombre,* No. 2, p. 47-52.

Koyama N., Yasui M., Kimura A., Takami S., Suzuki T., Masumura K. (2011). Acrylamide genotoxicity in young versus adult GPT delta male rats. *Mutagenesis* 26 (4): 545-549.

Lauzurica Z.L., Gomar J. (2007). Acrilamida en patatas fritas y productos de aperitivo elaborados en la Comunidad Valenciana. *Gac. Sanit*. 21(4): 334-337.

Mohammad J., Azarhoush R., Ghafari S., Davaria A., Amirhossein, S. (2009). Can formaldehyde exposure induce histopathologic and morphometric changes on rat kidney? *Int. J. Morphol.* 27(4): 1195-1200.

Nascimiento O., de Freitas M., Escada T., Marques W., Cardoso F., Pupe C., Duraes S. (2012). Leprosy late onset neurophaty: an uncommon presentation of leprosy. *Arq. Neuropsiquiat*. 70(6): 404-406.

Osorio M., Rosenkranz A. (2006). Guía para el uso de animales de laboratorio I. Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia. p. 325-331

Regidor L., Solans X. (1998). Neuro toxicidad: agententes neurotóxicos. España. Recuperdo el 12 de agosto 2011 de http://www.insht.es/InshtWeb/Contenidos/Documentacion/FichasTecnicas/NTP/Ficheros/401a500/ntp_487.pdf

Said G. (2007). Focal and multifocal diabetic neuropathies. *Arq. Neuropsiquiatr*. 65 (4-B): 1272-1278.

Sánchez N., Wong M., Pérez-Saad H., León N., García J.D. (2009). Efecto de Spirulina platensis en la neuropatía axonal inducida por acrilamida en ratones. *Rev. Cub. Plant Med.* 34(1) 1-8.

Stevens A., Lowe J. (2001). Anatomía patológica. 2 ed. Harcourt. p. 359-368.

Tareke E., Rydberg P., Karlsson P., Eriksson P., Törnqvist M. (2002). Analysis of acrylamide, a carcinogen formed in heated foodstuffs. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4998-5006. supercapacitor electrodes. *J. Mater Chem.,* 22: 23439-23446.

Xu L., Cheng L. (2013). Graphite Oxide under High Pressure: A Raman Spectroscopic Study. *Journal of Nanomaterials.* 47: 508-516.

Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon. 4* 8: 2 1 0 6 –2 1 2 2.

Valenzuela, B. R. y Ronco, A-M. (2007). Acrilamida en los alimentos. *Rev. Chil. Nutr.* 34 (1): 8-16.

Zafar M., Naeem-Ul-Hassan Naqvi S., Ahmed M., Kaimkhani Z. (2009). Altered liver morphology and enzymes in streptozotocin induced diabetic rats. *Int. J. Morphol.*, 27 (3): 719-725.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

ÍNDICE DE AUTORES

Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

A

Anzaldo Olivares Bertín René, QA120, QA124

B

Barceló Quintal Icela Dagmar, QA48, QA77, QA83
Barud-Zubillaga Alberto, QA67

C

Carpio Domínguez Karen, QA40
Castro Lino Alejandra, QA59, QA116
Ceniceros Gómez Agueda Elena, QA17, QA32
Ceniceros-Gómez Agueda Elena, QA23
Chávez Argüello Oscar Roberto, QA71
Chirino Galindo Gladys, QA128
Contreras Contreras Ricardo, QA71, QA102, QA109

D

Domínguez Reyes Ma. del Carmen, QA109

F

Flores Rodríguez Julio, QA97
Flores Valverde Erasmo, QA11

G

Gaona Uribe Jessica Guadalupe, QA128
García Albortante Julisa, QA48, QA77, QA83
García Araiza María del Carmen, QA90
González Hernández Cristhian Armando, QA102
Goodell Philip, QA67
Gurian Patrick, QA67
Gutiérrez Argüelles Daniela, QA120, QA124
Gutiérrez Pérez René, QA120, QA124
Gutiérrez Ruiz Margarita E, QA17, QA23, QA32

H

Hernández Téllez María Guadalupe Silvia, QA120, QA124

J

José Ángel Rivera Ortega, QA59, QA66

L

Lidia Meléndez Balbuena, QA59
López Hernández Leiny Karla, QA23, QA32
López Olivares Guadalupe, QA116
López Santiago Norma Ruth, QA23, QA32

M

Macías Macías Karen Y., QA17
Magdalena García Martínez, QA48
María Aurea Mercedes Hernández, QA59
Marquez Elia B, QA67
Martínez Jardines Luis Gerardo, QA23, QA32
Meléndez Balbuena Lidia, QA116
Minor Pérez Esteban, QA90
Morales Zamudio Enrique, QA23, QA32
Moreno Morales Gloria Elizabeth, QA120, QA124
Mugica Álvarez Violeta, QA97

N

Nieto Velázquez Silvia, QA40

O

Oliva Montes Jesús Josimar, QA97

Osornio Berthet Luis, QA48

P

Padilla Velasco Ana Lilia, QA59
Páez Hernández María Elena, QA40
Pérez Bravo Gerardo, QA4
Portillo Moreno Óscar, QA120, QA124

R

Ramírez Cortina Clementina Rita, QA4
Ramírez Márquez Janet, QA59

S

Salazar Peláez Mónica Liliana, QA77, QA83
Santos Camacho José Antonio, QA97
Solís Correa Hugo Eduardo, QA48, QA77, QA83
Soto López Ismael, QA116

T

Tapia Mota Doris Marlene, QA71
Torres Mentado Dulce María, QA116

V

Vaca Mier Mabel, QA97
Valladares Rodríguez María Rita, QA11
Vega Loyola Miriam, QA90
Villaseca Alonso Eddy Abraham, QA109

SECCIÓN 4.
QUÍMICA DE MATERIALES

ÍNDICE

Catálisis ***QM4***

Síntesis de materiales catalíticos de cobalto y cerio ____ *QM5*

Sistemas CaO-CuO y MgO-CuO para la adsorción de dióxido de carbono ____ *QM10*

Determinación de las propiedades ácidas en materiales de Al_2O_3 y TiO_2 sulfatados ____ *QM16*

Síntesis de β-nitro estirenos en presencia de MCM-41/Al ____ *QM23*

Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxido doble laminar Fe/Mg ____ *QM27*

Estabilidad de catalizadores Ni soportados en ZrO_2 durante la hidrogenación selectiva de CO_2 hacia metano ____ *QM31*

Síntesis y medición de acidez superficial de catalizadores soportados en SBA-15 ____ *QM37*

Degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5 (RB-5) empleando zeolitas naturales modificadas térmicamente ____ *QM42*

Síntesis y evaluación catalítica de la zirconia sulfatada soportada en MCM-41 y SBA-16 ____ *QM49*

Estudio de catalizadores monolíticos de Ag/Al_2O_3 y catalizadores monolíticos bimetálicos de Pt-Ag/Al_2O_3 promovidos con WOx ____ *QM56*

Efecto del catalizador $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ en el hidrotratamiento de ácido oleico ____ *QM66*

Síntesis y caracterización de $ZnTiO_3$ hexagonal mediante el método sol-gel ____ *QM70*

Síntesis de hidrotalcitas Cu/Al y su uso como catalizadores en la síntesis de triazoles ____ *QM74*

Cerámicos ***QM80***

Síntesis de películas de ZnO:Ag obtenidas mediante sol-gel cristalizadas con infrarrojo ____ *QM81*

Síntesis de polvos de $SnO_2:Sb^{3+}$ ____ *QM86*

Síntesis y estudio de material luminiscente $PbTiO_3Sm^{3+}$ ____ *QM91*

Cristaloquímica ***QM98***

Estudio estructural de un derivado metálico del ácido α-hidroxicarboxílico ____ *QM99*

Caracterización estructural del ácido 2-amino-2-oxoacético ____ *QM105*

Electroquímica ***QM110***

Preparación y caracterización del complejo polianilina-fluconazol, como pigmento en un recubrimiento anticorrosivo ____ *QM111*

Evaluación electroquímica del efecto antioxidante de extractos de semillas de naranja y limón sobre la oxidación de adenina y guanina ____ *QM119*

Fisicoquímica ***QM125***

Estructura de fluidos coloidales binarios ____ *QM126*

Cinética de reacciones químicas a través de observables ____ *QM131*

Ingeniería Química ***QM137***

Síntesis sustentable de 2-metílpiridina y piridina a partir de acetol: análisis termodinámico ____ *QM138*

Microscopía ***QM144***

Estudio de MEB, de estatosporas fósiles de crisofíceas del suelo lacustre del Municipio de Lerma de Villada, Edo. de México ____ *QM145*

Efecto del ultrasonido en la síntesis de TiO_2 ____ *QM151*

Mineralogía ***QM156***

Estudio y caracterización de Turmalina de Suaqui Grande, Sonora México ____ *QM157*

Nanoquímica ***QM167***

Efecto del método de síntesis y activación de la MOF HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno ____ *QM168*

Síntesis de MWCNTs a partir de materiales híbridos metal- orgánicos y su aplicación al almacenamiento de hidrógeno ____ *QM177*

Polímeros ***QM183***

Espectrofotometría del PET y PVC basado en Transmitancia ____ *QM184*

Química Inorgánica ***QM189***

Síntesis y caracterización de 12-tungstoborato del ácido nicotínico ____ *QM190*

Síntesis y caracterización de 12-molibdofosfato de 6-azepan–2–ona $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ____ *QM195*

Estabilidad de compuestos de coordinación en reacción de sustitución de ligando: a) en solución y temperatura; y b) mecanoquimicamente, para obtener Libetenita ____ *QM200*

A tetraiodo cuprate NHC-MIC biscarbene proligand: coordination chemistry and preliminary catalysis ____ *QM206*

Síntesis de Películas delgadas de $LuVO_4$*:* Eu^{3+}*,* Bi^{3+} *con propiedades luminiscentes* ____ *QM212*

Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales ____ *QM219*

Química Orgánica ***QM231***

Bromación regioselectiva de 6-(2´-cloro-6´-fluorofenil)-5,6-dihidrobenzoimidazo[1,2-c]-quinazolina. Asignación y correlación estructural de dos compuestos bromados obtenidos _____ *QM232*

Síntesis de Iminas _____ *QM236*

Óxido de grafito funcionalizado con derivados y análogos de o-fenilendiamina, síntesis y caracterización _____ *QM240*

Síntesis Diastereoselectiva de Propargilaminas Catalizadas por Cu-MCM-41 _____ *QM246*

Síntesis multicomponente de 2-oxa-10,12,14 triazatetraciclo [7.5.1.$0^{1,9}$.$0^{10,13}$]pentadeca-2,4,6,11-tetraeno: un caso particular de efecto estereoelectrónico _____ *QM250*

Estudio de la reacción de Cannizzaro de aldehídos aromáticos monosustituidos mediante irradiación de microondas _____ *QM254*

Química del Petróleo ***QM260***

Efecto de la temperatura de reacción en el hidrotratamiento de aceite Ku-Maloob-Zaap utilizando un heteropoliácido ($H_3PMo_{12}O_{40}$) _____ *QM261*

Química de Superficies ***QM266***

Síntesis y caracterización de aerogel de sílice mediante la técnica Sol-Gel _____ *QM267*

Química Teórica ***QM272***

Cálculo de la coordenada intrínseca de la reacción (IRC) para obtener ácido isocianídrico (HNC) a partir del ácido cianídrico (HCN) _____ *QM273*

Mecanismo de reacción para la obtención del propen-2,3-diol a partir de la deshidratación catalizada de glicerol _____ *QM280*

Análisis topológico de los efectos cooperativos en conglomerados de agua $(H_2O)_n$, n=2—6 ____ *QM286*

ÍNDICE DE AUTORES ***QM292***

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Catálisis

Universidad Autónoma Metropolitana
QM4

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de materiales catalíticos de cobalto y cerio

Álvarez Ensástiga César[1], Gutiérrez Arzaluz Mirella[1]*, Terrés Rojas Eduardo[2], Fernández Sánchez Lilia[1], Mugica Álvarez Violeta[1], Torres Rodríguez Miguel[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Área de Química Aplicada. Av. San Pablo 180, Delegación Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte Nº152, Col. San Bartolo Atepehuacán, Ciudad de México. C.P.07730, México.

*Autor para correspondencia: gam@uam.azc.mx

Recibido:

20/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Cerio, cobalto, catalizadores

Keywords

Cerium, cobalt, catalysts

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de diversos materiales para ser utilizados como catalizadores, los materiales preparados fueron: óxidos puros y mixtos de cerio y cobalto. Los óxidos puros se prepararon por el método de precipitación, usando urea como agente precipitante y los óxidos mixtos se prepararon por dos diferentes métodos: co-precipitación usando también urea como agente precipitante y por el método de mezcla mecánica, en ambos casos el óxido mixto Ce-Co con una relación (1:1). Todos los materiales sintetizados fueron caracterizados por microscopia electrónica de barrido, análisis elemental y por difracción de rayos X, para identificar sus propiedades estructurales y morfológicas.

ABSTRACT

In this paper the synthesis of various materials to be used as catalysts, is presented materials prepared were: pure and mixed oxides of cerium and cobalt. Pure oxides were prepared by the precipitation method using urea as precipitation agent and mixed oxides were prepared by two different methods: co-precipitation using also urea as precipitating agent and the method of mechanical mixing, in both cases the mixed oxide Ce-Co with a relationship (1: 1). All synthesized materials were characterized by scanning electron microscopy, elemental analysis and X-ray diffraction to identify structural and morphological properties.

Introducción

Se les considera como óxidos mixtos a dos o más elementos metálicos diferentes en la misma fase cristalina, siendo son la perovskita ($CaTiO_3$) y la magnetita (Fe_3O_4) fuentes naturales de estos. De forma artificial los óxidos mixtos se preparan por fusión a altas temperaturas de los dos óxidos correspondientes que se quieran mezclar, lo que se obtiene es una solución sólida que le otorga diferentes y mejores características que si fueran por separado los óxidos. Ejemplo de óxido mixto es el óxido de cobalto que tiene un amplio rango de aplicaciones en diversos sectores industriales como: baterías recargables, material magnético, semiconductor, sensores de CO y como catalizador. Se conocen cinco especies de óxido de cobalto: CoO_2, Co_2O_3, CoO(OH), Co_3O_4 y CoO, de estas las más estables son: CoO y CO_2O_3 las cuales presentan una coloración gris y negra respectivamente (Liotta et al., 2003; Wang et al., 2009).

El óxido de cobalto se puede aplicar en el área de la catálisis heterogénea, son muchas las investigaciones sobre estos materiales debido a que presentas características que los hacen buenos catalizadores o soportes de catalizador, ejemplos de sus aplicaciones en la catálisis heterogénea están en la reducción de NOx donde se puede utilizar solo o combinando con un metal de transición que generalmente suele ser platino (Hu et al., 2010; Gomes et al., 2005; Shengli et al., 2003).

También se ha utilizado en los procesos de oxidación para eliminar compuestos orgánicos como el fenol y el ácido maleico (Shukla et al., 2010; Oliviero et al., 2001).

Otro ejemplo de óxido mixto es el óxido de cerio del cual se puede presentar en dos formas: Ce_2O_3 y CeO_2 y sus características fisicoquímicas lo hacen un excelente material en la catálisis heterogénea ya sea como catalizador o como soporte de catalizador.

El uso del óxido de cerio (CeO_2) y de otros compuestos que lo contienen, ha experimentado un auge creciente en los últimos años debido a que actúan como promotores estructurales y electrónicos de distintos catalizadores en reacciones catalíticas heterogéneas (Dhakad et al., 2008).

Adicionalmente, el CeO_2 tiene propiedades inductivas en otros procesos secundarios en varias aplicaciones que pueden afectar al funcionamiento del catalizador:

a) Dispersar los metales soportados.
b) Promover la reacción del gas de agua y reacciones de reformado.
c) Aumentar la estabilidad térmica del soporte.
d) Promover la reducción y oxidación de metales nobles.
e) Almacenar y donar hidrógeno, oxígeno y azufre.
f) Favorecer la formación de vacancias en la superficie y en el bulk.
g) Formación de compuestos intermetálicos M-Ce.

El preparar óxidos mixtos a base de Cerio-Cobalto mejora las propiedades fisicoquímicas que como un oxido por separado los cuales tienen varias aplicaciones como, por ejemplo: remoción de colorantes y remoción de NOx (Xue et al., 2007; Faria et al., 2009).

Metodología

Síntesis de óxidos puros

Se prepararon óxidos puros de Ce y Co mediante el método de precipitación, usando como agente precipitante urea. Las soluciones de los precursores fueron de concentración 2M de nitrato de cerio ($Ce(NO_3)_2$ $6H_2O$) y nitrato de cobalto ($Co(NO_3)_3$ $6H_2O$) respectivamente y la concentración de la solución de urea (NH_2CONH_2, Sigma Aldrich, 99.7%) fue 4M. La solución precursora y el agente precipitante se sometieron a 90°C en un rotavapor por 2 h, posteriormente el precipitado se filtró y se dejó secar para su posterior calcinación a 350°C.

Síntesis de óxidos mixtos

Se prepararon óxidos mixtos de Ce-Co mediante el método de co-precipitación y por mezcla mecánica. Para la preparación de los óxidos mixtos también se partió de soluciones precursoras 2M de nitrato de cerio y nitrato de cobalto, éstas se mezclaron en proporción estequiométrica 1:1, mezclando en un rotavapor las dos soluciones junto con el agente precipitante y se mantuvieron en calentamiento a 90°C durante 2 horas, los sólidos obtenidos se filtraron, lavaron y secaron a 120°C durante 12 horas, finalmente se calcinaron a 350°C durante 4 horas a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Para la mezcla mecánica se prepararon óxidos mixtos por separado y posteriormente se mezclaron de forma manual homogenizando la muestra en un mortero, también en proporción estequiométrica 1:1.

Caracterización de los óxidos

Las muestras tanto de óxidos puros como de los mixtos fueron caracterizadas por las siguientes técnicas de análisis: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS),

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido ambiental marca Philips, modelo XL-30 ESEM y se encuentra en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP). Difracción de Rayos X (XRD), para el análisis se utilizó un difractómetro marca Philips modelo X'pert, a 45 kV de tensión y 40 mA de corriente.

Resultados y discusión

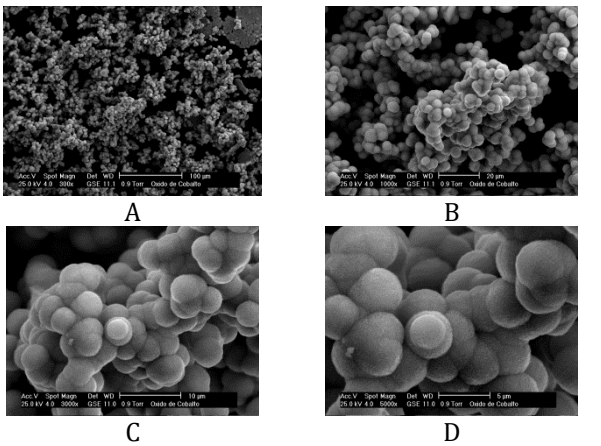
Microscopía Electrónica de Barrido

Con el fin observar la morfología de las muestras sintetizadas de los óxidos, se realizó la caracterización por SEM, para lo cual se tomaron varias imágenes, esto para ir de lo general a lo particular, es decir la amplificación de la imagen, el análisis se realizó tanto para óxidos puros como mixtos en relación estequiométrica Ce-Co (1:1).

Óxidos puros

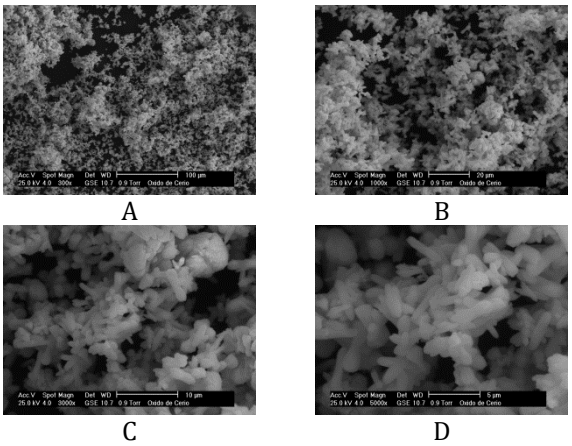
En la figura 1, se presentan las micrografías del óxido de cobalto puro, a diferentes magnificaciones (300x, 1000x, 3000x y 5000x respectivamente) el patrón que se repite a medida que se aumenta la definición de la imagen es la forma esférica conformada por redes fibrosas o esponjosas (Figura 1 D).

En la figura 2, se presentan las micrografías del oxido de cerio puro, a diferentes aumentos (300X, 1000X, 3000X y 5000X respectivamente) a diferencia del caso anterior aquí la morfología que se tiene es de pequeñas barras entrelazadas o entrecruzadas.



A B C D

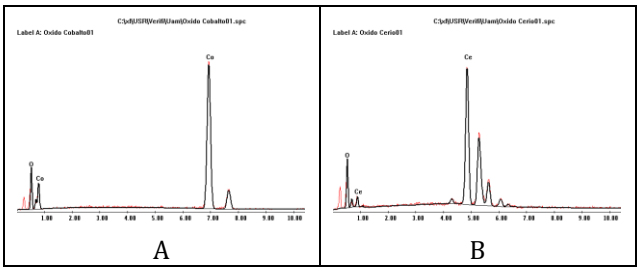
Figura 1. Micrografías de SEM del óxido de cobalto **A**. 300X, **B**. 1000X **C**. 3000X. **D**. 5000X.



A B C D

Figura 2. Micrografías de SEM del óxido de cerio **A**. 300X, **B**. 1000X **C**. 3000X. **D**. 5000X.

En la figura 3, se muestra el análisis elemental por SEM/EDS realizado al óxido puro de cobalto (Figura 3A) y al óxido puro de cerio (Figura 3B) en los cuales se observa el pico de contenido de oxígeno en ambos gráficos y el metal correspondiente, así como también identificamos que la muestra no se encuentra contaminada con ninguna otra especie química.



A B

Figura 3. Análisis elemental SEM/EDS de los óxidos puros. **A**. óxido de cobalto, **B**. óxido de cerio.

Óxidos mixtos

En la figura 4, se presentan las micrografías de los óxidos mixtos Ce-Co 1:1 a diferentes magnificaciones: 300X y 3000X, tanto para el óxido mixto preparado por co-precipitación (figura 4A y B) como para el óxido mixto preparado por mezcla mecánica (figura 4 C y D). En las micrografías de Ce-Co se observa que la morfología cambia para cada método, ya que mientras para el material preparado por co-precipitación se observa que los cristales de Ce y Co están muy entrecruzados (figura 4 B), mientras que, para el material preparado por mezcla mecánica, como era de esperarse, se observan cristales separados, pero ambos con geometría tendiendo a esférica (figura 4 D).

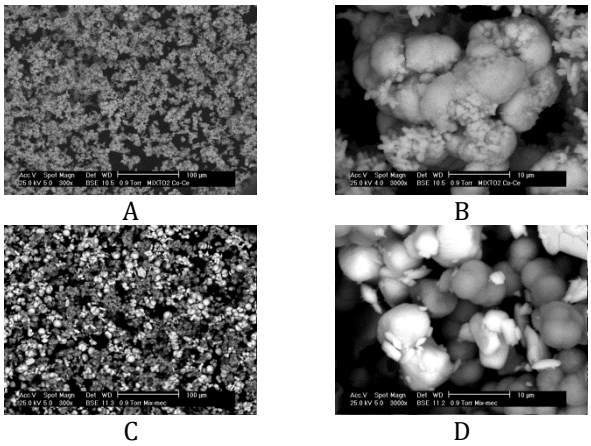


Figura 4. Micrografías de SEM del óxido mixto Ce-Co. Método de co-precipitación **A**. 300X, **B**. 3000X. Método de mezcla mecánica **C**. 300X. **D**. 3000X.

En la figura 5, se muestra el análisis elemental por SEM/EDS realizado a los óxidos mixtos; la figura 5A corresponde al análisis del óxido mixto preparado por co-precipitación y se observa que el contenido de Co es muy bajo con respecto al contenido en Ce y en la figura 5B, se presenta el análisis del óxido mixto preparado por mezcla mecánica y se observa un contenido proporcional entre el Ce y el Co.

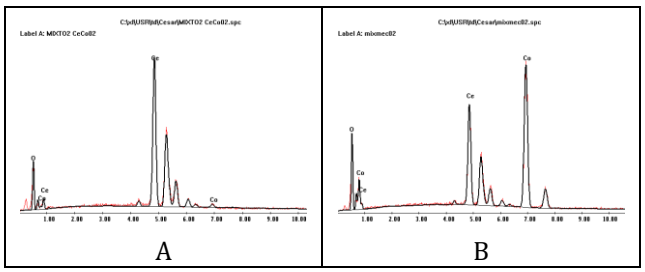


Figura 5. Análisis elemental SEM/EDS de los óxidos mixtos Ce-Co **A**. Método de co-precipitación, **B**. Método de mezcla mecánica.

Difracción de Rayos X

La estructura cristalina de los materiales sintetizados fue posible determinarla por XRD, tanto para los óxidos puros como para los mixtos preparados por ambos métodos: co-precipitación y mezcla mecánica.

Óxidos puros

En la figura 6, se presentan los espectros de difracción de las muestras de óxido puro de cerio y cobalto, el patrón de difracción del óxido de cerio, presenta los picos característicos de la cerianita en los planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400) la cual presenta un arreglo FCC tipo fluorita. El patrón de la muestra de óxido de cobalto, presenta el patrón típico de la fase espinela, en los planos (220) (311) (400) (511) (440), (La Rosa Toro et al., 2004).

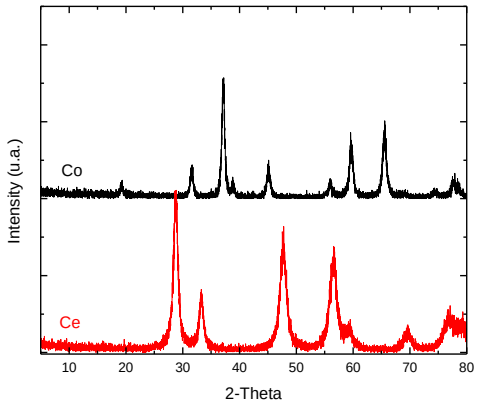


Figura 6. Análisis XRD de los óxidos puros Ce y Co.

Óxidos mixtos

En la figura 7, se presentan los espectros de difracción de los óxidos mixtos preparados por ambos métodos. La presencia de cobalto en el óxido mixto por co-precipitación solo disminuye ligeramente la intensidad de los picos, y no se observa ningún pico de difracción del Co, presentando únicamente el patrón de difracción de la cerianita, probablemente debido a que el óxido de cobalto precipitado es de un tamaño de partícula muy pequeña y no presenta difracción, o también a que podría estarse incorporando dentro de la estructura de la cerianita (Silva et al., 2003); también puede deberse a que el contenido de Co es mucho menor con respecto al contenido en Ce, que se observo en el análisis por SEM/EDS. En la muestra preparada por mezcla mecánica se observan los picos de difracción para ambas fases cristalinas, tanto la cerianita como la espinela. Los picos presentan baja intensidad debido a que el tamaño de partícula es grande y al parecer no se logro tener una superficie muy plana para el análisis.

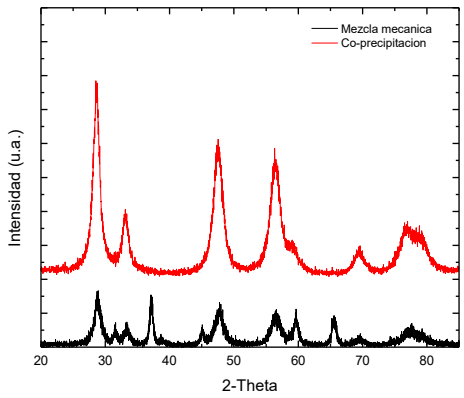


Figura 7. Análisis XRD de los óxidos mixtos Ce-Co (1:1) preparados por co-precipitación y por mezcla mecánica.

Conclusiones

Se obtuvieron óxidos puros y mixtos de Ce y Co. El resultado de los análisis por SEM-EDS mostro la morfología de los óxidos puros y mixtos el cual nos muestra cristales de tamaño no homogéneo, en el análisis elemental se reafirma la presencia de cerio y de cobalto dando así un indicativo de la pureza y por lo tanto se deduce que no estuvo contaminado el catalizador con alguna otra especie química.

Con lo que respecta a los resultados de XRD**,** se muestra que el óxido de cobalto presenta la fase característica de la espinela y el óxido de cerio presenta el patrón típico de la cerianita, con una estructura FCC, estos resultados se pudieron corroborar mediante cartas cristalográfica del equipo, así como también a lo revisado en literatura. En el ca-so de los óxidos de cerio-cobalto con relación estequiométrica 1:1, en la muestra preparada por co-precipitación el material cristalizó a la fase de la cerianita, la cual es típica del óxido de cerio puro y no se observo ningún pico de Co. Para la muestra preparada por mezcla mecánica si se observan picos de difracción tanto para el óxido de cerio como el de cobalto.

Agradecimientos

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.

Referencias

Liotta L.F., Pantaleo G., Macaluso A., Di Carlo G., Deganello G., (2003). CoOx catalysts supported on alumina and alumina-baria: influence of the support on the cobalt species and their activity in NO reduction by C_3H_6 in lean conditions. *Applied Catalysis A: General*, 245: 167–177.

Wang C.B., Lee C.C., Bi J.L., Siang J.Y., Liu J.Y., Yeh C.T. (2009). Study on the steam reforming of ethanol over cobalt oxides. *Catalysis Today,* 146: 76–81.

Hu Z., Sun K.Q., Li W.Z., Xu B.Q. (2010). NOx storage and reduction performance of Pt–CoO_x–BaO/Al_2O_3 catalysts: Effects of cobalt loading and calcination temperatura. *Catalysis Today,* 158: 432–438.

Gomes, H.T. Selvam, P. Dapurkar, S.E. Figueiredo, J.L. Faria J.L. (2005). Transition metal (Cu, Cr, and V) modified MCM-41 for the catalytic wet air oxidation of aniline. *Microporous and Mesoporous Materials,* 86: 287–294.

Cao S., Chen G., Hu X., Yue P.L., (2003). Catalytic wet air oxidation of wastewater containing ammonia and phenol over activated carbon supported Pt catalysts. *Catalysis Today*, 88: 37–47.

Shukla P., Wang S., Singh K., Ang H.M., Tadé M.O. (2010). Cobalt exchanged zeolites for heterogeneous catalytic oxidation of phenol in the presence of peroxymonosulphate. *Applied Catalysis B: Environ.*, 99: 163–169.

Oliviero L., Barbier J.Jr., Duprez D., Wahyu H., Ponton J. W., Metcalfe I.S., Mantzavinos D. (2001). Wet air oxidation of aqueous solutions of maleic acid over Ru/CeO_2 catalysts. *Applied Catalysis B: Environ.* 35: 1–12.

Dhakad M., Mitshuhashi T., Rayalu S., Doggali P., Bakardjiva S., Subrt J., Fino D., Haneda H., Labhsetwar N. (2008). Co_3O_4–CeO_2 mixed oxide-based catalytic materials for diesel soot oxidation. *Catalysis Today*, 132: 188–193.

Xue L., Zhang C., He H., Teraoka Y. (2007). Promotion effect of residual K on the decomposition of N_2O over cobalt–cerium mixed oxide catalyst. *Catalysis Today,* 126: 449–455.

Faria P.C.C., Monteiro D.C.M., Órfão J.J.M., Pereira M.F.R. (2009). Cerium, manganese and cobalt oxides as catalysts for the ozonation of selected organic compounds. *Chemosphere*, 74: 818–824.

La Rosa Toro A., Mantilla F., Morallón E., Vazquez J.L. (2004). Preparación y caracterización de electrodos de espinela de cobalto dopados de cobre ($Cux Co_3$-xO_4/Ti) REVCIUNI 8.

Silva A.M.T., Castelo-Branco I.M., Quinta-Ferreira R.M., Levec J. (2003). Catalytic studies in wet oxidation of efluents from formaldehyde industry. *Chemical Engineering Science*, 58: 963 – 970.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Sistemas CaO-CuO y MgO-CuO para la adsorción de dióxido de carbono

Salmones Blásquez José[1*], Hernández Hernández Yozelin[1], Zeifert Soares Beatriz[1], Pala Rosas Israel[1], Contreras Larios José Luis[2]

[1]ESIQIE SEPI, UPALM, Instituto Politécnico Nacional, Av. IPN s/n, Ciudad de México.C.P.07738, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: jose_salmones@yahoo.com.mx

Recibido:

20/Mayo/2016

Aceptado:

20/Julio/2016

Palabras clave

Adsorción, dióxido, carbono

Keywords

Carbon, dioxide, adsorption

RESUMEN

Se empleó óxido de cobre en composición variable depositado en soportes de óxido de calcio y de óxido de magnesio con la finalidad de sintetizar materiales, capaces de efectuar la adsorción de dióxido de carbono. Los prototipos YOS01 a YOS04, de composiciones 5 a 30% de CuO fueron sintetizadas mediante el método de impregnación, a partir de CaO y($Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$), igualmente fueron sintetizados los prototipos YOS05 a YOS08, de composiciones 5 a 30 % de cobre a partir de MgO, controlando variables como: el tiempo de contacto, temperaturas de síntesis y de calcinación. Los prototipos fueron caracterizados por diferentes técnicas tales como: Volumetría dinámica de adsorción, difracción de rayos-X y área específica BJH. Los resultados indican que la adsorción de CO_2 está directamente relacionada con la composición o carga de Cu, con la distribución de sitios activos en el soporte y con la estructura porosa de los materiales sintetizados.

ABSTRACT

Deposited copper in variable composition oxide was used in supports of oxide of calcium and magnesium oxide in order to synthesize materials, capable of performing the adsorption of carbon dioxide. The prototype materials YOS01 to YOS04, from 5 to 30% of CuO compositions were synthesized by the method of impregnation, from CaO and ($Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$), also were synthesized prototypes YOS05 a YOS08 of compositions 5 to 30% copper from MgO, controlling variables such as: the time of contact, synthesis and calcination temperatures. The prototypes were characterized by different techniques such as: volumetry dynamic of adsorption, diffraction of X-rays and area specific BJH. The results indicate that the adsorption of CO_2 is directly related with the composition or load of Cu, with the distribution of sites active in the support and with the structure porous of them materials synthesized.

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 (Aveen et al, 2012 y Wan et al, 2013). Actualmente existen tres tecnologías básicas para la separación de CO_2: absorción, adsorción y los procesos asociados con el uso de membranas; 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 (Góra-Marek et al, 2012; Xi et al, 2015). Recientemente han sido publicados estudios que revisan el estado del arte en el tema (Ma. J. et al, 2015; Kumar et al 2012; Campos et al, 2015; Saidi y Hammami, 2015).

Esta investigación en forma global tiene el interés de desarrollar prototipos basados en óxidos de calcio; YOS01 a YO04 (composiciones de 5 a 30% de cobre) y en óxido de magnesio, prototipos YOS05 a YOS08 (composiciones de 5 a 30% de cobre), con la finalidad de adsorber, abatir o disminuir la concentración de CO_2, particularmente en esta publicación se analizan los resultados de caracterización mediante las técnicas de difracción de Rayos-x, sorción de nitrógeno BJH, y volumetría.

Metodología

Se prepararon ocho muestras del sistema de óxidos CaO-CuO-MgO, cuatro para los prototipos basados en óxido de calcio (CaO-CuO) y cuatro para el soporte de óxido de magnesio (Mg0-CuO) impregnadas con nitrato 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 a 30°C, cuidándose la agitación de manera controlada a 300 rpm; 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, con flujo dinámico de aire, donde permanecieron por un lapso de 5 horas a 500°C, cabe destacar que la temperatura de calcinación fue seleccionada mediante el estudio previo termogravimétrico del precursor de CuO.

Resultados y discusión

Textura

Las muestras YOS01 a YOS08 han sido caracterizadas estructuralmente mediante el uso de un equipo Micromeritics ASAP 2600, utilizando el método Brunauer Joyner y Halenda (BJH) los resultados presentados en la tabla1, para los prototipo YOS01 a 04, correspondientes a las muestras de Ca, indican que el área específica disminuye para todas las muestras, es decir: conforme se incrementa el contenido de Cu, el área y el volumen de poro disminuyen; en cuanto al diámetro de poro éste permanece prácticamente sin cambio. Para los prototipos de Mg YOS05 a 08, el área disminuye drásticamente y el tamaño de poro se incrementa.

Tabla 1. Composición de las muestras sintetizadas y su caracterización textural.

Muestra	Carga % Cu	Área (m^2/g) BJH	Vol. de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (Å)
YOS01/CaO	5 %	21.60	0.138	256.8
YOS02/CaO	10 %	10.27	0.043	168.8
YOS03/CaO	20 %	11.69	0.053	183.6
YOS04/CaO	30 %	11.23	0.052	186.0
YOS05/MgO	5 %	145.25	0.287	79.1
YOS06/MgO	10 %	36.20	0.068	75.9
YOS07/MgO	20 %	32.97	0.083	101.8
YOS08/MgO	30 %	12.28	0.041	135.3

Difracción de Rayos X

Se utilizó un Difractómetro de la marca BRUKER modelo D8FOCUS, instalado en el laboratorio de pesados del Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales de la ESIQIE. Con una fuente de radiación de $CuK\alpha_1$ con velocidad de barrido 2º/min, tamaño de paso de 0.02º/min de 5 a 100º, eje $\theta/2\theta$. Las especies identificadas por la técnica de difracción de rayos-X, correspondientes para Ca, fueron $Ca(OH)_2$, $CaCO_3$, $CaCuO_3$, $Cu(NO_3)_2$, asi como las de Mg encontradas (MgO y CuO), se reportan en las tablas 2 y 3. Los patrones experimentales fueron comparados con los barridos de difracción de compuestos puros almacenados en el Archivo de Difracción de Polvos, correspondientes a las

cartas, listadas en la tabla 2 y 3. Todos los barridos fueron alisados, y se les removió el fondo.

Tabla 2. Cartas cristalográficas correspondientes a las muestras base CaO.

SISTEMA 1			
MUESTRA	CARTA	COMPUESTO	FASE CRISTALINA
YOS-01 YOS-02 YOS-03 YOS-04	00-044-1481	Potlandita; $Ca(OH)_2$	Hexagonal
	00-024-0027	Calcita; $CaCO_3$	Romboédrico
	00-034-0284	Oxido de cobre y calcio; $CaCu_2O3$	Ortorrómbico
	00-034-0282	Oxido de cobre y calcio; Ca_2CuO3	Ortorrómbico
	00-019-0414	Nitrato de cobre hidratado; $Cu(NO_3)_2\ 6H_2O$	-

En la Figura 1 se muestran los difractogramas de las muestras YOS1 al 04, donde se identifican compuestos diferentes a los esperados teóricamente, se observan compuestos obtenidos que al ser calcinado con aire y a una temperatura de 500 °C, para lo cual suponemos que reaccionó el óxido de calcio con los componentes del aire, contribuyendo a la formación de moléculas de $Ca(OH)_2$, Ca_2CuO_3, $CaCu_2O_3$. Por otra parte, se sabe que, si el aire contiene composiciones altas de CO_2 y H_2O, se obtiene el $CaCO_3$ y el $Ca(OH)_2$. Al ser calcinados el $CaCO_3$ con un compuesto $(OH)^{-2}$, se forma nanocompositos tipo $Ca_2CuO_3/CaCu_2O_3$. (Camacho, A.A, 2015, Hernández, H. Y, 2016).

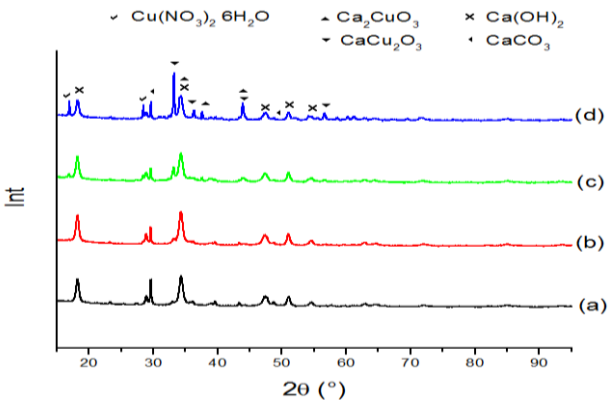


Figura 1. Difractográmas de las muestras base CaO impregnadas de (e) 5% Cu, (f) 10% Cu, (g) 20% Cu, (h) 30% Cu.

En la Figura 3 se muestran los difractogramas de las muestras YOS-05 a 08, se puede observar que todos los soportes presentan señales correspondientes al óxido de magnesio y óxido de cobre, se aprecia como la integración del cobre aumenta al mismo tiempo que disminuye la cristalinidad del óxido de magnesio, siendo más acentuada este aumento en el soporte con mayor cantidad de cobre impregnado en las muestras. Las cartas correspondientes a la identificación se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Cartas cristalográficas correspondientes a las muestras base MgO.

Muestras a base de MgO			
MUESTRA	CARTA	COMPUESTO	FASE CRISTALINA
YOS-05 YOS-06	00-004-0829	Periclasa, MgO	Cubíca
YOS-07 YOS-08	00-041-0254	Ternorita, CuO	Red Monociclíca

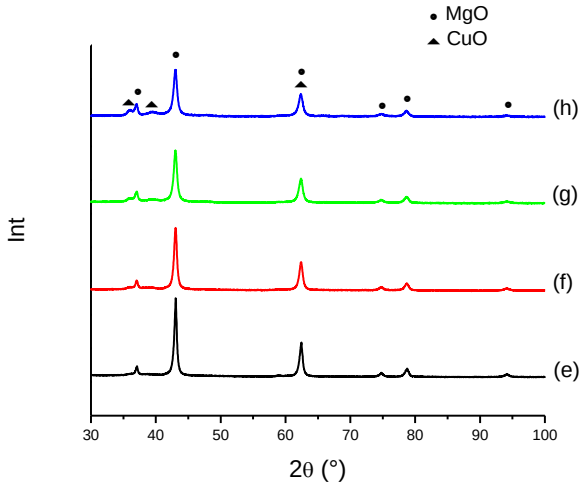


Figura 2. Difractogramas de las muestras base MgO impregnadas de (e) 5% Cu, (f) 10% Cu, (g) 20% Cu, (h) 30% Cu.

Método volumétrico de sorción

Con la finalidad de generar investigación en uno de los temas de actualidad como lo es la búsqueda de nuevas formas de almacenamiento de CO_2, los materiales se evaluaron ocupando como principio el método volumétrico en el cual se mide la variación de la presión de un gas dentro de un volumen conocido, llamado volumen muerto, cuando el gas se pone en contacto con el adsorbente.

La metodología consistió en un pretratamiento y la inyección del CO_2 al sistema, se llevó a cabo en el equipo de la figura 3, siguiendo las siguientes etapas.

1. Se sometió el prototipo, a un proceso de calentamiento mediante un horno a 400°C durante 1 hora, en la cual con ayuda de una bomba se realiza vacio mecánico 10^{-3} mmHg, cada 20 minutos.

2. El enfriamiento de la muestra se llevó hasta 25°C.

3. La inyección de CO_2 y posterior estabilización de la presión (quimisorción), manteniendo constante la temperatura de 25°C.

4. Se realiza nuevamente vacío a la muestra.

5. La inyección de CO_2 y posterior estabilización de la presión (fisisorción), manteniendo constante la temperatura de 25°C.

Figura 3. Sistema de vacio basado en el método volumétrico para la evaluación de adsorción de un gas en un material.

Los resultados obtenidos en el sistema experimental volumétrico para la evaluación de adsorción de CO_2, del sistema 1, correspondientes a CaO/Cu, se grafican en la figura 4 y en la figura 5 las muestras del sistema 2, correspondiente a MgO/Cu.

En cuanto a la capacidad de sorción, se analiza el comportamiento para la muestra YOS1 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.

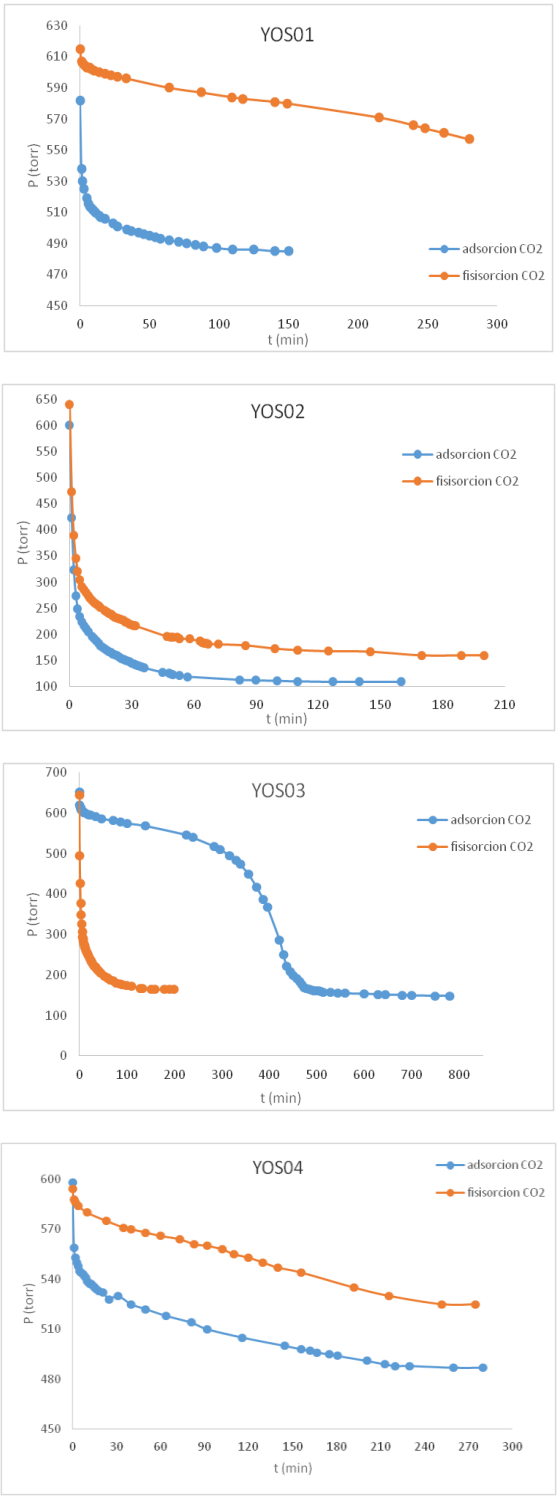
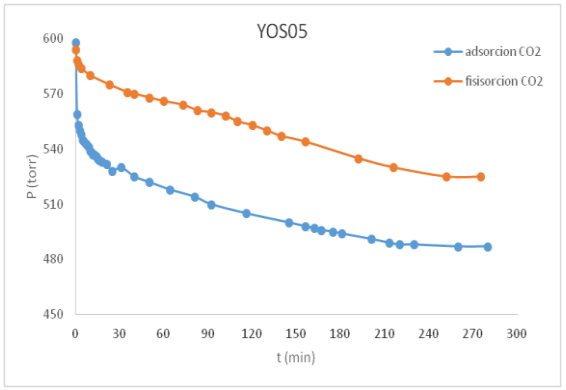
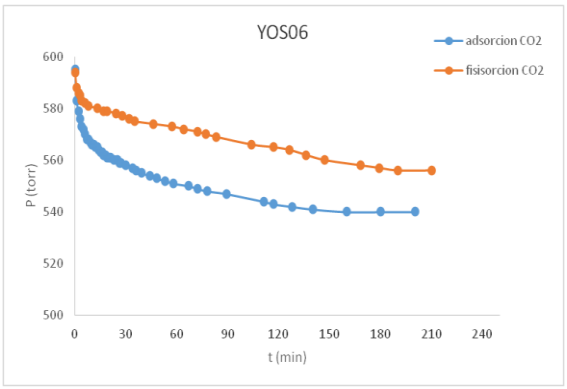
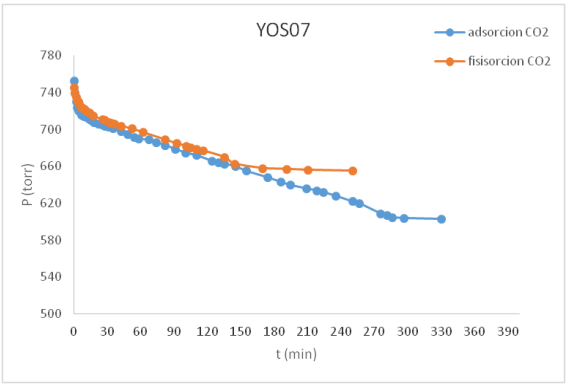


Figura 4. Gráficas de sorción de CO_2 para el sistema 1 CaO/Cu, las muestras YOS01 (5% Cu), YOS02(10% Cu), YOS03 (20% Cu), YOS04 (30% Cu).







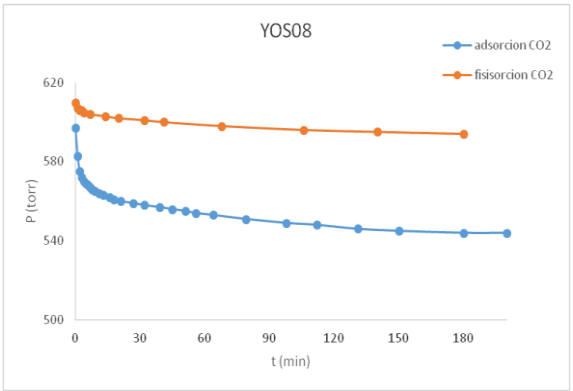


Figura 5. Gráficas de sorción de CO_2 para el sistema 1 CaO/Cu, las muestras YOS1 (5% Cu), YOS2 (10% Cu), YOS3 (20% Cu), YOS4 (30% Cu).

La muestra YOS2 también tiene una fuerte fisisorción y una baja quimisorción, en el rango de 100 a 700 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 210 min, preferentemente 9 a 110 min. Cuando se analiza la muestra con 20% de cobre, muestra YOS3, se indica una capacidad de sorción química más fuerte que la sorción física en el rango de 150 a 700 torr, en tiempos de evaluación de 800 min. La de mayor contenido de cobre, YOS4, 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 0 a 300 minutos. Para los casos evaluados y presentados, se concluye que la capacidad de sorción está asociada al contenido de cobre en el óxido de calcio en la muestra.

Para la muestra con magnesio, YOS05 con 5% de cobre muestra una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 435 a 600 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 300 min. La muestra YOS06 también tiene una fuerte sorción física y una baja sorción química, en el rango de 500 a 600 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 240 min. Cuando se analiza la muestra de con 20% de cobre, muestra YOS07, la misma indica una capacidad de sorción química y sorción física empalmadas, pero ligeramente más la sorción física, en el rango de 550 a 800 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 360 min. La de mayor contenido de cobre, YOS08, indica una capacidad de sorción física más fuerte que la sorción química en el rango de 500 a 650 torr, en tiempos de evaluación de 0 a 200 minutos.

Un análisis a detalle de las moles adsorbidas de CO_2 sobre las diversas muestras sintetizadas, para calcio y para magnesio con Cu impregnado, se muestra en la figura 6 donde se indica que las composiciones de magnesio presentan un efecto promotor si se les compara con las muestras de calcio, un segundo efecto es debido al contenido de cobre en donde se muestra que dependiendo de composición de Cu hay un efecto promotor, con un máximo de cobre de 20%.

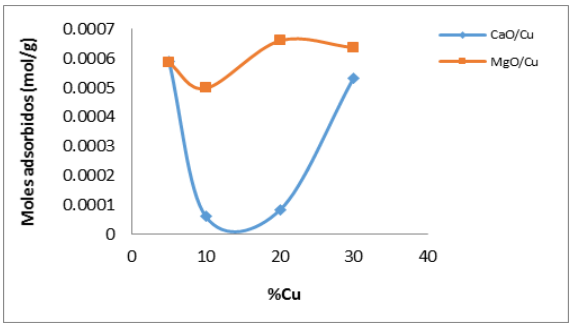


Figura 6. Gráficas de sorción de CO_2 para el sistema 1 CaO/Cu, y el sistema MgO/Cu.

Conclusiones

La capacidad de adsorción real para cada uno de los prototipos tanto de óxido de calcio (YOS1 a 4), como de magnesio (YOS5 a 8), se ve asociado con las composiciones metálicas de los mismos, es decir mayor carga de Cu (30% CuO), mayor adsorción de CO_2, conforme se incrementa el contenido de metal, para las composiciones de 0 a 30%, siendo la muestra de composición 20% de CuO/MgO, la de mejor adsorción, alcanzando valores de 0.0007 mol adsorbido/g) véase la figura 6, por el contrario las muestras de calcio-CuO, presentan valores menores (0.0001 mol/g) en comparación con los de Mg, donde se explica que la formación de diversas especies, no deseadas, inhiben en conjunto el proceso de sorción de CO_2.

Se observa que las muestras presentan áreas (BJH) considerables, pero al aumentar el contenido de cobre en el catalizador este disminuye. En cuanto a las muestras de calcio los valores de áreas son sustancialmente bajos si se les compara con las muestras de magnesio. Las isotermas presentadas para cada sistema vienen siendo del tipo IV con una histéresis del tipo H3, lo cual nos ayuda a saber que el material es de naturaleza mesoporoso.

Finalmente, los resultados de Difracción de rayos-X nos han proporcionado con exactitud el contenido de cada prototipo, siendo de $Ca(OH)_2$, Ca_2CuO_3, $CaCu_2O_3$, $Ca(OH)_2$ y $CaCO_3$, para las muestras de calcio y de MgO y CuO, para las muestras de magnesio.

Agradecimientos

J. Salmones agradece al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado al proyecto de investigación 20140602 "SINTESIS Y CARACTERIZACION DE MATERIALES NANOESTRUCTURADOS BASE NIQUEL Y COBRE PARA EL ALMACENAMIENTO DE DIOXIDO DE CARBONO".

Referencias

Aveen K., Murari P., Ankita K., Sajay V. (2012). Industrial wastes derived solid adsorbents for CO_2 capture: A mini review, *Chemical engineering research and desing* Vol. 40, 1623-11641.

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.

Campos R., Barrios I., Lillo J. (2015). Experimental CO_2 injection: Study of physical changes in sandstone porous media using Hg porosimetry and 3 D pore network models, *Energy Report 1,* 71-79.

D´Alessandro D.M., Smit B., Long B.R. (2010). Carbon dioxide capture: current trends and prospects for new materials, *Angew. Chem. Int.* Ed Vol. 39, p. 6058-6082.

Góra M.K., Palomares A.E., Glanowska A., Sadowska K., Datka J. (2012). Copper sites in zeolites-quantitaive IR studies, *Microporous and Mesoporous Materials* 162-180.

Guojun Y., Zhenyu L., Weize W., Qingya L., (2013). Dynamic adsorption of CO_2 over activated carbon – effect of N_2, *Chemical Engineering Journal* 219, 380-384.

Hernández H.Y. (2016). Evaluación de óxidos de calcio y óxidos de magnesio promovidos con Cu para la adsorción de CO_2. Tesis de Licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.

Honghong Y., Hua D., Xiaolong T., Qiongfen Y., Xuan Z., Haiyan L. (2012). Adsorption equilibrium and kinetics for SO_2, NO, CO_2 on zeolites FAU and LTA, *Journal of Hazardous Materials*, 203-204, p 91-97.

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.W., Morgan B.A.M., Douglas. L. (2006). CO_2 adsorptions in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 91, p 80-86.

Kumar M., Kumar H., Varhney P. (2012). Progress and trends in CO_2 capture/separation technologies, *Energy* 46, 431-441.

Ma J., Sun., N Zhang X., Zhao N., Xiao F., Wei W., Sun Y., (2015). A short review of catalysis for CO_2 conversion, *Catalysis Today* 221-231.

Saidi K., Hammami S. (2015). The impact of CO_2 emissions and economic growth on energy consumption in 58 countries, *Energy Report* 1, 62-70.

Singh R., Ram Reddy., Wilson M.K.S., Joshi K., Diniz da Costa J.C., Webley P. (2009), High temperature materials for CO2 capture, Energy Procedia 1, 623-630.

Xi J., Lei L., Hongguang L., Fukui X., Ning Z., Wei W., Bingsheng Z. (2015). Influence of preparation parameters on the structural properties and the CO2 capture performance of Mg-Zr solid sorbent, Materials Research Bulletin 64, 163-170.

Wan N. R., Wan I., Zatil A.C.R., Mohamad W., Ismail K., Ismail R.M.Y., Mohamed W., Mohamed H.M., Yarmo, (2013). Adsorption-desorption of CO_2 on different type of copper oxides surfaces: Physical and chemical attractions studies, Journal of CO_2 Vol. 2, p. 8-15.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Determinación de las propiedades ácidas en materiales de Al_2O_3 y TiO_2 sulfatados

Romero Flores Adrián[1], Estrada Flores Miriam[2,3], Reza San Germán Carmen Magdalena[2], Hernández Mata Alfonso[2], Manríquez Ramírez María Elena[2]*

[1]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Sección de Estudios de Posgrado e Investigación, Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Colonia Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Ingeniería Química Industrial, Unidad Profesional Adolfo López Mateos. Colonia Lindavista, Delegación Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738, México.
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales, Circuito Exterior S/N, Zona de Institutos, Cuidad Universitaria, C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: marymanriquez@yahoo.com.mx

Recibido:

22/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Al_2O_3, TiO_2, sulfato, propiedades ácidas

Keywords

Al_2O_3, TiO_2, sulphate, acid properties

RESUMEN

La industria química tiene que controlar las reacciones químicas con el fin de obtener productos con cualidades específicas; para ello se han utilizado diversos tipos de catalizadores, sin embargo, son los catalizadores ácidos más importantes en esta industria debido a las muchas reacciones que se aplica. El aumento de materiales ácidos comúnmente se hace por impregnación del grupo sulfato. Por lo tanto, en este trabajo, la mezcla de óxido de TiO_2 con Al_2O_3 es sulfatado para aumentar las propiedades ácidas. Los materiales se sintetizan por el método de precipitación, variando el contenido de Al_2O_3. Técnicas de caracterización se utilizaron como: 1) de XRD, 2) Espectroscopia FTIR 3) Espectrocopía Raman 4) Microscopía electrónica de barrido y 5) Determinación de las propiedades ácido-base por técnicas de adsorción de piridina FTIR.

ABSTRACT

The chemical industry has to control the chemical reactions in order to obtain products with specific qualities; for it have been used various types of catalysts, however, are the most important acid catalysts in this industry due to the many reactions that applies. Increasing acidic materials commonly done by impregnating the sulfate group. Therefore, in this work, the TiO_2 oxide mixture with Al_2O_3 is sulfated for increasing the acid properties. The materials are synthesized by precipitation method, varying the content of Al_2O_3. Characterization techniques were used as: 1) XRD, 2) FTIR Spectroscopy 3) Raman Spectroscopy 4) scanning electron microscopy and 5) Determination of the acid-base properties by pyridine adsorption technique FTIR.

Introducción

Los catalizadores ácidos se han utilizado por largo tiempo en la industria química con el fin de obtener productos de alta calidad, sin embargo, la mayoría de los catalizadores que han usado son líquidos, los cuales son difíciles de separar llevando inmerso un proceso extra para su extracción, que no es total. Esto perjudica económicamente, debido al costo extra que representa un segundo proceso, además es difícil reactivar un catalizador líquido y por tanto implica un desecho perjudicial al medio ambiente (A. Gutiérrez-Alejandre et al 2005).

En años recientes se implementaron los catalizadores ácidos en estado sólido soportados en un oxido con el fin de incrementar la acides, pero hoy en día se están implementando la síntesis de catalizadores mixtos, los cuales al mezclarse y ser parte de un solo producto activo aumentan su acides y eficiencia.

En muchos casos, el mejoramiento de la actividad y la selectividad después de mezclar los óxidos se asocia con la creación de defectos de superficie o con la creación de sitios Brönsted fuertes causados por la necesidad de tener cationes estabilizadores de carga (Ramirez et al., 1993; Wei et al., 1992).

En los últimos años el gran interés hacia el desarrollo, estudio y uso potencial de catalizadores sólidos ácidos, se ha enfocado principalmente, debido a que estos catalizadores, alternativamente, pueden llegar a remplazar a los catalizadores ácidos líquidos muy corrosivos y peligrosos como el HF y el H_2SO_4, que hasta la fecha son utilizados ampliamente en muchas reacciones relacionadas con procesos de hidrocarburos en las refinerías del petróleo, en la síntesis de fármacos y en la química fina (Morterra et al., 1993).

Metodología

Mezclar el Al_2O_3 con 100 mL de la solución 2M de H_2SO_4 y calentar hasta 70°C en con agitación moderada. Mezclar el TiO_2 con 100 mL de la solución 2M de H_2SO_4. Agregar por goteo lento el TiO_2 y dejar calentar a 70°C por 3 horas, la tabla 1 muestra las cantidades de TiO_2 y Al_2O_3 empleadas para cada mezcla. La tabla 1, muestra las cantidades necesarias de TiO_2 y Al_2O_3.

Tabla 1. Cantidades necesarias de TiO_2 y Al_2O_3.

Componente	30% TiO_2 70% Al_2O_3	40% TiO_2 60% Al_2O_3	50% TiO_2 50% Al_2O_3	100% TiO_2	100% Al_2O_3
TiO_2	6 g	8 g	10 g	20 g	0
Al_2O_3	14 g	12 g	10 g	0	20 g

Sulfatación

Los catalizadores fueron sulfatados utilizando al H_2SO_4 como catalizador de hidrólisis y como precursor de los iones sulfato. Estas muestras fueron impregnadas con una solución de H_2SO_4 2M, utilizando 5 ml de esta solución por gramo de muestra.

El procedimiento fue el siguiente: la muestra se coloca en un vaso de precipitado y se adiciona la solución H_2SO_4 se pone en agitación y con leve calentamiento se evapora el agua. Se deja secar. Posteriormente se sometieron a calcinación en una mufla a una temperatura de 400°C por 4 horas. Para el estudio de difracción de rayos X, se utilizó una radiación Cu Kα (λ=1.54 Å) con foco lineal, con 40 KV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija soller con filtro Ni y rendija de 0.5 nm. En la óptica se utilizó un detector Dtx de alta velocidad para obtener los patrones de difracción. Se realizó un barrido de 10-80° con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 1 grado/nim.

Las micrografías se obtuvieron de un microscopío Microscopio Quanta 3D FEG Marca FEI, con una distancia de trabajo (WD) de 4mm, una aceleración de voltaje de 5kV y una presión de vacío de 1.3 bar.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se puede ver la fase Rutilo de la Titania pura, se pueden observan picos en 2θ a 27.2°, 36.3, 41.3, 54.2, 56.7, 62.7 y 69.1 correspondientes a los planos (110), (101), (111), (211), (220), (002), y (301) debidos a la fase rutilo de TiO_2. (JCPDS 84-1286), con parámetros de red a=b 4,5925°A y c=2,9578. También fueron identificados planos cristalinos de la fase α-Al_2O_3 en la muestra pura, estos picos están localizados a 2=θ en 25.57, 35.14, 37.76, 43.33, 46.16, 52.53, 57.47, 61.27, 66.49, 68.18, and 76.84, correspondientes a los planos (d012), (d104), (d110), (d113), (d202), (d024), (d116), (d018), (d214), (d300), and (d101) respectivamente. Y finalmente en las mezclas de TiO_2-Al_2O_3 se pudo observar la obtención de ambas fases (la fase rutilo del TiO_2 y fase de la Al_2O_3), la intensidad de los picos en TiO_2-30, TiO_2-40 y TiO2-50 son semejantes. No se observa la formación de otras fases. (Asli Melike Soylua et al 2014).

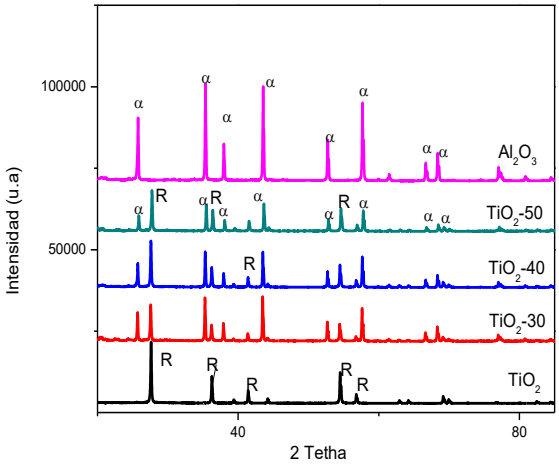


Figura 1. Difracción de Rayos X. del sistema Al_2O_3/TiO_2.

Los sólidos fueron caracterizados por espectroscopia infrarroja; en la Figura 2 se puede observar los espectros de las diferentes preparaciones, los espectros fueron tomados en la región de 3500 a 500 cm^{-1}. A mayores números de onda están localizadas las bandas debido a la tensión de grupo C-H en 2932, 2962 y 2989 cm^{-1} aproximadamente. Bandas a 1054, 1036 y 1015 cm^{-1}, son características de iones sulfato con una simetría C_{2v} (ligando bidentado) (Jong Rack Sohn, 2005). No se muestran otras bandas.

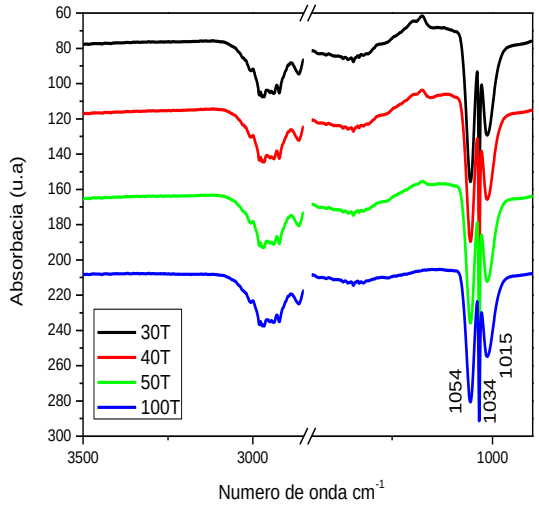


Figura 2. Espectro FTIR del sistema Al_2O_3/TiO_2.

La Figura 3 muestra el espectro Raman de los catalizadores de Al_2O_3 sobre TiO_2, variando el contenido de TiO_2, En todas las preparaciones se presentan bandas características de la fase rutilo con picos a 140.2, 235.5, 445.8, 609.5 cm^{-1}. Se puede ver que los picos de la fase rutilo son más intensos en el TiO_2 puro y a medida que se adiciona el Al_2O_3 la intensidad de los picos disminuye.

Por esta técnica no se observan otras fases, en la tabla VI-se presentan los modos Raman obtenidos para la fase rutilo y la fase anatasa. Las señales más intensas son obtenidas en los modos Raman Eg y A1g, menos intensos son B1g y mult-foton, todos de la fase Rutilo.

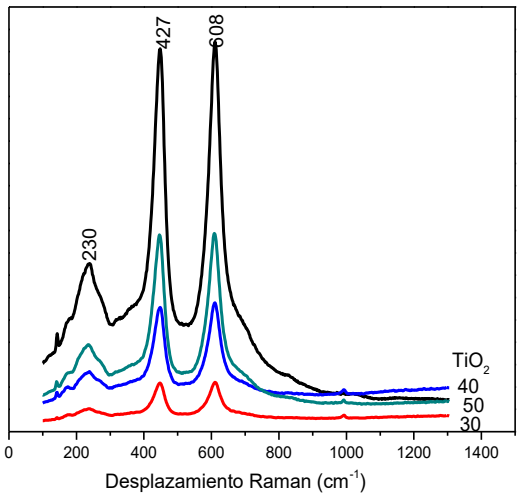


Figura 3. Espectro Raman del sistema Al_2O_3/TiO_2.

El análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de adsorción en piridina en materiales sólidos ácidos, nos permite determinar cuantitativamente y cualitativamente los sitios ácidos y diferenciar entre los diferentes tipos de sitios ácidos Lewis y/o Brönsted presentes en los materiales sólidos ácidos; así también como determinar la fuerza de estos sitios por efecto de la temperatura. Para esto se utilizan las bandas específicas que se generan en el espectro cuando la piridina en fase gas se adsorbe de diferentes formas en las muestras (Tabla 2).

Tabla 2. Coordinación de la piridina sobre los sitios ácidos. (Bert M. et al 1996).

Adsorción cm^{-1}	Piridina	Tipo de sitio ácido
1445	Piridina	Lewis
1490	Piridina + ion	Lewis-Brönsted
1545	piridonio	Brönsted
1576	Ion piridonio	Lewis
1600	Piridina	Lewis
1635	Piridina	Brönsted
	Ion piridonio	

La señal a 1543 cm^{-1} indica la presencia de sitios tipo Brönsted en éstos materiales, ésta señal es ocasionada por iones piridonio que se forman por la transferencia de protones desde los grupos hidróxilicos ácidos del material a la base orgánica utilizada como molécula

prueba (piridina). Hacia mayores números de onda se encuentra otro grupo de bandas que corroboran estas asignaciones. A 1600 cm^{-1} se presenta una banda que sigue un comportamiento idéntico con la banda 1443 cm^{-1}, lo que nos permite asignarla como sitios tipo Lewis fuertes, mientras que la señal a 1575 cm^{-1} se asigna a sitios Lewis débiles. (T. López et al 2000).

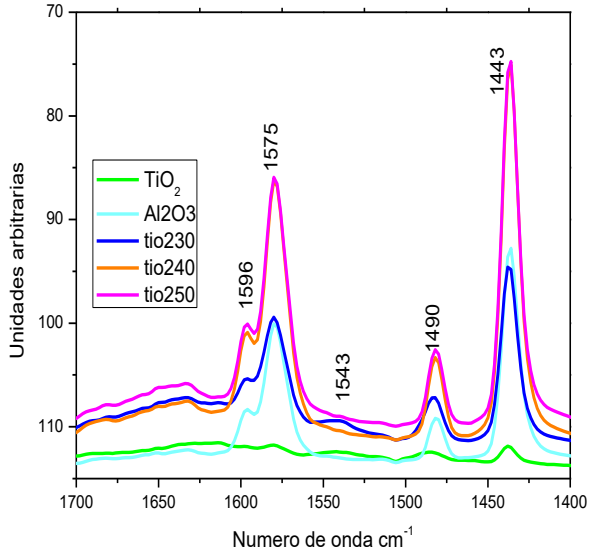


Figura 4. Espectro FTIR del sistema Al_2O_3/TiO_2.

Como se puede ver en todas las preparaciones se tiene acidez tipo Lewis poca acidez es presentada para el catalizador de TiO_2 puro, sin embargo, la Al_2O_3 presenta buena acidez tipo Lewis, en las mezclas la acidez se incrementó de manera considerable, y se incrementa cuando la adición de Al_2O_3 es mayor, incluso en la muestra TiO_2 - 30 se observa la presencia de sitios Brönsted (J. Zhang et al 2000).

La acidez se incrementa debido a que cuando un material es sulfatado se genera la siguiente estructura.

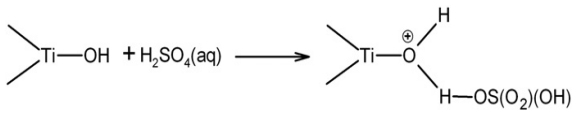


Figura 5. Generación de la acidez mediante la sulfatación.

En la micrografía del Al_2O_3 (Figura 6) se puede observar grandes estructuras con morfología irregulares. Se observan aglomeración partículas semiesféricas apiladas una sobre la otra, impidiendo la medición del tamaño de partícula, con un tamaño quizás tres veces mayor a la micra (A. Kogelbauer et al 2000).

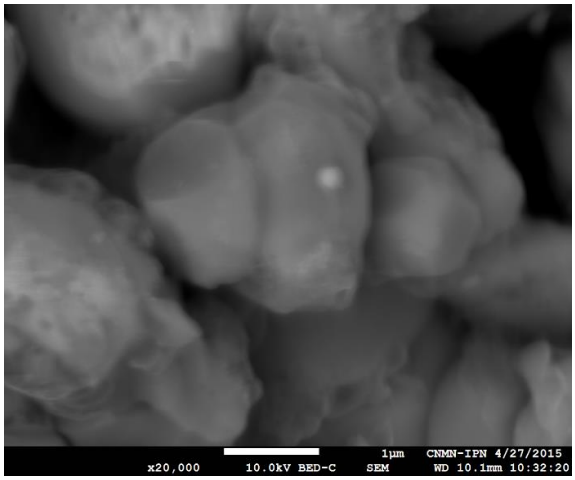


Figura 6. Micrografía obtenida por SEM de Al_2O_3.

El TiO_2 puro (Figura 7) presenta un contraste de fase y una formación irregular de las partículas, se puede observar la formación de barrilas de gran longitud, la cual es difícil medir, sobre las barrillas, se observa la formación de pequeñas partículas semiesféricas de aproximadamente 100 nm.

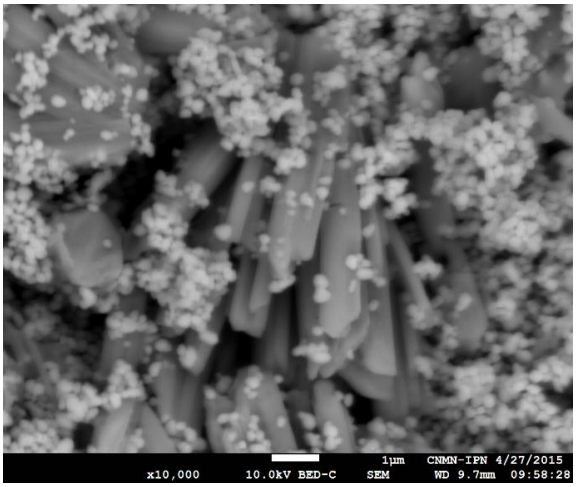


Figura 7. Micrografía obtenida por SEM de TiO_2.

En la Figura 8 se observa la micrografía de la muestra de TiO_2 – 30, en donde presenta mucha similitud con la muestra de TiO_2 puro, además, se puede ver el contraste de fases y la formación de barrillas y sobre ellas las partículas semiesféricas de aproximadamente 100 nm.

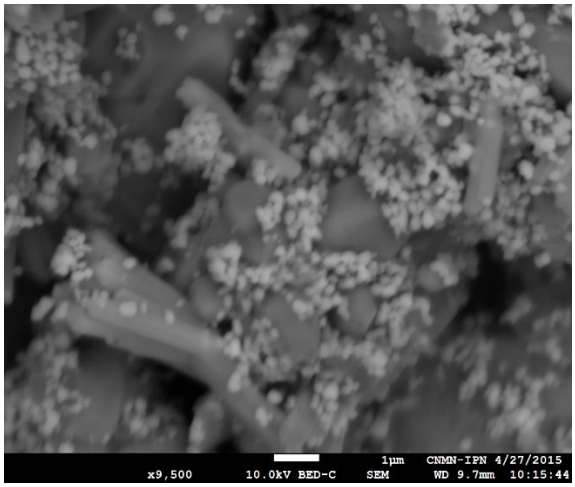


Figura 8. Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 30.

En la Figura 9 se presenta la micrografía de la composición TiO_2 – 40 se puede observar también un contraste de fases, a diferencia de las muestras anteriores no se observa la formación de barrillas, se observa la formación estructuras similares al Al_2O_3 y sobre ellas la otra fase con partículas semiesféricas de similar tamaño, es decir menor a los 100 nm.

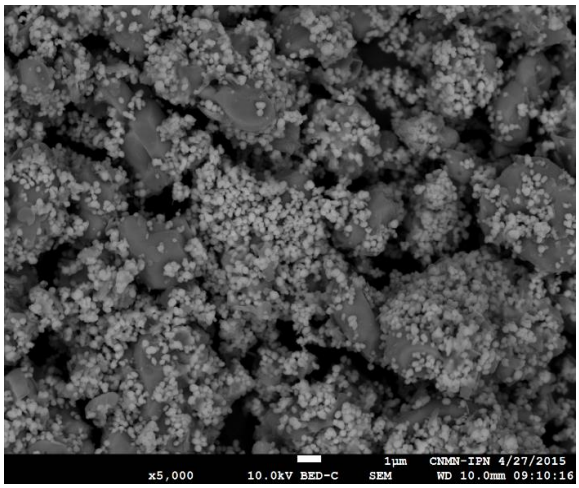


Figura 9. Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 40.

Finalmente, en la micrografía obtenida para la muestra TiO_2 - 50 mostrada en la Figura 10 presenta la formación de estructuras similares a la Al_2O_3 y estructuras similares al TiO_2, es decir la formación de las barrillas, de hecho, se realizó una amplificación mostrada en la Figura 11 para mostrar la formación de las barrillas. Sobre ambas estructuras también es observada la formación de pequeñas partículas semiesféricas.

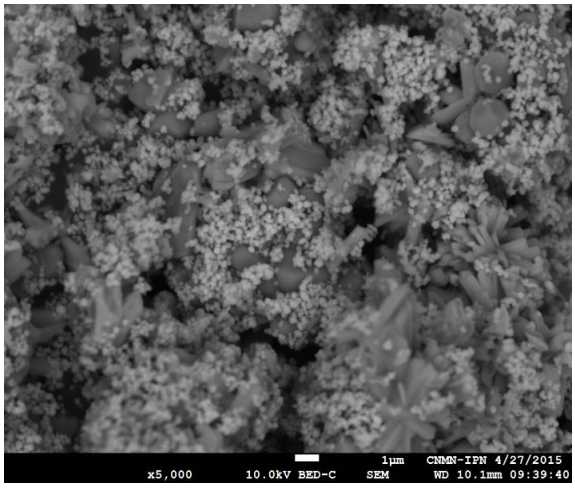


Figura 10. Micrografía obtenida por SEM de TiO_2 - 50.

Figura 11. Ampliación de la micrografía obtenida por SEM de TIO_2 - 50.

En los últimos 40 años se han desarrollado más de trescientos sólidos ácidos, básicos y ácidos- básicos, sin embargo, el número de catalizadores ácidos es mayor debido a la demanda que tienen por parte de la industrial de la refinación del petróleo y la industria petroquímica.

En la Tabla 3 se muestran los tipos procesos industriales que usan catalizadores ácidos.

La Tabla 4 contiene los tipos de catalizadores usados en los procesos industriales anteriores.

Tabla 3. Procesos industriales en los que se hace uso de la catálisis acida.

Tipo de proceso	
Isomerización	Desintegración (cracking)
Alquilación	Hidratación
Eterificación	Oligomerización y polimerización
Animación	Procesos MTG/MTO
Deshidratación y condensación	Hidrodesintegración
Aromatización	Hidrogenación
Esterificación	MTBE a i-C_4
Dismutación	Otros

Tabla 4. Tipos de catalizadores usados en los procesos industriales.

Tipos de catalizadores
Zeolitas
Óxidos y Óxidos complejos
Resinas con ion de intercambio
Fosfatos
Sólidos ácidos
Arcillas
Enzimas
Sulfatos, carbonatos
Polisiloxanos sulfonatados

Las tablas anteriores son mostradas únicamente para hacer referencia a las posibles aplicaciones de los sólidos ácidos preparados en este trabajo. Como ya se ha mencionado los catalizadores ácidos se usan en una gran variedad de reacciones en las interfaces sólido gas o bien líquido-sólido con el fin de entender los mecanismos de su acción catalítica y selectividad y super acidez, las interacciones que se generan entre sólidos y los agentes dopantes y estos metales soportados. Los sólidos súper ácidos se han aplicado sobre todo en los procesos de refinación del petróleo. Debido a la acción promotora de SO2 los sólidos pueden llegar a ser súper ácidos, y se debe a que las especies S=O son especies catalíticamente activas, donde la interacción del sulfato con los cationes metálicos que actúan como sitios Lewis, como fue observado por la adsorción de la piridina (D. Vassena et al 2000).

Conclusiones

Se prepararon catalizadores de TiO_2-Al_2O_3 con diferente relación molara los cuales fueron sulfatados para generar un incremento en la acidez. La acidez fue determinada mediante la adsorción de piridina, observando un notable incremento en la mezcla de los sólidos, en comparación con los sólidos puros. Se observó una fuerte acidez tipo Lewis con un incremento en la fuerza acida, cuando se incrementa la cantidad de Al_2O_3 en el sólido.

Los materiales fueron caracterizados por espectroscopía FTIR donde se observó la adsorción de los grupos sulfatos sobre los diferentes materiales. Difracción de rayos X mostro la fase alfa de la alúmina y la fase rutilo de la Titania y en mezcla de óxidos se pudo diferenciar ambas fases. Por Raman únicamente se pudo ver la fase rutilo de la Titania. Por microscopia de barrido se pudo observar para la alúmina la formación de grandes cúmulos de partículas esférica y en el caso de la Titania la formación de barrillas, en el caso le la mezcla de óxidos se pudo ver la formación de ambas morfologías, donde se puede apreciar la formación de varillas y pequeñas partículas esférica.

Agradecimientos

Gracias al Instituto de Nanociencia y Nanotecnología por su soporte técnico y al IPN por el soporte financiero (Proyecto SIP 20161196).

Referencias

A. Kogelbauer, D. Vassena, R. Prins, and J.N. Armor. (2000). "Solid Acids as Substitutes for Sulfuric Acid in the Liquid Phase Nitration of Toluene to Nitrotoluene and Dinitrotoluene" Catalysis Today 55: 151–160.

Asli Melike Soylua, Meryem Polat a, Deniz Altunoz Erdogana, Zafer Saya, Cansu Yıldırımb, Özgür Birer b,c, Emrah Ozensoya. (2014) TiO2–Al2O3 binary mixed oxide surfaces for photocatalytic NOx abatement. Applied Surface Science 318: 142–149

A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, I.J. Val, M. Peñuelas-Galaz, P. Sánchez-Neri, P. Torres-Mancera. (2005). Activity of NiW catalysts supported on TiO2–Al2O3 mixed oxides: effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT, Catalysis Today 107–108: 879–884.

D. Vassena, A. Kogelbauer, and R. Prins. (2000)."Potential Routes for the Nitration of Toluene and Nitrotoluene with Solid Acids", Catalysis Today, 60:***275***–287.

Bert M. Weckhuysen and Israel E. Wachs. (1996). In Situ Raman Spectroscopy of Supported Chromium Oxide Catalysts: Reactivity Studies with Methanol and Butane *J. Phys. Chem.*, 100 (34): 14437–14442.

J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse. (1993) Titaniaalumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts, Applied Catalysis A 93: 163–180.

Jong Rack Sohn and Jun Seob Lim. (2005). Al2O3-Promoted Highly Active Catalyst, $NiSO_4/Al2O_3$-TiO_2 for Ethylene Dimerization Bull. Korean Chem. Soc., 26:1029-1030.

J. Zhang, Q. Xu, Z. Feng, M. Li, C. Li (2007). "Importance of the Relationship between Surface Phases and Photocatalytic Activity of TiO2", Angew Chem Int. 47:1766- 1769.

Klug, H; Alexander, (1954). L. X Ray Diffraction Procedures. New York (USA): John Wiley. p. 410.

Morterra C., Cerrato *G.,* Emanuel C. *and* Bolis, V. *(*1993*).* 'On the surface acidity of some sulfate-doped. ZrO2 catalysts', *J. Catal*. *142*:*349*–367.

T. Lopez. M.E., Manríquez R., Gómez A., Campero M.E. Llanos. (2000). Sol–gel copper–magnesia–silica mixed oxides. Materials Letters 46: 21–29.

Z.B. Wei., Q. Xin, G.X. Xiong. (1992). Investigation of the sulfidation of Mo/TiO_2–Al_2O_3 catalysts by TPS and LRS, Catalysis Letters 15: 255–267.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de β-nitro estirenos en presencia de MCM-41/Al

Fernando López Oscar[1], Vergara Arenas Blanca Ivonne[1], Morales Serna José Antonio[1], Lara Corona Victor Hugo[1], Lomas Romero Leticia[1]*, Negrón Silva Guillermo Enrique[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:

3/Junio/2016

Aceptado:

8/Julio/2016

Palabras clave

MCM-41, catálisis, nitroestirenos

Keywords

MCM-41, catalysis, nitrostyrenes

RESUMEN

En este trabajo se describe un nuevo protocolo para la síntesis de *trans*-β-nitroestirenos a través de una catálisis cooperativa, mediante el empleo de MCM-41 y MCM-41/Al en presencia de aminas secundarias, las cuales influyen directamente en el proceso de condensación entre un aldehído y nitrometano (reacción de Henry). Los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted presentes en el material, permiten la activación directa de los grupos carbonilo para la formación de un ion iminio, que es el intermediario en el proceso de condensación. La eficiencia y la simplicidad operativa de este protocolo fue demostrado por la reutilización del material dos veces con buenos rendimientos, sin que este sea reactivado a altas temperaturas.

ABSTRACT

A convenient protocol for the synthesis of trans-β-nitrostyrenes has been achieved, through a cooperative catalysis by employing MCM-41 and MCM-41/Al with secondary amines that directly influence the condensation process between an aldehyde and nitromethane (Henry reaction). Brønsted and Lewis catalytic acid sites present in the material allowed for the direct activation of carbonyl groups by the formation of an iminium ion. At the same time, MCM-41 allows for the formation of nitronic acid, which is the C–C bond precursor. The efficiency and operational simplicity of this protocol was demonstrated by the reuse of the material two times with very good yields, without the requirement of reactivation at high temperatures.

Introducción

El MCM-41 o Mobil Composition de la Materia No. 41, es un material mesoporoso con una estructura jerárquica. Pertenece a la familia de los silicatos y aluminosilicatos, que fue descubierto por los investigadores de Mobil Oil Corporation.

La estructura de este material representa un ordenamiento hexagonal de canales cilíndricos, compuesto de sílice amorfa que poseen altas áreas superficiales (800-1400 m^2/g) y poros de diámetro entre 20 y 100 Å dependiendo de las condiciones de síntesis (Velu, 2002). Las características estructurales y texturales de estos tamices moleculares están directamente relacionados con las condiciones de síntesis: el pH, la presencia de electrolitos, la temperatura, los disolventes y el tiempo de envejecimiento en la preparación. Uno de los factores clave en la síntesis de materiales de esta familia, es la presencia de moléculas surfactantes durante la preparación de los mismos, que dan lugar a la formación de estructuras de micelas, siendo responsables de la unión y polimerización de las estructuras inorgánicas alrededor de dichas estructuras (Zhao y Lu, 1998).

Un aspecto importante de los materiales mesoestructurados, es la posibilidad de incorporar metales de transición que incrementa notablemente sus potenciales aplicaciones. La matriz silícea proporciona una alta estabilidad térmica, mecánica y estructural, mientras que los metales constituyen las especies catalíticamente activas.

La incorporación de metales de transición en la estructura de MCM-41, es de interés debido a que promueve la aparición de sitios catalíticos activos (ácido o redox) (Iwanami et al, 2010). Cuando se agregan iones de metales de transición dentro de la red de sílice, se agrega mayor acidez al material, que puede adaptarse a ellos para aplicaciones en catálisis heterogénea, tales como craqueo catalítico de hidrocarburos, isomerización, hidrodesulfuración, reacciones de oxidación, hidroxilación y epoxidación de olefinas y compuestos aromáticos, fenoles. (Negrón et al., 2008)

Las propiedades térmicas y estructurales de un soporte catalítico, en este caso el material mesoporoso, son determinantes en las propiedades catalíticas del sistema, ya que éstas se verán afectadas al variar parámetros como área específica, temperatura de cristalización, estructura porosa, sitios ácidos-básicos y tipos de metales.

En este trabajo se llevó a cabo la reacción de Henry utilizando un nanomaterial como catalizador heterogéneo. (Negrón et al., 2015)

Metodología

Síntesis de MCM-41

Se adicionaron 7.3 g de CTABr (bromuro de cetiltrimetilamonio) a 200 ml de agua desionizada con agitación a 30°C, hasta formar una solución transparente, se continúa la agitación a temperatura ambiente, a la cual se le adicionan 3.3 mL de etilamina, 18 mL de hidróxido de tetrametilamonio y 22.4 mL de tetraetilortosilano al término de la adición se forma un gel blanco el cual se deja agitando durante 20 minutos. Se obtuvo un precipitado blanco, se recuperó por filtración y se lavó con 2 L de agua desionizada. El material se secó en una estufa a 60°C y se calcinó a 540°C por 6 horas con flujo de aire.

MCM-41 dopado con Al

A 3 g de MCMC-41 se adicionaron 4 mL de agua desionizada, por otra parte, se realizó una solución de 1.5 g de nitrato de aluminio nonahidratado en 4 mL de agua desionizada. La solución del nitrato se agregó a la del MCM-41 y se dejó en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Se observan partículas suspendidas en el medio color blanco, se decantó y se secó en una estufa a 80 °C.

Síntesis de *trans*-β-nitroestireno

En un tubo de microondas de10 mL y dentro una barra magnética, se adicionaron 50 mg de Al-MCM-41, 1 mL de tolueno, 3 mmol (0.16 mL) de nitrometano, 1 mmol de aldehído y 10% mol (0.1mmol) de piperidina, se calentó a 110°C durante 30 minutos en un reactor de microondas. El Al-MCM-41 se removió mediante centrifugación (5 minutos a 2500 rpm), se lavó 5 veces con CH_2Cl_2 (5 mL), el disolvente se evaporó hasta sequedad. El producto se purificó por cromatografía en columna (EtOAc-Eter de petróleo 20:80).

Resultados y discusión

Caracterización de los nanomateriales

Los tres nanomateriales se caracterizaron por difracción de rayos X.

MCM-41

En la figura 1 se muestra el difractograma del MCM-41 en el cual se observan las reflexiones 2θ en 2.4 y 4.0°.

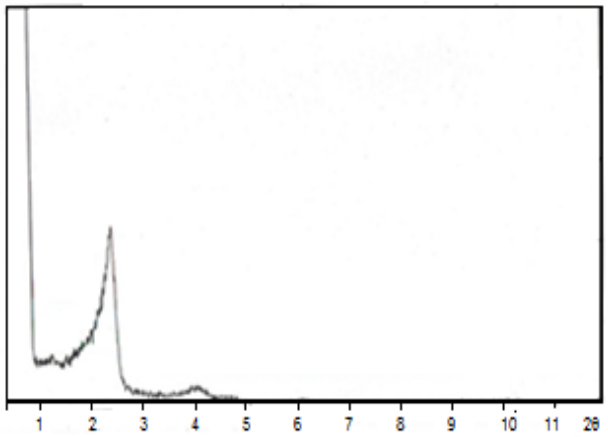


Figura 1. Difractograma del MCM-41.

Al-MCM-41

En la figura 2 se muestra el difractograma del MCM-41 dopado con aluminio, en el cual, se observan las reflexiones 2θ en 2.3 y 4.0°.

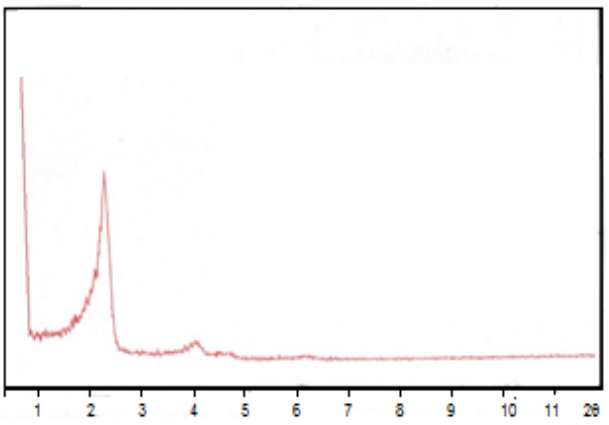
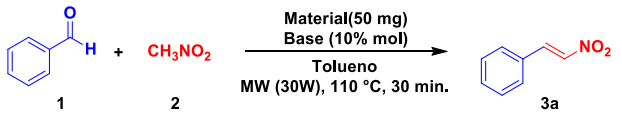


Figura 2. Difractograma *del* Al-MCM-41.

Síntesis de *trans*-β-nitroestieno

Con la idea de evaluar las propiedades catalíticas de los materiales, se estudió la reacción de Henry, la cual permite obtener β-nitroestirenos a partir de benzaldehído **1** y nitrometano **2**, en presencia de un nanomaterial como catalizador. La reacción se llevó a cabo con 1mmol de **1**, 3 mmol de **2**, 50 mg de MCM-41 y 10 %mol de piperidina en tolueno, a 110 °C durante 30 minutos en un horno de microondas. Por cromatografía de capa fina, se observó la formación del compuesto **3a**. Posteriormente, el MCM-41 se removió de la mezcla de reacción por centrifugación y el producto se obtuvo con un 45 % de rendimiento del β-nitroestirenos, identificado por resonancia magnética nuclear, (Tabla 1, ensayo 1). Por otra parte, se evaluó la influencia que tiene la presencia de un metal en la acidez del material, y por lo tanto en el rendimiento de la reacción orgánica. De esta forma, el MCM-41 fue dopado con aluminio, para posteriormente realizar la reacción orgánica en presencia de piperidina. El producto deseado se obtuvo con un 80% de rendimiento (Tabla 1, ensayo 2). Al llevar a cabo la misma reacción utilizando Al-MCM-41 en ausencia de piperidina, no se observó formación del producto (Tabla 1, ensayo 3). Este resultado indica que la amina es importante en la catálisis de la reacción, debido a la activación del grupo carbonilo mediante la formación del ión iminio (MacMillan, 2008). En el ensayo 4 se llevó a cabo la reacción en ausencia de nanomaterial obteniendo 40% de rendimiento. Este resultado demuestra que también es importante la presencia del material para obtener altos rendimientos en la reacción orgánica.

Tabla 1. Síntesis de *trans*-β-nitroestireno en presencia de MCM-41[a].



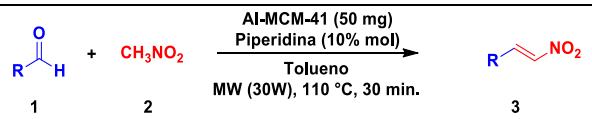
1 2 3a

Ensayo	Material	Base	Rendimiento % [b]
1	MCM-41	Piperidina	45
2	Al-MCM-41	Piperidina	80
3	Al-MCM-41	--	0
4	--	Piperidina	40

[a]Condiciones: benzaldehído 1a (1 mmol), nitromenano (3 mmol), piperidina (0.1 mmol), tolueno (1 mL). [b]Rendimientos aislados por cromatografía en columna.

Una vez obtenidas las condiciones óptimas de reacción, se llevó a cabo la síntesis de una familia de *trans*-β-nitroestirenos. Para lograr lo anterior, se varió el sustrato aldehído (Tabla 2). Al usar 3-anisaldehido y 4-anisaldehído se obtuvo 65 y 60% de rendimiento (Tabla 2, ensayo 1 y 2), cuando se utilizó 4-metil benzaldehído se obtuvo 80% de rendimiento del producto deseado (Tabla 2, ensayo 3), y al usar un aldehído sustituido con un halógeno (4 bromo benzaldehído) el rendimiento fue bajo al obtener 40% del compuesto de interés (Tabla 2, ensayo 4), finalmente se utilizó el 4-nitrobenzaldehido obteniendo 50% de rendimiento del compuesto de interés.

Tabla 2. Síntesis de β-nitroestirenos variando el sustrato aldehído[a]



1 2 3

Ensayo	Aldehído	Rendimiento % [b]
1	3-$MeOC_6H_4$	65
2	4-$MeOC_6H_4$	60
3	4-MeC_6H_4	80
4	4 BrC_6H_4	40
5	4-$NO_2C_6H_4$	50

[a]Condiciones: aldehído 1 (1 mmol), nitromenano (3 mmol), piperidina (0.1 mmol), tolueno (1 mL). [b]Rendimientos aislados por cromatografía en columna.

Conclusiones

Se logró la síntesis del β-nitroestireno empleando los nanomateriales de MCM-41 y Al-MCM-41 en buenos rendimientos. Se observó que, al dopar el material con aluminio, el rendimiento de la reacción orgánica se incrementa, esto como consecuencia de una mayor acidez del material. Al mismo tiempo, se observó que para alcanzar un proceso eficiente es necesario realizar la reacción en presencia de una amina secundaria como co-catalizador.

Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo con el apoyo de CONACyT, mediante el proyecto número 181448.

Referencias

Iwanami K., Seo H., Choi J.C., Sakakura T., Yasuda H. (2010). Al-MCM-41 catalyzed three-component Strecker-type synthesis of a-aminonitriles., *Tetrahedron* 66: 1898–1901

MacMillan D.W.C., (2008), The advent and evelopment of organocatalysis, *Nature, 455:* 304-.308.

Negron S.G.E., Hernández R.C.X., Angeles B.D., Lomas R.L., González Z.E. (2008). Microwave-Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalized Regioselective Synthesis of β-Amino Alcohols Under Solventless Conditions, *Molecules,* 13: 977-985

R. González O.R., Vergara A.B. I., Negrón S.G.E., Angeles B.D., Lomas R.L., Gutiérrez C.A., Lara V.H., Morales S.J.A. (2015). Synthesis of β-nitrostyrenes in the presence of sulfated zirconia and secondary amines, *RSC Adv.,* 5: 99188-99192.

Velu, S. Wang, L. Okazaki. Suzuki, K. Tomura, S. (2002). Characterizacion of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehyides, *Microporous and Mesoporous Materials,* 54: 113-126

X. S. Zhao and G. Q. Lu. (1998). Modification of MCM-41 by surface silylation with Trimethylchlorosilane and Adsorption Study, *J. Phys. Chem. B*, 102: 1556-1561

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de 1,2,3-Triazoles catalizados por hidróxido doble laminar Fe/Mg

García Flores Arturo[1], Rodríguez Ramírez Ricardo Iván[1], Ángeles Beltrán Deyanira[2], Gutiérrez Carrillo Atilano[1], Lomas Romero Leticia[1*], Negrón Silva Guillermo Enrique[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:

3/Junio/2016

Aceptado:

8/Julio/2016

Palabras clave

Hidrotalcita, catálisis Huisgen

Keywords

Hydrotalcite, catalysis, Huisgen

RESUMEN

Se lograron obtener 1,2,3-triazoles utilizando como catalizador un hidróxido doble laminar de Fe y Mg, por medio de reacción de ciclo adición tipo Huisgen, entre azida de sodio y fenilacetileno (reacción de tipo Huisgen) con excelentes rendimientos utilizando una mezcla de EtOH y H_2O como disolvente en calentamiento por irradiación de microondas. El rendimiento de la reacción es el resultado de ambos procesos catalíticos heterogéneos y homogéneos, como consecuencia de la captura de Fe por el ascorbato de sodio. Aunque las condiciones de reacción apropiadas se emplean (EtOH y H_2O, 80 ° C MW, 30 min.), no se observó la degradación del hidróxido doble laminar.

ABSTRACT

Fe/Mg layered double hydroxide (LDH), promotes the formation of 1,2,3-triazoles from an alkyne azide cycloaddition reaction (Huisgen type reaction) with excellent yields using an EtOH and H_2O mixture as the solvent under microwave heating. The yield of the reaction is the result of both heterogeneous and homogeneous catalytic processes, as a consequence of capturing Fe from the material by sodium ascorbate. Although the appropriate reaction conditions were employed (EtOH and H2O, 80 °C MW, 30 min.), the degradation of layered double hydroxide was not observed.

Introducción

Las hidrotalcitas son descritas como un conjunto natural de láminas formadas por hidróxidos de magnesio y aluminio. (Lewin et al., 2001) Por su estructura química, las hidrotalcitas (HT) forman parte de una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas. Este tipo de arcillas pueden sintetizarse y reciben el nombre desde hidróxidos dobles laminares (HDLs). (Negrón et al., 2000) En ambos casos, naturales o sintéticas, su fórmula general es: $[M(II)^{1-x}M(III)^{x}(OH)_2](A^{n-})n/x)\bullet mH_2O$, donde M(II)= Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} etc., y M(III)= Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, etc., A= $(CO_3)^{2-}$, Cl^-, $(NO_3)^{-1}$, $(SO_4)^{2-}$, etc. Un ejemplo común de este tipo de materiales son los que contienen Mg^{+2}/Al^{+3}de fórmula: $(Mg_6Al_2CO_3\ (OH)_{16}\bullet 4H_2O)$ (Figura 1). (Alvarez et al., 2012)

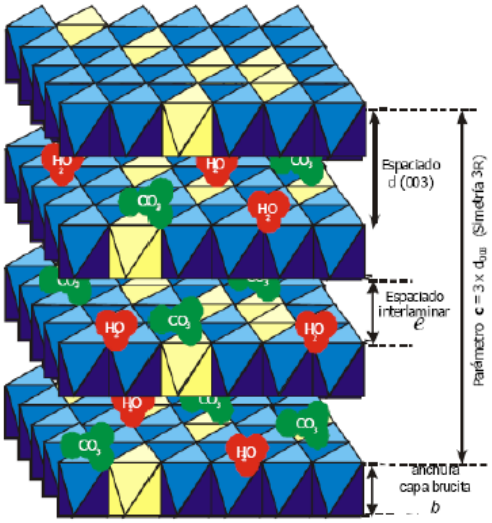


Figura 1. Hidróxido doble laminar.

La estructura de los HDLs es similar a la del hidróxido de magnesio, comúnmente llamado brucita $Mg(OH)_2$, donde las capas se apilan una sobre la otra y se mantienen unidas por débiles interacciones entre los hidrógenos (Ambrogi et al., 2003).

Una de las propiedades más importantes que presentan estos materiales, es la reconstrucción de su estructura doble laminar original, a partir del material calcinado, es decir de la mezcla de óxidos metálicos. (Negrón et al., 2013) Este fenómeno se observa una vez que el material calcinado se pone en contacto con disoluciones que contienen el anión inicial u otro diferente, o también se puede reconstruir al tratar la hidrotalcita con vapor de agua en presencia de CO_2 (Figura 2). A este fenómeno se le conoce como efecto memoria (C. Xu et al., 2013).

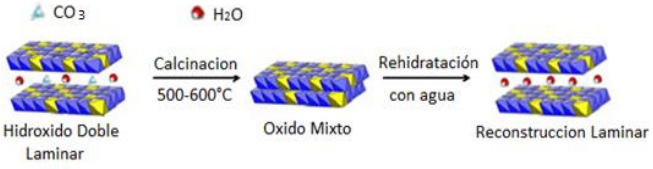


Figura 2. Efecto memoria de las HDLs

Metodología

Síntesis de Hidrotalcita Fe/Mg

Se preparó una solución de 12.8 g de $Mg(NO_3)_2$ y 10.1 g de $Fe(NO_3)_3$ en 25 mL de agua desionizada, la cual se adicionó gota a gota durante 3 horas a una solución acuosa de 7 g de NaOH y 4.8g de Na_2CO_3 en 35mL de agua desionizada, agitando vigorosamente hasta obtener un gel de color café. El gel obtenido se colocó en un baño de aceite a 60 °C durante 24 horas, se dejó enfriar y se efectuaron lavados con agua desionizada hasta pH 8, después se secó en una estufa durante 18 horas a 120°C.

Síntesis de 1,2,3-triazoles

En un tubo de microondas provisto de una barra magnética se colocó azida de sodio (78 mg, 1.2 mmol), fenilacetileno (0.11 mL, 1.0 mmol), el correspondiente halogenuro de bencilo (1.2 mmol), HDLs- Fe-Mg (50 mg) y ascorbato de sodio (50 mg) en una mezcla de etanol-agua (1.5 mL, 2:1 *v*/*v*). El tubo de reacción se calentó a 80°C (MW, 3-5 W) durante 30 minutos. Después al tubo de reacción se le adicionó CH_2Cl_2 (5 mL) y mediante centrifugación (10 minutos a 1500 rpm, 5 veces) se removió el material. La fase orgánica se secó con Na_2SO_4 anhidro. Después a la fase orgánica se le adicionó carbón activado, la cual se calentó y se filtró con celita, y se lavó 5 veces con 5 mL de CH_2Cl_2. El disolvente se evaporó y el producto se recristalizó con CH_2Cl_2-éter de petróleo (1:1, *v*/*v*). Estos productos fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C.

Resultados y discusión

Caracterización de HDLs-Fe-Mg

El hidróxido doble laminar se caracterizó por difracción de rayos X. En la Figura 3 se muestra el difractograma del HDLs-Fe-Mg, con los planos (0 0 3), (0 0 6), (0 1 2), (0 1 5), (0 1 8), (1 1 0) y (1 1 3). La determinación de las distancias interplanares en este material se realizó mediante la ley de Bragg, obteniendo distancias de 7.4 a 1.4 Å.

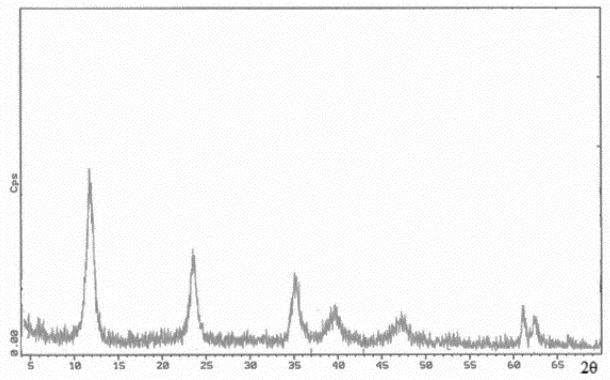


Figura 3. Difractograma del HDLs-Fe-Mg.

Síntesis de 1,2,3-triazoles

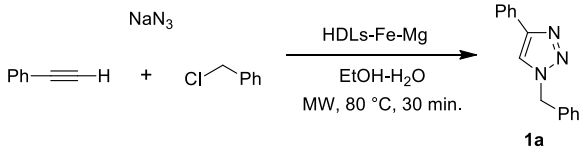
El HDLs Fe-Mg seco se probó en la reacción de Huisgen usando fenilacetileno, cloruro de bencilo y azida de sodio. Se emplearon dos tipos de calentamiento para que se llevara a cabo la reacción. En el ensayo 1 y 2 (Tabla 1) se calentó con irradiación de microondas en el primer caso se usó 50 mg de ascorbato de sodio en el segundo fue en ausencia de este agente reductor obteniendo un 50 % y un 15 % de rendimiento del producto.

Cuando se calentó de forma convencional con y sin ascorbato de sodio se obtuvieron 40 y 10 % de rendimiento respectivamente, cabe mencionar que este calentamiento se llevó a cabo durante 24 horas a 80 °C (Tabla 1, ensayo 3 y 4).

Finalmente, en el ensayo 5 se llevó a cabo ña síntesis de triazoles utilizando hidrotacilta Mg-Al con calentamiento de irradiación de microondas y convencional en ambos casos se obtuvo 0 % de rendimiento, cabe mencionar que a pesar de la similitud en los difractogramas del HDLs- Fe-Mg y la hidrotalcita Mg-Al, no influye en los rendimientos de la reacción.

Con las mejores condiciones de reacción, se decidió variar el componente halogenuro de bencilo para obtener 1,2,3-triazoles con distintos sustituyentes. Al llevar a cabo las reacciones en presencia de 50 mg de HDLs seca y 50 mg de ascorbato de sodio calentando a 80 °C por 30 minutos, con irradiación de microondas. El producto se obtuvo con rendimientos de 35 a 40 % (Tabla 2).

Tabla 1. Síntesis de 1,2,3-triazoles[a].

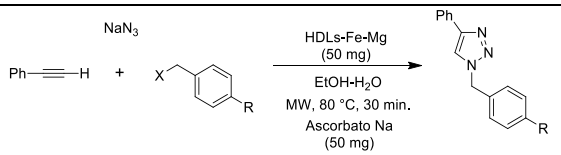


1a

Ensayo	Ascorbato de sodio	Calentamiento	Rendimiento % [b]
1	50 mg	MW	50
2	--	MW	15
3	50 mg	Convencional	40
4	--	Convencional	10
5[c]	50 mg	MW / convencional	0

[a]Condiciones: Fenilacetileno (1 mmol), cloruro de benzilo (1.2 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), HDLs-Fe-Mg (50 mg), ascorbato de sodio (50 mg) y H_2O-EtOH (1-2). [b] Rendimientos aislados por cromatografía en columna. c. Catalizador hidrotalcita Mg-Al, calentamiento microondas y convencional.

Tabla 2. Variación del componente halogenuro de bencilo[a].



Ensayo	X	R	Rendimiento % [b]
1	Cl	F	45
2	Cl	Cl	40
3	Br	Br	40
4	Br	I	35

[a]Condiciones: Fenilacetileno (1 mmol), cloruro de benzilo (1.2 mmol), azida de sodio (1.2 mmol), HDLs-Fe-Mg (50 mg), ascorbato de sodio (50 mg) y H_2O-EtOH (1-2). [b] Rendimientos aislados por cromatografía en columna.

Conclusiones

Se lograron obtener los 1,2,3-triazoles utilizando como catalizador un hidróxido doble laminar de Fe y Mg. Si bien es cierto que los rendimientos de las reacciones no son excelentes, cabe resaltar que es la primera vez que la reacción de Huisgen se realiza en presencia de HDL´s con Fe, material que incluso mejora el rendimiento a diferencia de hidrotalcitas de Mg-Al.

Agradecimientos

Este trabajo se llevó a cabo con el apoyo de CONACyT, mediante el proyecto número 181448.

Referencias

Alvarez M.G., Chimentão R.J., Figueras F., Medina F. (2012) Tunable basic and textural properties of hydrotalcite derived materials for transesterification of glycerol, *Appl. Clay Sci.,* 58: 16-24.

Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Nocchetti M., Perioli L. (2003). Effect of hydrotalcite-like compounds on the aqueous solubility of some poorly water-soluble drugs, *Journal Of Pharmaceutical Sciences*, 92: 1407-1418.

Cruz G.D.Y., González O.R., Angeles B.D., Negrón S.G.E., Santillan R. (2013). The activity of Mg/Al reconstructed Hydrotalcites in the Microwave-Assisted Synthesis of 2-Mercaptobenzimidazole and its Alkylated Derivatives, *Synthesis*, 45: 3281-3287.

Lwin Y., Yarmo M.A., Yaakob Z., Bakar M.A., Daud W.R.W. (2001). Synthesis and characterization of Cu–Al layered double hydroxides, *Materials Research Bulletin,* 36: 193-198

Negrón G., Soto L., Guerra A., Lomas L., Méndez J. (2000). Preparación de hidrotalcitas mediante radiación de microondas. Evaluación de la actividad catalítica, *Revista de la Sociedad Química de México*, 44: 251-256.

Xu C., Gaso Y., Liu X., Xin R., Wang Z. (2013). Hydrotalcite reconstructed by *in situ* rehydration as a highly active solid basecatalyst and its application in aldol condensations, *RSC Adv.,* 3: 793-801.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estabilidad de catalizadores Ni soportados en ZrO_2 durante la hidrogenación selectiva de CO_2 hacia metano

Martínez Salcedo Jeremías*, Hernández Ramírez Edgar, Alfaro Hernández Salvador, Valenzuela Zapata Miguel A.

Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, 07738 CD. México.

*Autor para correspondencia: salcedo20@hotmail.com

Recibido:

3/Junio/2016

Aceptado:

2/Agosto/2016

Palabras clave

Dióxido de carbono, hidrogenación, metano

Keywords

Carbon dioxide, hydrogenation, methane

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto del método de síntesis de soportes de ZrO_2, y el efecto de la carga metálica sobre la hidrogenación catalítica del CO_2 para la producción de metano. Los soportes utilizados fueron ZrO_2 comercial ($ZrO_{2\text{-COM}}$), y óxidos de zirconio sintetizados por los métodos de coprecipitación ($ZrO_{2\text{-COP}}$) y Sol-Gel ($ZrO_{2\text{-SG}}$). Para los catalizadores sintetizados se utilizaron cargas metálicas de níquel del 10 y 20% peso. La evaluación catalítica se llevó a cabo a presión atmosférica, en un intervalo de temperatura de 350-500°C, utilizando una relación molar estequiométrica de CO_2/H_2. Los resultados más sobresalientes se obtuvieron con los catalizadores 20%/$NiZrO_{2\text{-COM}}$ y 20%/$NiZrO_{2\text{-COP}}$ con conversiones de CO_2 cercanas al 50% a temperaturas de 400°C. El catalizador 20%/$NiZrO_{2\text{-COP}}$ presentó una buena estabilidad con una caída en la conversión de solo el 8% a un tiempo de corrida experimental de 200 horas.

ABSTRACT

In this work the effect of synthesis method for ZrO_2 as support, and the effect of metal loading on the catalytic hydrogenation of CO_2 to methane production were studied. The supports were commercial ZrO_2 ($ZrO_{2\text{-COM}}$), and zirconia synthesized by the coprecipitation ($ZrO_{2\text{-COP}}$) and the Sol-Gel ($ZrO_{2\text{-SG}}$) methods. Nickel metal loading of 10 and 20 wt. % were impregnated on the synthetized catalyst. Catalytic evaluation test was performed at atmospheric pressure conditions, in a temperature range of 350-500°C, and using a stoichiometric CO_2/H_2 molar ratio. The most outstanding results were obtained with the catalysts 20%/$NiZrO_{2\text{-COM}}$ and 20%/$NiZrO_{2\text{-COP}}$ with CO_2 conversions close to 50% at temperatures of 400°C. The catalyst 20%/$_{NiZrO2\text{-COP}}$ showed a very good stability with a decrease in CO_2 conversion of only 8% after 200 hours of experimental test.

Introducción

La concentración de CO_2 en la atmósfera a escala mundial se incrementó de 280 ppm en 1750 a 367 ppm en 1999 (Metz, et al., 2007) en 2013 alcanzaron las 396 ppm (OMM y GAW, 2014) y de acuerdo con la Organización Meteorológica Mundial en abril de 2014 se superó por primera vez el umbral de las 400 ppm en todo el hemisferio norte (OMM, 2014), mientras que el promedio mensual global estimado para el mes de marzo de 2016 fue de 403.94 ppm (NOAA, 2016). El umbral de 400 ppm se estableció en base al análisis de diferentes escenarios de emisiones de CO_2 de los cuales se observa que si se mantienen las concentraciones de CO_2 en el intervalo de 350-400 ppm en el periodo 2000-2015, con una reducción de emisiones del 50 al 85%, el aumento esperado en la temperatura media mundial respecto a los valores pre-industriales sería de 2 a 2.4°C (Metz, et al., 2007).

La conversión química del CO_2 hacia combustibles alternativos es un tema de gran interés puesto que posibilita la sustitución de los combustibles fósiles y de manera simultánea permite reducir las emisiones de CO_2 a la atmósfera. Mediante la hidrogenación catalítica del CO_2, una de las rutas para su transformación, es posible obtener productos tales como el como el metanol, el ácido fórmico, el dimetil éter, y el carbonato de dimetilo (OMM, et al., 2005), los cuales pueden ser utilizados como combustibles en máquinas de combustión interna, además de que pueden ser fácilmente almacenados y transportados (Bakavoli, et al., 2014).

De los trabajos reportados en la literatura el níquel es la fase activa que más se ha estudiado en combinación con soportes de Al_2O_3, TiO_2, MgO, CeO_2, así como diferentes soportes mixtos (Azelee et al., 2015; Frey et al., 2015; Gao et al., 2009; Graca et al., 2014; Liu et al., 2012; Mutz et al., 2015; Ocampo et al., 2011 Ocampo et al., 2009; Tada et al., 2014; Tada et al., 2012; Xu et al., 2016; Zhen et al., 2015; ; Zhi et al., 2011) de los cuales se reportan conversiones superiores al 90% y selectividades hacia la formación de metano cercanas al 100% (Azelee et al., 2015; Tada et al., 2012; Tada et al., 2014) a temperaturas de 350 y 400°C; sin embargo, es importante resaltar que la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) a la que se obtienen dichos valores de conversión es muy baja (<10,000 h^{-1}), lo que implica un mayor tiempo de residencia de las especies reactantes. Para catalizadores de níquel soportados en óxidos mixtos de cerio y zirconio, a una temperatura de 350°C y GHSV de 43,000 h^{-1}, se reportan valores de selectividad hacia la formación de metano del 99%, y conversiones del orden del 80% (Ussa-Aldana et al., 2013; Ocampo et al., 2011; Ocampo et al., 2009) las cuales se encuentran muy próximas a la conversión de equilibrio (86%) (Gao et al., 2012).

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar el efecto del contenido de níquel sobre soportes comerciales y sintetizados de ZrO_2, y el efecto de la carga metálica, así como la estabilidad de catalizador más eficiente durante tiempos prologados de operación para la reacción de hidrogenación selectiva del CO_2 hacia la formación de metano, a condiciones de presión atmosférica y manteniendo una relación estequiométrica de H_2/CO_2 en la alimentación.

Metodología

Preparación de los soportes

Como soporte comercial se utilizó óxido de zirconio IV de Sigma-Aldrich ($ZrO_{2\text{-}COM}$). Para la síntesis del soporte $ZrO_{2\text{-}COP}$ se utilizaron 10 mL de butóxido de zirconio IV (80% en 1-butanol, Sigma-Aldrich) y se disolvieron en 150 mL de alcohol ter-butílico (99%, Meyer Corp.). La mezcla se mantuvo en agitación constante, se llevó a reflujo a 70°C, y se ajustó el pH a 9 con NH_4OH (30%, J. T. Baker). Se adicionaron por goteo 25.66 mL de agua desionizada, lo cual originó la formación inmediata del precipitado (Bokhimi et al., 1998). Para el soporte de $ZrO_{2\text{-}SG}$ se disolvieron 41.25 g de n-butóxido de zirconio IV en 90 mL de alcohol etílico grado absoluto (99.9%, Fermont), y se le adicionaron 0.6 mL de ácido nítrico (70%, Meyer Corporation). La mezcla se puso en agitación en una atmósfera de nitrógeno, y se le adicionaron por goteo 42 mL de una solución de alcohol etílico al 85.4 % v/v (Stocker et al., 1995). El gel resultante se dejó madurar por 24 horas. Ambos soportes se lavaron con alcohol etílico grado absoluto y se secaron a 60°C en atmósfera de aire por 12 horas. Posteriormente se calcinaron en una mufla tubular Thermolyne 21100 a una temperatura de 500°C durante dos horas con una rampa de calentamiento de 10°C/minuto, con un flujo de aire de 180 mL/min.

Preparación de los catalizadores

Como precursor de níquel se utilizó $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ de J. T. Baker. Las cargas metálicas teóricas utilizadas fueron del 10 y 20% en peso. La deposición de níquel se realizó por el método de impregnación en un evaporador rotatorio de la serie Hei-VAP de Heidolph, a una velocidad de 60 rpm, 55°C y presión de vacío de 450 mmHg. Los materiales resultantes se trituraron y se secaron a una temperatura de 60°C en atmósfera de aire durante 12 horas, y posteriormente se calcinaron a

500°C en la mufla tubular, con un flujo de aire de 180 mL/min durante 4 horas.

Evaluación catalítica

Las pruebas experimentales para la evaluación de catalizadores $Ni/ZrO_{2\text{-}COM}$, $Ni/ZrO_{2\text{-}COP}$, y $Ni/ZrO_{2\text{-}SG}$ fueron realizadas a presión atmosférica en un reactor tubular en forma de "U" utilizando 0.1 g de catalizador diluido en 2.5 mL de SiC. Para la reducción de la fase activa se utilizó un flujo de 20 mL/min de hidrógeno diluido en argón al 70% v/v. En la alimentación se mantuvo una relación de H_2/CO_2 de 4, diluida con argón en una relación 50% v/v del flujo total de 215 mL/min, utilizando controladores de flujo másico Brooks de la serie 5850E. Las temperaturas de reacción fueron 350, 400, 450 y 500°C.

Efecto de la velocidad espacial horaria del gas

Para estudio del efecto de la velocidad espacial horaria del gas se utilizó el catalizador 20% $Ni/ZrO_{2\text{-}COP}$. Se mantuvo constante es flujo total de 215 mL/min en alimentación con una relación de H_2/CO_2 de 4, diluida con argón en una relación 50% v/v del flujo total. Se varió la masa de catalizador utilizada en el intervalo de 0.1- 0.5 con incrementos de 0.1 g.

Prueba de estabilidad catalítica

Para la prueba de estabilidad se utilizó un GHSV de 43,500 mL h^{-1} g^{-1}, manteniendo un flujo constante en la alimentación de 110 mL/min con una relación de H_2/CO_2 de 4, diluida con argón en una relación 50% v/v del flujo total. La evaluación catalítica se llevó a cabo a una temperatura de 400°C, con una duración de 200 horas.

Resultados y discusión

En la Figura 1 se presentan los difractogramas obtenidos para el soporte comercial de ZrO_2 y los sintetizados por los métodos de co-precipitación y método de sol-gel. Para el soporte comercial se observa que este está conformado principalmente por estructuras cristalinas monoclínicas, mientras que en los soportes sintetizados se evidencia la presencia fases cúbicas y fases tetragonales en ángulos 2θ de 30 y 50° respectivamente.

En la Tabla 1 se presenta el efecto que tiene el método de preparación sobre el área específica de estos materiales y la disminución de la superficie específica para los catalizadores 20% Ni/ZrO_2. El soporte obtenido por el método de sol-gel resultó ser el de menor superficie específica, seguido por el soporte comercial, mientras que el soporte obtenido por el método de co-precipitación es el que presenta un mayor valor de superficie específica.

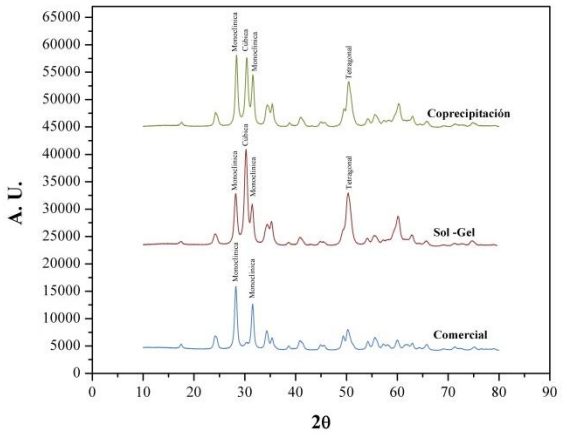


Figura 1. Difractogramas de los soportes sintetizados y comerciales de ZrO_2.

Tabla 1. Superficie específica de los soportes de ZrO_2.

Soporte	Método de preparación	Superficie específica (BET), m^2/g	
		ZrO_2	$20\%Ni/ZrO_2$
$ZrO_{2\text{-}COM}$	Comercial	41.60	32.34
$ZrO_{2\text{-}COP}$	Co-precipitación	75.24	52.74
$ZrO_{2\text{-}SG}$	Sol-Gel	21.80	19.26

En la Figura 2 se presentan los difractogramas del soporte comercial de ZrO_2 impregnado con 10 y 20% níquel, en el cual se confirma la presencia compuestos de óxidos de níquel en la estructura del soporte.

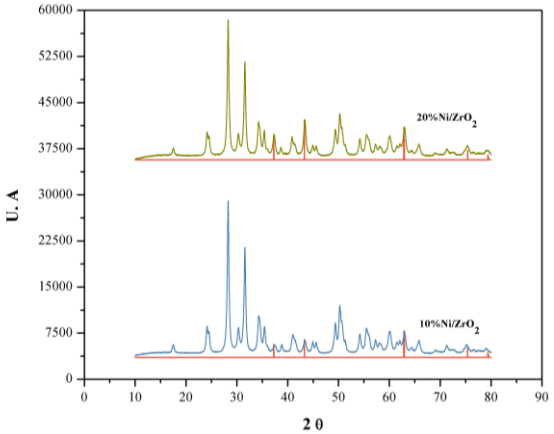


Figura 2. Difractograma de los catalizadores Ni/ZO_2.

De acuerdo con los valores de superficie específica obtenidos, se esperaría que los catalizadores $Ni/ZrO_{2\text{-}COP}$ presentaran una mayor conversión del CO_2 respecto a

los catalizadores de Ni/$ZrO_{2\text{-COM}}$, no obstante, en la Figura 3 se observa que la mayor conversión del CO_2 se obtiene con los catalizadores Ni/$ZrO_{2\text{-COM}}$.

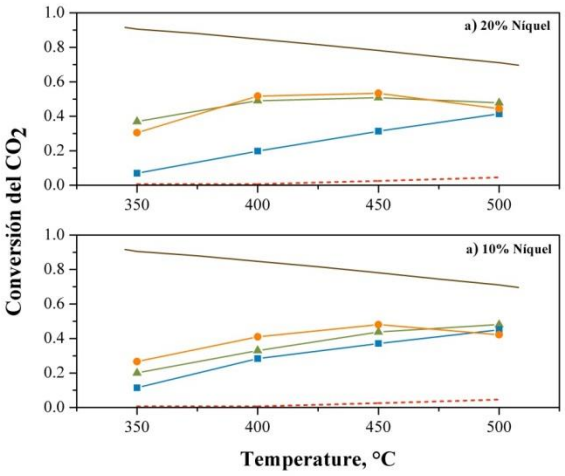


Figura 3. Efecto del método de preparación del soporte de ZrO_2 sobre la conversión del CO_2: conversión al equilibrio (–), conversión por efecto de la temperatura (···), $ZrO_{2\text{-COM}}$ (•), $ZrO_{2\text{-COP}}$ (▲), $ZrO_{2\text{-SG}}$ (▪).

Este resultado puede atribuirse al bloqueo de la entrada a los poros por partículas de níquel de mayor tamaño, lo cual origina que muchos sitios activos queden inaccesibles para los reactantes. El diámetro promedio de poro del Ni/$ZrO_{2\text{-COM}}$ es mayor respecto al de los otros catalizadores, lo cual contribuye a disminuir el bloqueo de los poros permitiendo que se tenga una mayor cantidad de sititos activos disponibles para que se lleve a cabo la reacción de hidrogenación del CO_2.

En la Figura 3a, puede observarse que, a temperaturas de 350 y 500 °C se obtiene una conversión ligeramente mayor con el catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COP}}$ respecto al catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COM}}$, mientras que a temperaturas de 400 y 450°C este comportamiento se invierte. No obstante, la diferencia la conversión obtenida entre ambos catalizadores resultó ser del 5%. En base a lo anterior se eligió el catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COP}}$ para estudiar el efecto del GHSV sobre la conversión de CO_2 hacia metano.

En la Figura 4 puede observarse que a medida que se incrementa el valor de GHSV hasta 135,000 ml h^{-1} g^{-1}, se tiene una disminución en la conversión del CO_2 de hasta el 20% respecto al valor más bajo de GHSV, sin embargo, también puede notarse que el valor de conversión de CO_2 permanece constante en la región de los 30,000 a los 70,000 ml h^{-1} g^{-1}. El valor de 43,500 ml h^{-1} g^{-1} de GHSV se estableció como valor óptimo para la evaluación del catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COP}}$.

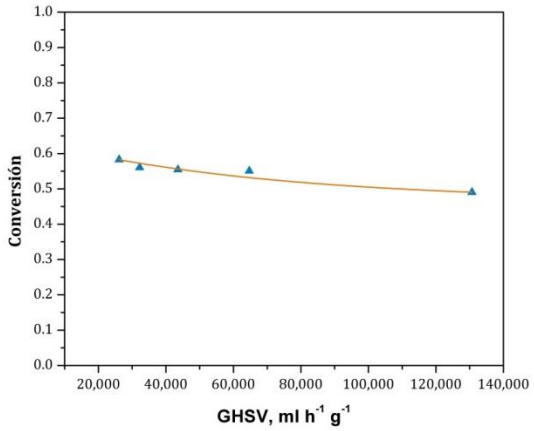


Figura 4. Efecto del GHSV sobre la conversión del CO_2. Catalizador: 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COP}}$, temperatura: 400°C. Experimental (▲), Tendencia (—).

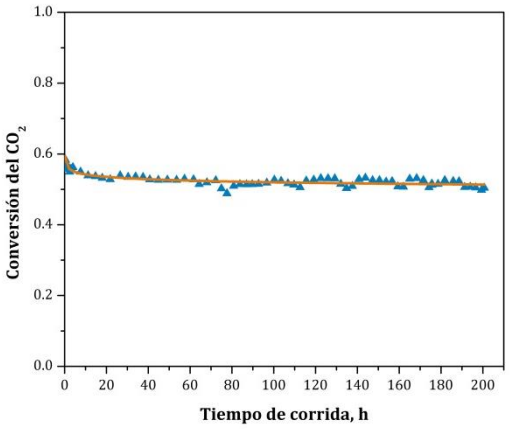


Figura 5. Evaluación de la estabilidad del catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COP}}$. GHSV: 43,500 ml h-1 g-1, temperatura: 400°C. Experimental (▲), Tendencia (—).

Los resultados de la prueba de estabilidad para el catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COP}}$ se muestran en la Figura 5. Durante las primeras horas se observa una disminución en la conversión del CO_2, lo cual se atribuye principalmente a la perdida de actividad originada por la coalescencia de las partículas de níquel. No obstante, se puede apreciar que la diferencia entre la conversión inicial de CO_2 y la obtenida a las 200 horas de corrida experimental es únicamente el 10%, valor que permanece constante a partir de las 10 primeras horas de reacción. Esto denota que el catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-COP}}$ es un material estable, con alta resistencia a la desactivación a las condiciones que se realizó la evaluación catalítica.

Conclusiones

Se estudió el efecto del contenido níquel y el efecto del método de preparación de soportes de ZrO_2, así como el efecto de la velocidad espacial horaria del gas y la estabilidad del catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-}COP}$ a 200 horas de corrida experimental.

Los valores mayores de conversión de CO_2 se obtuvieron con los catalizadores Ni/$ZrO_{2\text{-}COM}$, con valores cercanos al 50%, y selectividades en base seca del 100%. Debido a su baja superficie específica, los catalizadores con ZrO_2 preparados por el método de sol-gel presentan la menor conversión de todos los catalizadores estudiados.

A pesar de tener la mayor superficie específica, los catalizadores Ni/$ZrO_{2\text{-}COP}$ presentan una menor conversión en comparación con los catalizadores Ni/$ZrO_{2\text{-}COM}$. Esto se atribuyó al bloqueo de la entrada de los poros por partículas de níquel de mayor tamaño, lo cual origina que muchos sitios activos queden inaccesibles para los reactantes. No obstante, la diferencia la conversión obtenida entre ambos catalizadores resultó ser del 5%.

En base a lo anterior se eligió el catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-}COP}$ para estudiar el efecto del GHSV sobre la conversión de CO_2 hacia metano.

Del estudio del efecto del GHSV se encontró que el valor óptimo para el estudio de la reacción de CO_2 utilizando el catalizador 20%Ni/$ZrO_{2\text{-}COP}$ es de 43,500 ml h^{-1} g^{-1}, mientras que de la prueba de estabilidad se encontró que dicho catalizador es un material estable, y con una alta resistencia a la desactivación.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Politécnico Nacional el apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto de investigación. JMS agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología la Beca Posdoctoral otorgada para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

Azelee W., Bakar W.A., Ali R., Mohammad N.S. (2015). The effect of noble metals on catalytic methanation reaction over supported Mn/Ni oxide based catalysts. *Arabian Journal of Chemistry*, 8: 632–643.

Bakavoli M., Zamani Y., Akbarzadeh M. (2014). Study on the carbon dioxide hydrogenation to hydrocarbons over nanoparticles iron-based catalyst. *Petroleum & Coal,* 56: 480-486.

Bokhimi X., Morales A., Novaro O., Portilla M., López T., Tzompantzi F., and Gómez R. (1998). Tetragonal Nanophase Stabilization in Nondoped Sol–Gel Zirconia Prepared with Different Hydrolysis Catalysts. *Journal of Solid State Chemistry,* 135: 28-35.

Frey M., Édouard D., Roger A.C. (2015). Optimization of structured cellular foam-based catalysts for low-temperature carbon dioxide methanation in a platelet milli-reactor. *C. R. Chimie,* 18: 283–292.

Graca I., González L.V., Bacariza M.C., Fernandes A., Henriques C., Lopes J.M., Ribeiro M.F. (2009). CO_2 hydrogenation into CH_4 on NiHNaUSY zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 147: 101–110.

Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F. and Su F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.,* 2:2358–2368.

Gao J., Jia L-S., Fang W-P., Li Q-B., Song H. (2009). Methanation of carbon dioxide over the $LaNiO_3$ perovskite catalysts activated under the reactant stream. *J Fuel Chem Technol,* 37: 573-577.

Liu H., Zou X., Wang X., Lu X., Ding W. (2012). Effect of CeO_2 addition on Ni/Al_2O_3 catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *Journal of Natural Gas Chemistry,* 21: 703–707.

Metz B., Davidson O.R., Bosch P.R., Dave R., Meyer L.A. (2007). Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Mutz B., Carvalho H.W.P, Mangold S., Kleist W. (2015). Methanation of CO_2: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy. *Journal of Catalysis,* 327: 48–53.

NOAA (2016). Earth System Research Laboratory. Global Monitoring Division. Recuperado el 24 de mayo de 2016, de: http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html

Ocampo F., Louis B., Roger A-C. (2009). Methanation of carbon dioxide over nickel-based $Ce_{0.72}Zr_{0.28}O_2$ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method. *Applied Catalysis A: General,* 369: 90–96.

Ocampo F., Louis B., Kiwi-Minsker L., Roger A-C. (2011). Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based Ce_xZr_{1-x} O_2 catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A: General,* 392: 36–44.

OMM, GAW. (2014). Boletín de la OMM sobre los gases de efecto invernadero". Nº 10, 9 de septiembre de 2014. Recuperado el 26 de Mayo de 2016, de: https://www.wmo.int/pages/documents/ghg-bulletin_10_es.pdf

OMM. (2014). Comunicado de prensa N° 991. Ginebra, 26 de mayo de 2014. Recuperado el 22 de Mayo de 2016, de: http://public.wmo.int/es/media/press-release/no-991-%E2%80%93-las-concentraciones-de-co2-superan-400-partes-por-mill%C3%B3n-en-todo-el

OMM. GIPCC, PNUMA. (2005). La captación y el almacenamiento de dióxido de carbono". Informe especial del IPCC. Recuperado el 25 de Mayo de 2016, de: https://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_spm_ts_sp.pdf

Stocker C., Schneider M., Baiker A. (1995). Zirconia Aerogels and Xerogels: Influence of Solvent and Acid on Structural Properties. *Journal of Porous Materials,* 2: 171-183.

Tada S., Ochieng O. J., Kikuchi R., Haneda T., Kameyama H. (2014). Promotion of CO_2 methanation activity and CH_4 selectivity at low temperatures over Ru/CeO_2 $/Al_2O_3$ catalysts". *International Journal of Hydrogen Energy,* 39: 10090-10100.

Tada S., Shimizu T., Kameyama H., Haneda T., Kikuchi R. (2012). Ni/CeO_2 catalysts with high CO_2 methanation activity and high CH_4 selectivity at low temperatures. *International Journal of Hydrogen Energy,* 37: 5527-5531.

Ussa-Aldana P. A., F. Ocampo F., K. Kobl, Louis B., Thibault-Starzyka F., Daturi M., Bazin P., Thomas S., Roger A. C. (2013). Catalytic CO_2 valorization into CH_4 on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today,* 215: 201–207.

Xu J., Lin O., Su X., Duan H., Geng H., Huang H. (2016). CO_2 Methanation over TiO_2 - Al_2O_3 Binary Oxides Supported Ru Catalysts. *Chinese Journal of Chemical Engineering,* 24: 140–145.

Zhen W., Li B., Lu G., and Ma J. (2015). Enhancing catalytic activity and stability for CO_2 methanation on Ni@MOF-5 via control of active species dispersion. *Chem. Commun.,* 51: 1728-1731.

Zhi G., Guo X., Wang Y., Jin G., Guo X. (2011). Effect of La_2O_3 modification on the catalytic performance of Ni/SiC for methanation of carbon dioxide. *Catalysis Communications,* 16: 56–59.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis y medición de acidez superficial de catalizadores soportados en SBA-15

De la Fuente Maldonado Natali[1*], Hernández Ramírez Edgar[1], Chen Lifang[2], Wang Jin An[1]

[1]Laboratorio de Catálisis y Materiales, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Politécnico s/n, Col. Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 07738, México.
[2]Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Av. Politécnico s/n, Col. Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: delafuente.n@hotmail.com

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Heteropoliácido, mesoporoso, SBA-15

Keywords

Heteropolyacid, mesoporous, SBA-15

RESUMEN

Heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$ y platino fueron soportados por el método de impregnación húmeda incipiente sobre SBA-15. El sólido mesoporoso SBA-15 fue sintetizado mediante un proceso de hidrolisis-condensación del tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de silicio y el tensoactivo P123 $[(PEO)_{70}(PPO)_{20}(PEO)_{70}]$. Los catalizadores resultantes fueron caracterizados por difracción de rayos x (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), fisisorción de N_2 y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) usando piridina como método de prueba. Los resultados obtenidos muestran que se obtuvo la estructura cristalina hexagonal característica del SBA-15, así de como una buena distribución del heteropoliácido en el soporte. En los catalizadores están presentes sitios tanto sitios ácidos de Brönsted como Lewis. Las propiedades catalíticas de los catalizadores serán evaluadas en la reacción de n-heptano, variando condiciones experimentales.

ABSTRACT

Heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$ and platinum were immobilized onto SBA-15 by incipient wetness impregnation method. The SBA-15 mesoporous material was synthesized by a process of hydrolysis-condensation of tetraethylorthosilicate (TEOS) as silicon precursor and the surfactant P123 $[(PEO)_{70}(PPO)_{20}(PEO)_{70}]$. The resulting catalyst were characterized by x-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), N_2physisorption and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using pyridine as a molecular probe. The results show that a characteristic hexagonal crystal structure of SBA-15 as well as a good distribution of the heteropolyacid in the support surface was obtained. The Brönsted acids and Lewis sites are present in all catalysts. The catalytic properties of the catalysts will be evaluated in the reaction of n-heptane, varying experimental conditions.

Introducción

Desde que se sintetizaron por primera vez en la década de 1990, las sílices mesoestructuradas han presentado una excelente opción como soportes de catalizadores heterogéneos debido a su alta área superficial (Rodríguez et al., 2008). El SBA-15, que se sintetiza con el copolímero de tres bloques Pluronic P123, ha atraído más atención para la catálisis que su homólogo de MCM-41 debido a su tamaño de poro y espesor de pared, lo que resulta en la mejora de su estabilidad hidrotérmica (Zhao et al.,1998). No obstante, al estar constituido solamente por silicio y oxigeno no presenta ningún tipo de actividad química. Por lo que es necesario incorporar especies activas sobre la superficie tanto interna como externa de los mesoporos.

Los heteropoliácidos (HPA) tienen propiedades ácido-base y redox únicas, que las hacen valioso en un número de aplicaciones (Kozhevnikov, 1998). Su fuerte acidez que los hace candidatos atractivos para hacer frente a los retos actuales en isomerización de alcanos. Sin embargo, un inconveniente principal es su baja área superficial (1-10 m^2/g). Con el fin de venir sobre este problema, dos métodos principales se han descrito en la literatura: la inmovilización de HPA sobre soportes de gran área superficial apoya para mejorar la dispersión de la fase activa o la síntesis directa de las sales de ácidos porosos (Kozhevnikov y Mol, 2009; Mizuno y Misono, 1998), permitiendo una mayor accesibilidad de las moléculas reactivas a un mayor número de sitios Brönsted.

La hidroisomerización requiere un catalizador bifuncional, constituido por: una función ácida, que posibilita la formación de iones carbenio y promueve las reacciones de isomerización por activación de los enlaces C-C y C-H, y una función metálica hidrogenante-deshidrogenante que origina, por deshidrogenación de restos insaturados formados. La hidrogenación por su parte, contribuye a aumentar la estabilidad del catalizador, ya que la hidrogenación de los precursores de coque mantiene limpios y activos los centros ácidos de catalizador.

Metodología

Síntesis de soporte

El soporte SBA-15 fue sintetizado a partir de TEOS (tetraetilortosilicato, Aldrich), 4.00 g de EO_{20}-PO_{70}-EO_{20} (P123, Aldrich) polímero fueron agregados a 144 mL de una solución acuosa 1.7 M de ácido clorhídrico y esta mezcla fue agitada por 4 h a 40°C. Después, el TEOS fue agregado gota a gota (relación masa TEOS/P123 =2) y la mezcla fue agitada por 2 h. Luego el gel sintetizado fue transferido a un contenedor de teflón sellado y se mantuvo a 100°C por 60 h bajo condiciones estáticas. El producto final se filtró, se lavó con agua y fue secado por 12 h a 80°C. La muestra fue calcinada a 550°C por 5 h en un flujo de aire.

Síntesis de catalizador

El soporte mesoporoso fue impregnado con ácido dodecatungstofosfórico hidratado ($H_3PW_{12}O_{40}.xH_2O$, Aldrich) en solución de metanol por impregnación húmeda incipiente. De la misma manera, el promotor metálico fue impregnado en una solución acuosa de ácido cloroplatínico hidratado ($H_2PtCl_6.xH_2O$, Aldrich). La relación solvente soporte fue 10 ml por gramo de soporte. La masa de ácido requerida para obtener los distintos porcentajes (5, 10, 20, 30, 40% p/p), mientras que para platino fue 1% p/p. Después de cada impregnación cada muestra fue secada por 12 h a 80°C para luego ser calcinadas a 300°C por 2 h.

Caracterización del soporte y catalizador

Se utilizó un difractómetro de la marca PANalytical modelo X Pert PRO MRD con un Tubo de Rayos X con radiación de Cu Ka (l= 1.5404 A°) con foco lineal y con 45 kV y 40 mA. Se realizaron barridos de 10°-70° para catalizador. Los análisis de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro fueron realizados en un Micromeritics modelo ASAP 2405. El análisis morfológico fue realizado en un Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL modelo JEM-2100 con un haz de corriente en el rango de 107-102 µA y un voltaje de 200 Kv. Para evaluar y analizar los tipos de sitios ácidos, se realizaron las muestras la adsorción de piridina en un Espectrómetro de Transformada de Fourier Infrarrojo (FTIR) Perkin-Elmer modelo 170-SX en un intervalo de temperatura de 50 a 300°C.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos X

Los patrones de difracción de rayos X del SBA-15 mesoporoso impregnado con porcentajes (5-40%) de heteropoliácido se muestran en la Figura 1. Se observa como a medida que aumenta la cantidad de heteropoliácido soportado, los picos característicos de este se van definiendo. Esto sugiere que la fase soportada sobre el mesoporoso está agregada en un tamaño más o menos importante, lo que trae como consecuencia una baja dispersión de fase activa.

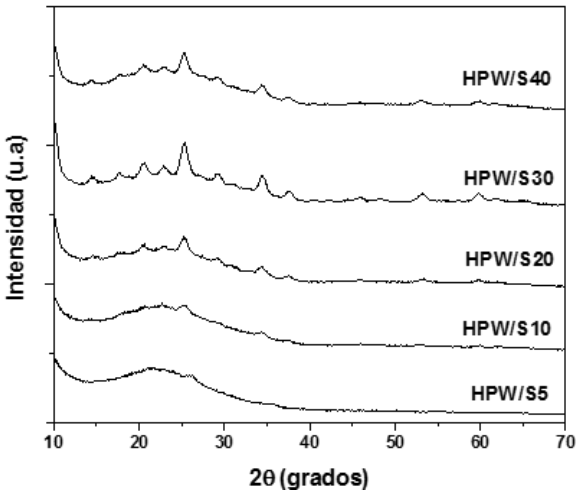


Figura 1. Patrones de difracción de rayos X de la SBA-15 impregnada con diferentes % de heteropoliácido.

Microscopia Electrónica de Transmisión

La Figura 2 y Figura 3 presentan las micrografías que pertenecen a los catalizadores con 20 y 30% de heteropoliácido. Donde se aprecian algunos puntos obscuros, los cuales podría pertenecer a partículas del óxido de platino formado por el precursor del mismo metal, las manchas más protuberantes se atribuyen a la distribución del heteropoliácido sobre la superficie del soporte.

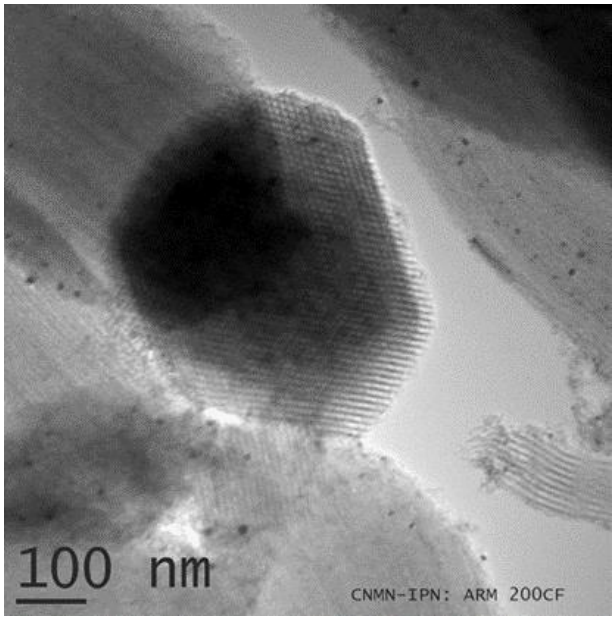


Figura 2. Micrografía del catalizador Pt/HPW/S20 calcinado.

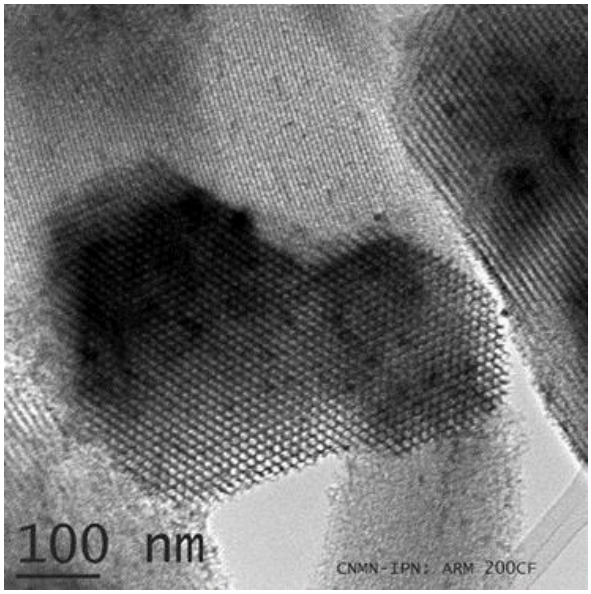


Figura 3. Micrografía del catalizador Pt/HPW/S30 calcinado.

En ambas micrografías se observa que los sólidos resultantes no cambian apreciablemente en su estructura comparados con la estructura característica del SBA-15. Esto puede ser un indicio de que la fase activa se encuentra bien dispersa sobre la superficie.

Fisisorción de N_2

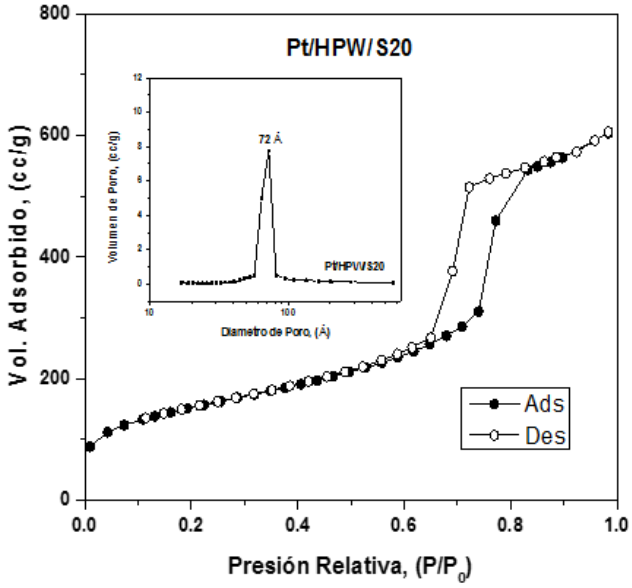


Figura 4. Isoterma de N_2 y distribución de tamaño de poro de catalizador Pt/HPW/S20.

Las figuras 4 y 5 muestran las isotermas de Adsorción – Desorción de N_2 y la distribución de tamaño de poro del soporte y catalizadores. Donde se pueden observar que tanto las isotermas como las distribuciones de poro son similares. Las isotermas son el tipo IV, perteneciente a materiales mesoporosos, así como una histéresis del tipo H1 característico de los sólidos que consisten en partículas cuyos poros son cilíndricos y que tienen forma y tamaño uniforme. Las distribuciones se encuentran alrededor de los 72 Å.

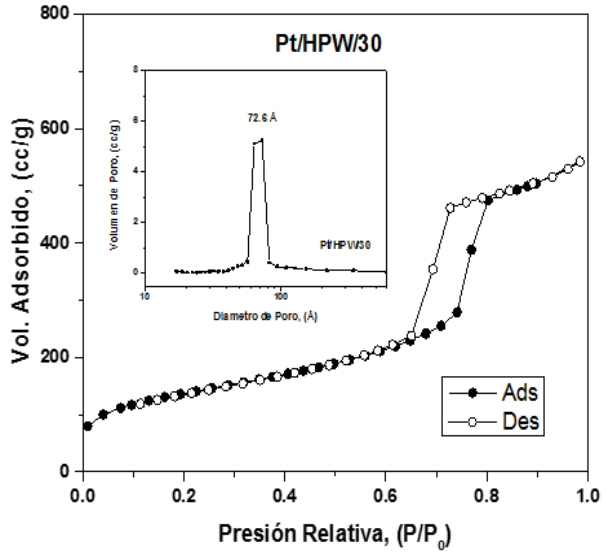


Figura 5. Isoterma de N_2 y distribución de tamaño de poro de catalizador Pt/HPW/S30.

Los valores de área superficial disminuyen conforme aumentan el porcentaje del ácido sobre el soporte. Esta disminución es debida a la introducción de moléculas del heteropoliácidos dentro del sistema de canales del soporte. La presencia de estas moléculas trae como consecuencia una disminución del área superficial y del volumen de poro, como puede observarse en la Tabla 1.

Adsorción – desorción de piridina

La Figura 6 muestra el espectro FTIR con adsorción de piridina en función de la temperatura del soporte SBA-15. Asimismo, se observan las bandas que corresponden a la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis encontrándose a 1450, 1580 y 1600 cm^{-1}, al adsorberse en los sitios ácidos de Brönsted se presentan otras bandas en 1540 y 1600 cm^{-1}, además de presentarse a 1490 cm^{-1} que en conjunto a la acidez de Lewis se le denomina acidez total.

Tabla 1. Valores texturales de sólidos sintetizados.

Catalizador	ASE_{BET} $(m^2/g)^*$	D_{BJH} $(nm)^{**}$	V $(cm^3/g)^*$	Dist. tam. de poro (Å)
SBA-15	715	6.5	1.15	72.2
Pt/HPW/S5	645	6.5	1.05	71.6
Pt/HPW/S10	601	6.6	0.99	72.2
Pt/HPW/S20	547	6.6	0.91	72
Pt/HPW/S30	493	6.6	0.82	72.6
Pt/HPW/S40	459	6.5	0.75	72

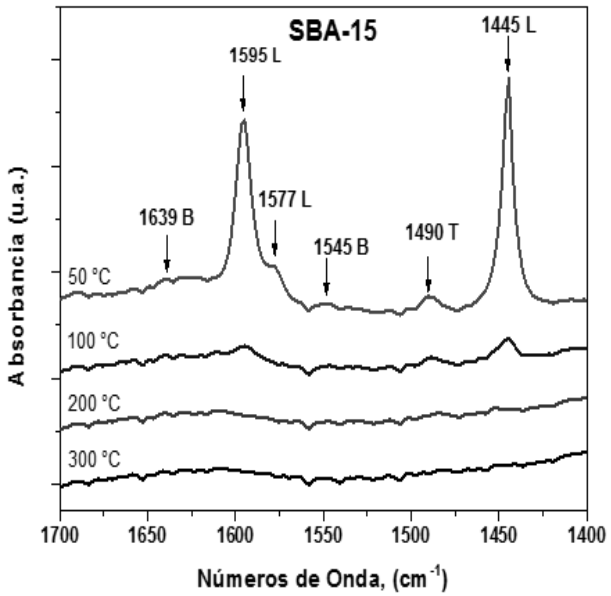


Figura 6. Espectro IR de piridina de soporte SBA-15.

La presencia de los sitios ácidos de Brönsted en la Figura 7 se debe a la incorporación del heteropoliácido, el cual es un ácido de protones complejos que cuenta con una acidez Brönsted relativamente alta. Así mismo, en la Tabla 2, la densidad de los sitios ácidos de Lewis decrece significativamente cuando el contenido de heteropoliácido se aproxima a la saturación superficial.

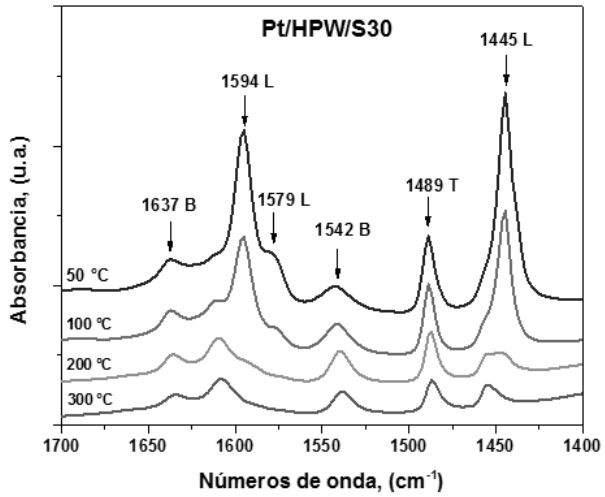


Figura 7. Espectro IR de piridina de catalizador Pt/HPW/S30.

Tabla 2. Cuantificación de sitos ácidos de Brönsted, Lewis y totales.

Catalizador	Temp °C	Brönsted (µmol/g)	Lewis (µmol/g)	ACIDEZ TOTAL (µmol/g)
Pt/HPW/S5	50	**38**	**1162**	**1200**
	100	**26**	**145**	**171**
	200	**22**	**25**	**47**
	300	**23**	**10**	**33**
Pt/HPW/S10	50	**37**	**1374**	**1411**
	100	**17**	**68**	**85**
	200	**17**	**21**	**38**
	300	**25**	**0**	**25**
Pt/HPW/S20	50	**196**	**1174**	**1370**
	100	**213**	**821**	**1034**
	200	**230**	**442**	**672**
	300	**181**	**158**	**339**
Pt/HPW/S30	50	**159**	**1398**	**1557**
	100	**198**	**829**	**1027**
	200	**187**	**201**	**388**
	300	**120**	**110**	**230**
Pt/HPW/S40	50	**183**	**637**	**820**
	100	**231**	**226**	**457**
	200	**200**	**17**	**217**
	300	**170**	**7**	**177**

Conclusiones

$H_3PW_{12}O_{40}$ fue soportado en la sílice mesoporosa SBA-15 usando un método clásico de impregnación húmeda incipiente. Con una cobertura baja y media, todos los métodos de caracterización indican que el heteropoliácido está bien disperso en la superficie del soporte. También se observó que los valores de área superficial disminuyen conforme se aumenta el porcentaje de ácido en el soporte, en tanto que los análisis morfológicos, los catalizadores no presentan cambios apreciables en presencia de las fases activas.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo y financiamiento del proyecto clave SIP 20161182. Natali de la Fuente, agradece al IPN el apoyo de la beca BEIFI otorgada.

Referencias

D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. (1998). Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science* 279:548–552.

D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. (1998). Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. *J. Am. Chem. Soc.* 120:6024–6036.

I.V. Kozhevnikov. (1998). Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. *Chem. Rev*. 98:171–198.

I.V. Kozhevnikov. (2009). Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 305:104–111.

L. Lizama, T. Klimova. (2008. Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15 *Applied Catalysis B: Environmental*. 82: 139-150.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Degradación fotocatalítica del colorante negro reactivo 5 (RB-5) empleando zeolitas naturales modificadas térmicamente

Sánchez Viveros José Manuel[1]*, Espinoza Tapia Julio César[2], Colín Luna José Antonio[2], Zacahua Tlacuatl Gregorio[3], Chávez Rivas Fernando[1], Hernández Pérez Isaías[2]

[1]ESFM–IPN, Departamento de Física, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.
[2]AM–Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200. México.
[3]ESIQIE – IPN, Laboratorio de Posgrado, Av. IPN S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: sac_viveros@yahoo.com.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

8/Julio/2016

Palabras clave

Zeolita,
Fotocatalizador,
Colorante negro reactivo 5

Keywords

Zeolite,
Photocatalyst,
Reactive black 5 dye

RESUMEN

En el presente trabajo se analizaron muestras minerales de zeolitas, en forma de polvos y sometidas a tratamiento térmico de 250, 350 y 500 °C, respectivamente, las cuales son de interés particular debido a sus propiedades catalíticas. El proceso de tratamiento consiste en molienda mecánica de las muestras sólidas, proceso que se realizó durante 3 horas, posteriormente la calcinación de la muestra se efectuó en 4 horas. La caracterización estructural de los materiales se llevó a cabo por DRX, mientras que la morfología se determinó con SEM y se calculó el ancho de banda prohibida de los materiales empleando RD-UV-Vis y la transformada de Kubelka-Munk. La reacción de fotodegradación de un compuesto textil llamado, colorante reactivo 5 (RB-5) se llevó a cabo en un reactor intermitente con una lámpara de luz blanca de λ = 570 nm, a presión y temperatura ambiente; la cinética de degradación se monitoreo en la banda de absorción (λ = 595 y 310 nm) con espectroscopia UV-Vis.

ABSTRACT

In the this work mineral zeolitic samples was analyzed, in powder form and heat treated 250, 350 and 500 ° C, respectively, which are of particular interest due to their catalytic properties. The treatment process consists of mechanical grinding of solid samples, process conducted for 3 hours, subsequently calcining the sample for 4 hours. The structural characterization of the materials was carried out by XRD, while morphology was determined by SEM and width bandgap materials by using RD-UV-Vis and Kubelka-Munk transform. Photo-degradation reaction of textile compound called, reactive black 5 dye (RB-5) was carried out in a batch reactor with a white light lamp of λ = 570 nm, ambient temperature and pressure; the kinetics of degradation reaction was monitored by checking the variation on absorption band (λ = 595 and 310 nm) with UV -Vis spectroscopy.

Introducción

Las zeolitas son un grupo de materiales tectosilicatos (silicatos tridimensionales), que están constituidos por redes de tetraedros de SiO_4 y AlO_4, enlazados entre sí por los átomos de oxígeno presentes en los vértices. En estos materiales la red tetraédrica genera la formación de cavidades intercristalinas, las cuales son del tamaño suficiente como para alojar cationes, que compensan el exceso de carga negativa de la red (generado por los átomos de aluminio en coordinación tetraédrica incorporados a la estructura) (Elaiopoulos et al., 2010).

Los materiales zeolíticos contienen óxidos metálicos, que presentan una fuerte acidez superficial, por la presencia de sitios ácidos, que es debido al alto contenido de átomos de aluminio en la estructura. La acidez superficial en un sólido es una propiedad que permite la liberación o donación de un protón (ácido de Brönsted), o también se puede presentar una recepción de electrones (ácido de Lewis); que son de gran utilidad en un gran número de reacciones de la industria química. Los sitios ácidos presentes en las zeolitas naturales, permiten que estos materiales sean considerados como catalizadores, para su uso en diferentes reacciones químicas (Niwa et al., 2010).

La densidad estructural de los materiales zeolíticos se define como el número de tetraedros por 1 $Å^3$, y solo se consideran de "tipo zeolítico" todas aquellas estructuras que tienen una densidad menor a 21. En las estructuras con menor densidad, alrededor del 45 % del volumen total del cristal está compuesto por moléculas de agua; la cual forma cationes que se adhieren a la superficie, y pueden ser expulsados si se le proporciona calor al material (Balkus et al., 1995). Estos minerales se representan con esta fórmula: $M_{x/n}Al_xSi_yO_{2(x+y)}\ WH_2O$; que fue propuesta por Smith, donde M representa un catión metálico de valencia n (Na, Ca, K, Mg, etc.,), "x" es el número de átomos de aluminio, "y" corresponde a los átomos de silicio, finalmente "w" se asigna al número de moléculas de agua, el cual es variable, dependiendo del tipo de zeolita (Bosch y Schifter, 1997).

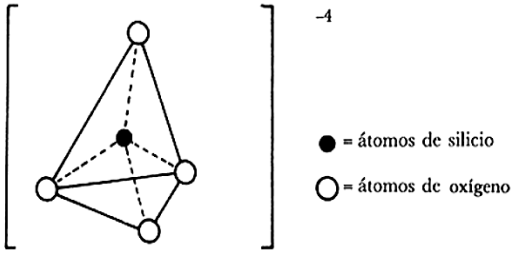


Figura 1. Unidad básica estructural de un tetraedro de silicio.

Las redes tetraédricas que tienen las zeolitas es específica para cada material, por tal razón se identifican configuraciones en común que permiten agrupar las estructuras en ciertas familias. La unidad básica primaria de las zeolitas para construir una estructura es el TO_4 (en donde T = Si, Al, P, por lo general); la unión de pequeños tetraedros genera unidades secundarias de construcción, que son anillos formados por cuatro o seis tetraedros, anillos dobles o estructuras poliédricas. La tercera ramificación se produce debido a las diferentes maneras en las cuales las unidades secundarias se enlazan entre sí para finalmente construir las diversas estructuras zeolíticas (García y Pérez, 2002).

En la Figura 2 siguiente se muestra el esquema de los pasos anteriormente mencionados para formación de estructuras de materiales zeolíticos basados en tetraedros tipo TO_4.

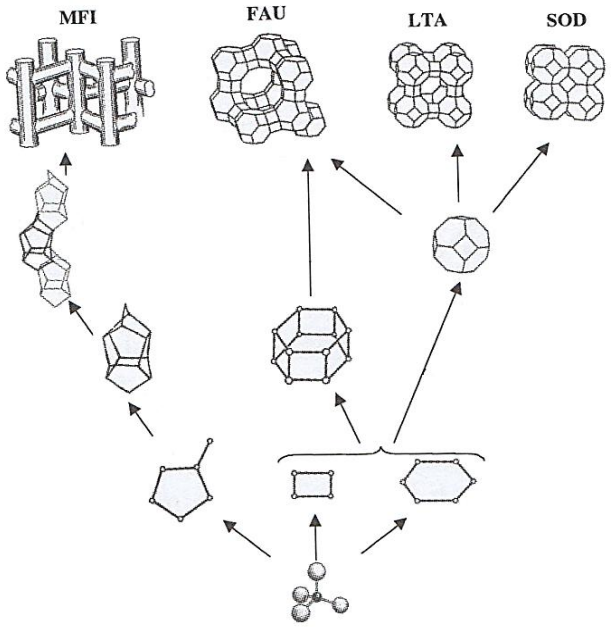


Figura 2. Construccion de las diferentes redes zeoliticas partiendo del TO4 (García y Pérez, 2002).

La industria textil genera una gran cantidad de desechos contaminantes para el medio ambiente y una elevada toxicidad para los seres vivos, los cuales son descargados a diferentes cuerpos de agua (ríos, lagos, mares y océanos). Dentro de los contaminantes emitidos por la industria textil, que presentan un gran impacto en el ecosistema, se encuentran principalmente los colorantes azoicos, que además de proporcionar color a las telas, debido a sus propiedades físicas y químicas, presentan estructuras complejas de elevada estabilidad

fotoquímica, química y biológica; esto representa un grave problema de contaminación que no puede ser resuelto mediante los procesos convencionales de tratamiento de aguas (Prihod'ko y Soboleva, 2013). Hoy en día, este tipo de procesos son ineficientes para la eliminación de colorantes azoicos, esto es, porque generan otro tipo de contaminantes o pseudoproductos (por ejemplo: las aminas cíclicas); los cuales, poseen una gran toxicidad para los seres vivos, y en algunos casos, pueden llegar a ser cancerígena (Sakkas et al., 2010).

El colorante Negro Reactivo No. 5 o RB-5 es un ejemplo característico de este tipo de contaminantes, debido a que se caracteriza por tener dos grupos azo (-N=N-) y dos grupos vinilsulfona (R-SO_2-Ar), en su molécula presenta una elevada resistencia y estabilidad química. De acuerdo a la literatura, esta molécula, es compleja y, por lo tanto, difícil de descomponer por procesos físico-químicos, por lo que su eliminación representa un reto desde el punto de vista científico y tecnológico. La Figura 3 muestra la estructura química del colorante RB-5 (Lucas, 2006).

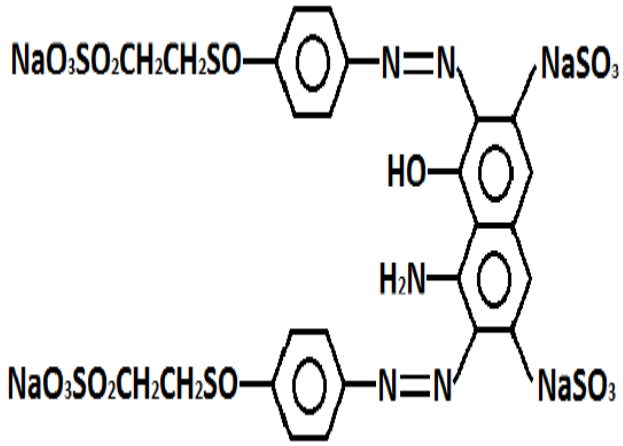


Figura 3. Molécula orgánica del colorante reactivo Black 5.

Existen diferentes tecnologías emergentes, que han sido probadas, para tratar de resolver el problema de la contaminación de colorantes orgánicos en agua; entre ellos se encuentran los procesos de oxidación avanzada, en particular, la fotocatálisis heterogénea, es un proceso que emplea materiales tipo semiconductores, particularmente TiO_2, que han demostrado ser una de las alternativas más viables, para eliminar diversos contaminantes orgánicos (Natarajan et al., 2011).

La fotocatálisis es una reacción catalítica, que involucra la absorción de luz (fotones) por parte de un catalizador (sustrato); ambos son necesarios, para llevar a cabo o acelerar una reacción química. La etapa inicial consiste en generar un par electrón-hueco (pueden ser varios pares) en las partículas del material (Tayade et al., 2011). Estas especies, sirven como agentes para producir y acelerar, reacciones de óxido-reducción de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Es de vital importancia, encontrar una alternativa sustentable, para remediar la contaminación por parte de la industria textil. En este trabajo se presentan los resultados de materiales zeolíticos, que se sometieron a un tratamiento térmico y una molienda mecánica, con el propósito de degradar y decolorar, un colorante orgánico del tipo azoico, con alto peso molecular, y resistencia química; el cual puede ser sumamente tóxico para el medio ambiente, en especial, los cuerpos receptores de agua.

Metodología

Molienda mecánica y tratamiento térmico

La zeolita se extrajo de un depósito sedimentario en el poblado de Etla, Oaxaca; su forma física es una toba, o en otras palabras, una roca muy porosa y ligera, de color verdusco claro (verde pastel) con pequeños puntos negros y verdes más intensos (verde bosque), de geometría no uniforme. En un principio, se somete a un proceso de molienda mecánica, empleando molino de bolas, por 3 horas.

Estos materiales, fueron sometidos a un proceso de calcinación durante 4 horas, las temperaturas que se establecieron fueron de 250, 350 y 500 °C (y se nombraron ZNM250, ZNM350 y ZNM500). La temperatura se mantuvo estable, mediante rampas de calibración de temperatura. El equipo empleado fue una mufla marca Thermolyne Sybron.

Figura 4. Tratamientos fisicos aplicados a la zeolita natural.

Caracterización

Los análisis de DRX de las muestras se llevaron a cabo en un difractómetro de polvos Rigaku modelo Miniflex 600, con un monocromador de grafito y empleando radiación tipo CuK_α (λ = 1.5406 Å), el potencial eléctrico (V) fue de 40 kV y la intensidad de corriente (J) de 15 mA; el tamaño de paso fue de 0.001° con una velocidad de barrido de 2°/min, en un intervalo de la posición angular de 5° – 70°; con el tamaño de paso se obtiene una buena resolución el patrón de difracción de rayos X.

La microscopia SEM (Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en inglés), se controlaron estas condiciones en el laboratorio: microscopio de electrones QUANTA 3D FEG (FOCUSED ION BEAM), usando un bombardeo de electrones con 15 kV, 16 nA, con un vacío de 100 mbar, las magnificaciones de las imágenes, abarcaron los rangos de 1000x hasta los 50000x.

La RD-UV-Vis se realizó en un portamuestra de cuarzo en un espectrofotómetro de UV-Vis marca Varian modelo Cary I, con esfera de integración para sólidos, se utilizó como blanco de referencia una muestra de MgO. Los espectros obtenidos, fueron analizados con la ecuación de la transformada de Kubelka-Munk, para la determinación del ancho de banda prohibida (Bandgap E_g).

Evaluación Fotocatalítica

La evaluación fotocatalítica, de la disolución del RB-5 con los materiales zeolíticos tratados térmicamente, se llevó a cabo en un reactor por lotes, con volumen de 250 ml con una concentración de 100 ppm, se manejó un pH = 2.5, el cual se obtuvo con una disolución de HCl, se utilizó una lámpara de luz blanca de λ = 570 nm con 13 watts; y finalmente se adicionaron 0.5 mL de H_2O_2 y 50 mg de catalizador. Las reacciones se realizaron con agitación constante, a temperatura de 293 K y presión ambiente; la concentración del colorante en la disolución con respecto al tiempo, se monitoreo a través de espectroscopia UV-Vis. Los espectros se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Varian modelo Cary I con v = 600 nm/min de velocidad de barrido; en un intervalo de longitud de onda de λ = 190 – 900 nm. La reacción química de la degradación del colorante, se llevó a cabo por 200 min, para todas las diferentes corridas, con toma de muestra cada lapso de 20 min. Las bandas de absorción de interés, de la molécula del RB-5 se encuentran, en 595 y 310 nm, respectivamente. La Figura 5 muestra un esquema del sistema de reacción empleado durante este proceso fotocatalítico.

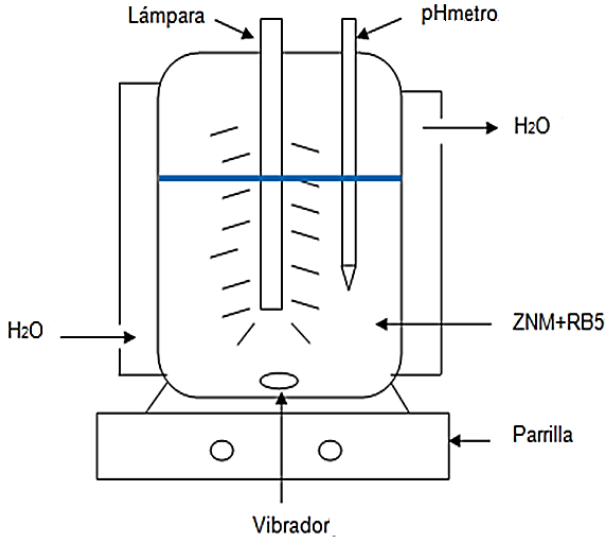


Figura 5. Esquema del sistema de reaccion empleado

Resultados y discusión

El difractograma experimental obtenido por DRX se muestra en la Figura 6, del cual se aprecian diversos elementos, entre ellos la estructura cristalina (correspondiente a los picos afilados y anchos) y, además la presencia de una fase amorfa (fondo o background del patrón), debido a que la muestra esta constituida de SiO_2 (vidrio), el cual es un constituyente, que no tiene un ordenamiento periódico de sus átomos, por esa razón, no cumple la condición de Bragg para difractar y, entonces se forma un fondo no uniforme.

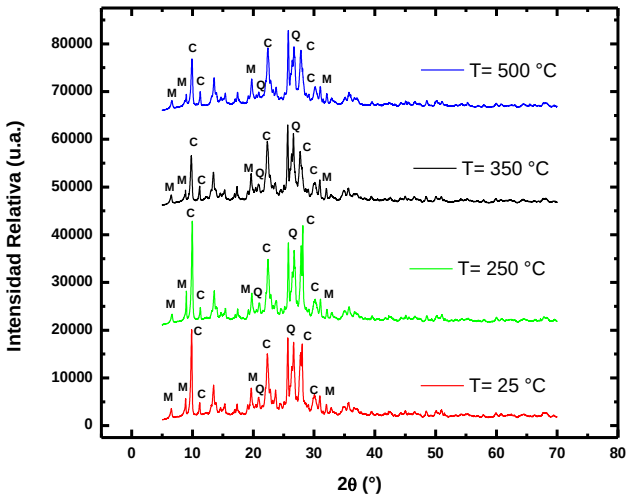


Figura 6. Difractogramas de DRX de las muestras zeoliticas, donde C =clinoptilolita, M= mordenita y Q = α-cuarzo.

Al aplicar un análisis cualitativo de fases, usando el método de Hanawalt, que consiste en buscar las tarjetas de cada sustancia en una base de datos de difracción, se encontraron fases zeolíticas correspondientes a clinoptilolita y mordenita, principalmente, además se hallaron fases no zeolíticas como el α-cuarzo.

Se sabe que las zeolitas naturales de la región de Oaxaca, contienen diferentes fases mineralógicas (de acuerdo a Database of Zeolite Structures IZA – SC), tales como: erionita, heulandita, feldespastos, óxidos de hierro, etc., pero la fase clinoptilotita y mordenita son las mayoritarias en composición. Por medio de esta técnica, no se lograron determinar señales relacionadas con el óxido de hierro, debido a que su contenido se encuentra por debajo del límite de detección de DRX.

La determinación del tamaño de cristalita, asociada a cada fase se presenta en la Tabla 1, se observa el efecto que ejerce la temperatura sobre la estructura del mineral, como en el cambio constante del diámetro promedio de la cristalita (formalmente llamado dominio coherente de difracción), que en otras palabras, es la distribucion de volumen del valor medio de las columnas (señales tratadas). En las muestras se observa que; el tamaño de la columna disminuye en función del tratamiento térmico. El tamaño de la clinoptilolita es mayor con respecto a las otras dos fases presentes, la tendencia se representa de la siguiente manera:

$$D_{clinoptilolita} > D_{mordenita} > D_{\alpha-cuarzo}$$

Tabla 1. Determinación del tamaño promedio de cristalita usando el método Debye – Scherrer.

Muestra	D (nm) clinoptilolita	D (nm) mordenita	D (nm) α-cuarzo
ZNM25	48.37	42.61	45.14
ZNM250	47.35	43.78	45.15
ZNM350	46.93	42.83	44.56
ZNM500	46.05	42.55	43.48

La determinación del tamaño de cristalita fue aproximada, empleando el método de Debye-Scherrer (analítico), se deja claro que no se tomó en cuenta el factor estructural, la función instrumental, y se utilizó una geometria esferica, para todas las cristalitas presentes, por lo que en base a las consideraciones anteriores; la expresion utilizada fue la siguiente.

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Las micrografías de SEM, con una amplificación específica de 1000x (ver Figura 7), muestran una distribución no uniforme en el tamaño de partícula; la cual puede ser ordenada en 4 tipos; pequeña (< 1 μm), mediana (1 – 5 μm), grande (6 – 10 μm) y extra-grande (> 10 μm). Para la muestra no calcinada (ver Figura 7A) se tienen tamaños del orden pequeño y mediano, la mayoría cae en el primer rango; para ZNM250 y ZNM350 (ver Figura 7B y 7C) las partículas tienen el orden de medianos en su mayoría, y algunos grandes; para el caso de ZNM500 (ver Figura 7D), la tendencia del tamaño se inclina hacia los grandes y extra-grandes; el crecimiento aparente es debido, a la aglomeración de partículas pequeñas o medianas (cúmulos), para formar tamaños mayores. Es decir, que el crecimiento de partículas es proporcional al calor suministrado, entre mayor sea éste, el tamaño aumentara en gran manera.

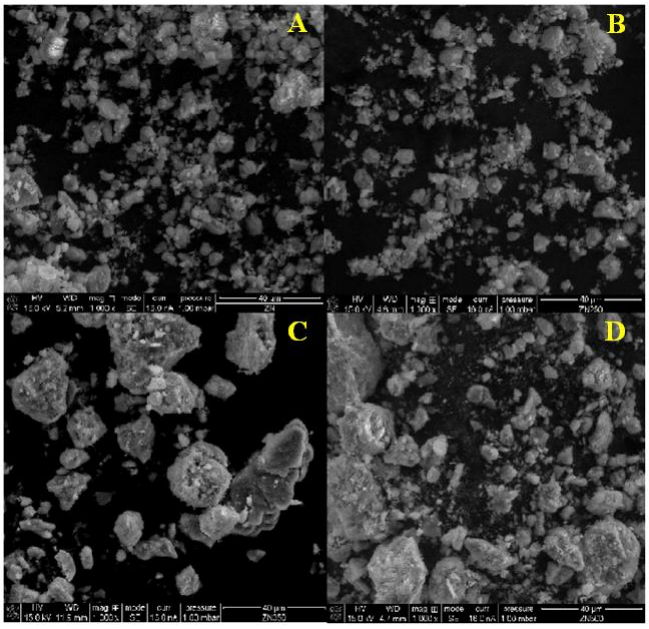


Figura 7. Micrografias de SEM de las zeolitas: A) ZNM25, B) ZNM250, C) ZNM350 y D) ZNM500.

A estos materiales se les realizo RD-UV-Vis, resultados a los cuales, se les aplicó la ecuación de la transformada de Kubelka-Munk en una transición indirecta, con el objetivo de determinar su bandgap, los resultados se observan en la Figura 8. Con base en los mismos, se observa que el tratamiento térmico aplicado a las muestras zeolíticas, afecta de manera leve el valor del bandgap (brecha energética); para ZNM500 se tiene un valor de 2.4 eV, mientras que para ZNM25, ZNM250 y ZNM500 el valor es aproximadamente de 2.6 eV. El

hecho de tener un valor bajo en el bandgap es positivo, debido a que la energía empleada para generar el par electrón-hueco, será de una longitud de onda mayor (en el rango del espectro visible), es decir, se necesitará menor energía para realizar la reacción química.

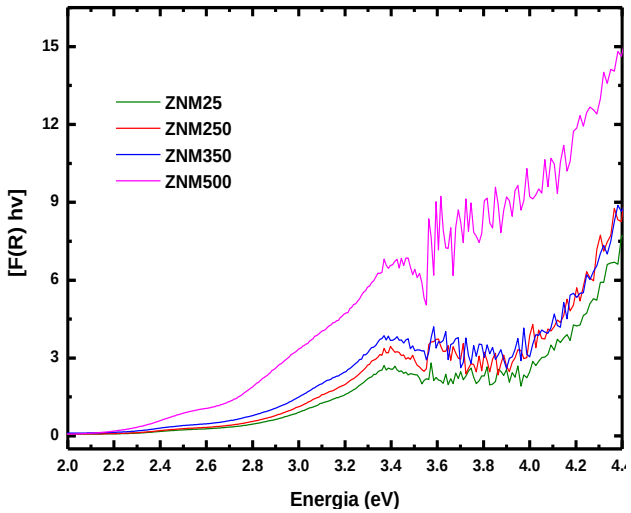


Figura 8. Curva de RD-UV-Vis con transformada de K-M en transición indirecta de los diferentes materiales.

Las bandas de absorción en 310 y 595 nm, respectivamente (Damodar et al., 2010), en espectroscopia UV–Vis, conforman la huella digital de la molécula RB-5 (ver Figura 9). Utilizando la ley de Lamber-Beer, a diferentes concentraciones permitió la construcción de una curva de calibración.

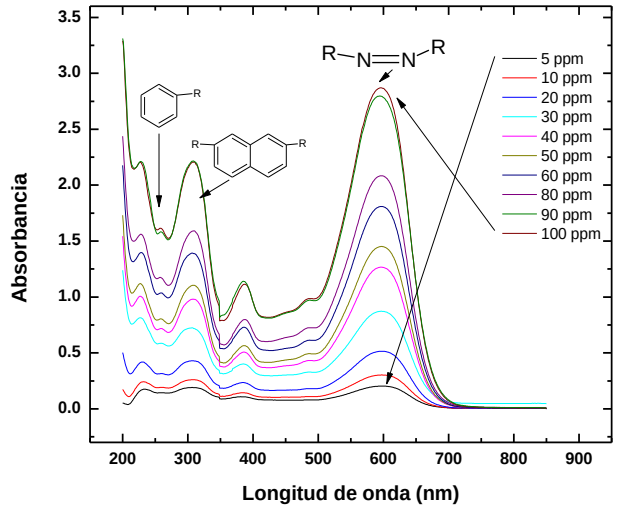


Figura 9. Curva de calibración del RB5.

Se identificaron 3 señales características del colorante, la primera se ubica en 595 nm en la región visible y, corresponde a los enlaces azo (enlace doble del nitrógeno), después en 310 nm, en la región Ultravioleta, donde se encuentran los grupos nafténicos (estructuras cíclicas saturadas), finalmente, en 254 nm la banda es asignada a los grupos fenilos (derivados del benceno).

La reacción de decoloración del RB-5 (ver Figura 10), fue monitoreada en la banda de absorción en 595 nm, en donde el eje y representa la disminución de la concentración (C/C_0), donde C_0 es la concentración inicial del colorante (corresponde al punto máximo en 595 nm), y C es el valor de la concentración en un momento determinado (t = 20, 40, 60, 200 min, respectivamente); mientras el eje x, se asocia al tiempo durante el cual se llevó la reacción.

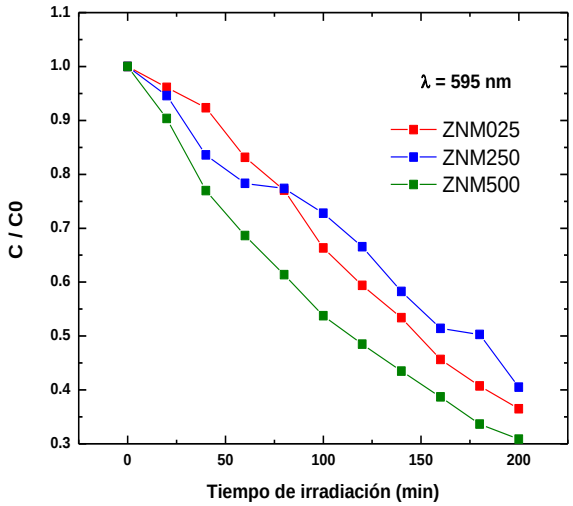


Figura 10. Curva de decoloración del azo-compuesto en la banda de absorción de 595 nm, como función del tiempo.

De estos resultados, uno puede observar que la reacción química, para decolorar la molécula orgánica RB-5 es más eficiente utilizando la zeolita ZNM500, con respecto a las zeolitas ZNM350, ZNM250 y ZNM25; porque se obtiene una concentración final (a t = 200 min) del colorante del 30 % (menor a comparación de las 3 muestras restantes). De manera presencial, se percibe la disminución en el color del compuesto orgánico (de un color negro oscuro hacia un amarillo claro), lo que demuestra que la reacción es factible y cuantitativamente es viable. El uso de zeolitas modificadas térmicamente, en presencia de luz y radicales °OH, propicia la aceleración de la reacción de oxidación del colorante reactivo negro No. 5.

Esto indica que, la temperatura afecta positivamente los sitios activos (responsables de la actividad catalítica) de las zeolitas, y esto permite mejorar las propiedades estructurales y morfológicas, y de esa manera incrementar la velocidad de reacción de oxidación del RB-5.

Conclusiones

En base a los resultados se comprueba que, el calor suministrado a la muestra ZNM25 (a diferentes temperaturas T = 250, 350 y 500°C), genera fenómenos interesantes como: i) la disminución en el volumen de la celda por el desprendimiento de agua o de moléculas orgánicas, ii) variación del tamaño de cristalita y iii) aumento del tamaño y forma de las partículas por la aglomeración de unidades más pequeñas.

Con la técnica de difracción de Rayos X se caracterizó estructuralmente el conjunto de muestras: ZNM25, ZNM250, ZNM350 y ZNM500, donde se identificaron las fases zeolíticas, clinoptilolita y mordenita; así como la fase no zeolítica, α-cuarzo, además se determinaron los diámetros promedios de las cristalitas, correspondientes a esas fases mineralógicas.

Se determinó el tamaño de partícula de las zeolitas naturales modificadas térmicamente, con microscopia SEM, además se confirmó, que existe una aglomeración de partículas de menor tamaño, y el resultado fue el incremento del tamaño.

El tratamiento térmico de las muestras zeolíticas, mejora sus propiedades catalíticas, debido al incremento del número de sitios activos y, la desorción de moléculas de agua y gases, que se encuentran adsorbidos en la superficie, y son responsables de inhibir la actividad catalítica del material; debido a eso ocurre un incremento en la degradación del contaminante orgánico. La muestra que coadyuvo, a degradar más rápido el colorante reactivo negro 5, fue la ZNM500, obteniendo casi un 70% de conversión; finalmente, con la aplicación de este proceso de oxidación, se evitó la formación de aminas toxicas, indicando así, que es una tecnología limpia.

Agradecimientos

José Manuel Sánchez Viveros agradece por la beca COFAA-IPN y BEIFI-01-2016119 recibida para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

Balkuls K. J. Jr, Gabrielov A. G. and Sandler N. (1995). Molecular Sieve Synthesis using Metallocenes as Structure Directing Agents. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 368: 359.

Bosch Pedro y Schifter Isaac (1997). La Zeolita Una piedra que hierve, Colección *La Ciencia para Todos 55 Fondo de Cultura Económica. Mexico*.

Elaiopoulos K., Grigoropoulou E., Salmas K. (2010). Prediction of adsorption isotherms of volatile organic compounds vapor son mesoporous materials through the CPS Model. *Proceedings of the 19 th International Congress of Chemical and Process Engineering; Prague, Czech Republic*; Aug 28 — Sept 1.

García Martínez J., y Pérez Pariente J. (2002). Materiales Zeolíticos: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones. *1ª Ed. Publicaciones de la Universidad de Alicante, España,* p. 14–24.

Lucas Marco S. (2006). "Degradation of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation", *J. Dyes and Pigments, Vol. 71,* p. 236-244.

Natarajan K., Natarajan, T.S., Bajaj H.C., Tayade R.J. (2011). Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO_2 coated quartz tube for degradation of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 178, 40–49.

Niwa M., Katada N., Okumura K. (2010) Characterization and Design of Zeolite Catalysts. *1ª Ed. Springer Series in MATERIALS SCIENCE, Japan,* p. 1–8.

Prihod'ko R.V., Soboleva N.M., (2013) Photocatalysis: Oxidative Processes in Water Treatment. *Journal of Chemistry,* 2013 p. 8.

Sakkas V. A., Islam M. A., Stalikas C., Albanis T.A., (2010) Photocatalytic degradation using design of experiments A review and example of the Congo red degradation, *J. of Hazardous Mater., Vol.* 175, p. 33–44.

Tayade R.J., Bajaj H.C., Jasra R.V. (2011). Photocatalytic removal of organic contaminants from water exploiting tuned bandgap photocatalysts, *Desalination, 275*, 160–165.

Damodar Rahul and You Sheng-Jie, (2011) Perfomance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5, *Separation and Purification Technology*, 71, 44 – 49.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis y evaluación catalítica de la zirconia sulfatada soportada en MCM-41 y SBA-16

Leyva Cruz Edgar Oswaldo[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1]*, Lomas Romero Leticia[2], Lara Corona Víctor Hugo[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química, San Rafael Atlixco No.186, Iztapalapa, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: dab@uam.azc.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

29/Julio/2016

Palabras clave

MCM-41, SBA-16, Zirconia sulfatada

Keywords

MCM-41, SBA-16, Sulphated zirconia

RESUMEN

El presente trabajo tiene la finalidad de realizar el estudio del comportamiento catalítico de un material súper-ácido el cual es zirconia sulfatada soportada en dos materiales mesoporosos con área específica considerable como son MCM-41 y SBA-16. Ambos sólidos fueron caracterizados por DRX, fisisorción de N_2 y SEM-EDS. Para comparar la actividad catalítica se realizó en una reacción de apertura nucleofílica de un epóxido con anilina para la obtención de un β-aminoalcohol.

ABSTRACT

This paper aims to study the catalytic behavior of sulfated zirconia which is a super - acidic solid when is supported on two mesoporous materials with considerable surface area such as MCM- 41 and SBA -16. Both solid were characterized by XRD, nitrogen physisorption, SEM-EDS. In order to compare their catalytic performance an oxirane nucleophilic opening reaction with aniline was made to obtain a β-aminoalcohol.

Introducción

MCM-41 y SBA-16

Desde el descubrimiento de los materiales tipo MCM-41 en 1992 (Beck et al., 1994), se han abierto numerosas líneas de investigación encaminadas al estudio de los llamados miembros de la familia M41S, debido a sus características texturales como el tamaño de sus poros excepcionalmente ordenados, los cuales permiten la difusión de grandes moléculas orgánicas a través de sus cavidades. Los MCM-41 con estructura hexagonal, han sido ampliamente utilizados en catálisis (Avelino, 1997) y sus modificaciones dan lugar a catalizadores con aplicaciones específicas. El MCM-41 se sintetiza utilizando un surfactante iónico como el bromuro de cetiltrimetilamonio (CETAB) como agente orientador de estructura. Este tipo de materiales poseen tamaños promedio de poro en el intervalo de los mesoporosos. Años más tarde Zhao reportó la síntesis de una variedad de materiales mesoporosos tipo SBA (SBA = Santa Bárbara), utilizando como "template" o agente estructurante a un copolímero no iónico a tres bloques. Este tipo de surfactante es interesante, debido a que es fácil de separar, no tóxico, biodegradable y barato. La síntesis de estos materiales se realiza a pH bajo (cercano a 2) dando como resultados sólidos con tamaños de poros desde 20 hasta 300 Å, con paredes de poro gruesas y de gran estabilidad. Los SBA-16 son de gran interés debido a su arreglo de mesoporos en 3D los cuales han sido de utilidad en los campos de la catálisis, la separación con membranas, para sensores, en dispositivos electrónicos, biología y nanotecnología (Sun et al., 2009).

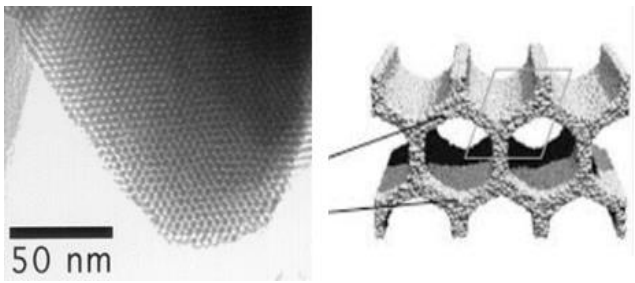


Figura 1. Forma del poro del MCM-41 y micrografía de transmisión del mismo (Nanotechnology linetime).

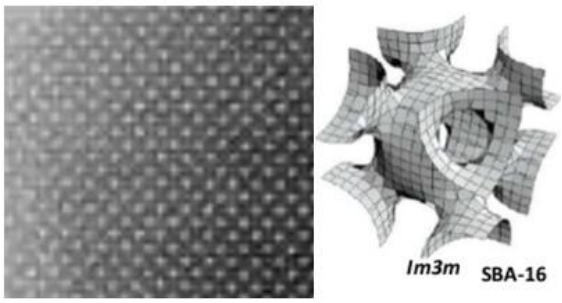


Figura 2. Forma del poro del SBA-16 y micrografía de transmisión del mismo (Tae Wan et al., 2004).

Zirconia sulfatada

Se ha demostrado que la zirconia sulfatada es un eficiente catalizador en un gran número de reacciones de transformación orgánica bajo condiciones suaves y con posibilidades de ser recuperada, reactivada y reutilizada en varios ciclos de reacción (Benjaram y Meghshyam, 2009). La fuerza y naturaleza de sus sitios ácidos, así como su estructura, se ha estudiado desde hace tiempo, dando como resultado un sólido 104 veces más fuerte que el ácido sulfúrico al 100%. Por lo anterior, se categoriza a la zirconia sulfatada como superácido, además su estructura y tipo de acidez está directamente relacionada con la metodología de síntesis empleada. En el laboratorio de Química de Materiales, se ha empleado a la zirconia sulfatada como catalizador en reacciones de síntesis de tetrahidroindolonas, apertura de epóxidos con aminas bajo condiciones clásicas y por microondas, obtención de acilales, protección y desprotección de pentaciclounDecano, entre otras (Negrón et al., 2004). Demostramos que cuando se soporta ZS en MCM-41 mejoran los rendimientos de reacción y es posible reciclar el catalizador (Negrón et al., 2008a).

β-aminoalcoholes

Los aminoalcoholes vecinales, (Figura 3) están presentes en varios productos naturales y sintéticos biológicamente activos usados como: anti inflamatorio, broncodilatador, antihipotensivo, tratamiento de la diabetes, antidepresivos, anti VIH y antimalaria (Sigma Aldrich).

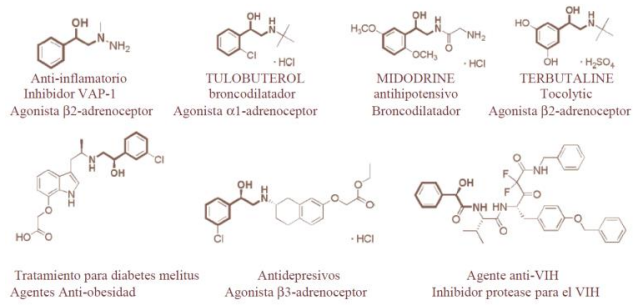


Figura 3. Aminoalcoholes vecinales.

Uno de los métodos más comúnmente usado para la síntesis de β-aminoalcoholes es la apertura de epóxidos con aminas, la reacción nucleofílica de apertura de epóxidos con aminas involucra tratamientos térmicos, la presencia de excesos de amina o de un catalizador. Algunos de los catalizadores utilizados en estas reacciones son: montmorillonita, $Ti(o\text{-}i\text{-}Pr)_4$, SmI_2, amidas básicas metálicas, $SmCl_3$, triflatos metálicos como $Sn(OTf)_2$, $Cu(OTf)_2$, LiOTf y $Yb(OTf)_3$, decatunsgtocerato de amonio (IV), $RuCl_3$, cloruro de zirconio (IV), ciclodextrina, $CeCl_3$, silica-gel, alúmina, líquidos iónicos, agua, $LiClO_4.3H_2O$, y heteropoliacidos como $H_3PW_{12}O_{40}$, $K_5CoW_{12}O_{40}.3H_2O$ y $H_3PMo_{12}O_{40}$ (Mojtahedi et al., 1999).

Metodología

Síntesis de soportes

A) *MCM-41*

El MCM-41 se sintetizó de acuerdo al procedimiento descrito en (Luo et al., 2002) 7.289 g de bromuro de cetiltrimetilamonio se disolvió en 200mL de agua desionizada a 30°C hasta obtener una solución transparente. Posteriormente, se agregaron 3.34 mL de etilamina y después de algunos minutos bajo agitación se adicionaron 18 mL de hidróxido de tetrametilamonio al 10% wt en agua y finalmente 22.35 mL de tetraetilortosilicato (TEOS), la composición molar de la mezcla es TEOS: 0.2 CTMABr: 0.6 EA: 0.2 TMAOH: 150 H_2O. El gel obtenido se colocó en recipientes de vidrio con tapa de rosca y se sometió a baño ultrasónico por 3.5 horas. Al término del tratamiento el sólido obtenido se lavó con abundante agua desionizada, se filtró y secó a 80°C para finalmente calcinarse a 540°C por 6 horas en flujo de aire extraseco.

B) SBA-16

El SBA-16 se obtuvo de acuerdo al siguiente procedimiento: 8.0 g of Pluronic F127 se disolvieron en 77.5mL de agua y 341mL de una solución de HCl 2M la mezcla se agito a 40°C durante una hora. Después se agregaron 36mL de TEOS y se agitó la mezcla por 24 horas a 80°C en un recipiente de teflón con tapa de rosca. El sólido se recuperó, se lavó y se secó a una temperatura de 80°C. Finalmente se calcinó a 540°C por 6 horas con flujo de aire (Guzik et al., 2016).

Impregnación de SZ en MCM-41 y SBA-16

De acuerdo al procedimiento utilizado en (Wanga et al., 2004) se utilizaron 300 mg del soporte MCM-41 o SBA-16 y se mezclaron con 15mL de una solución de sulfato de zirconio en metanol al 1%w, y se agitó la mezcla por 15 h, después el soporte impregnado se secó 80°C y finalmente se calcinó a 600°C por 3 horas en flujo de aire extraseco.

Se utilizó el difractómetro de rayos Philips X´pert, Bruker Alpha por la técnica de reflectancia total atenuada (ATR), el analizador de área ASAP2020 y el microscopio electrónico de barrido SUPRA 55 VP, disponibles en la UAM-Azcapotzalco. Y el difractómetro de rayos X Siemens de UAM-Iztapalapa para la caracterización por DRX de ángulo bajo del SBA-16.

Evaluación catalítica

En un procedimiento general, en un vial provisto de tapón con rosca y agitador magnético, se colocaron 1 mmol de óxido de ciclohexeno 1 y 1.1 mmol de anilina 2 (Aldrich). La mezcla se trató a 60°C con 50 W de potencia inicial en un reactor de microondas CEM Labmate por 10 minutos en presencia de SBA-16 o zirconia sulfatada soportada en SBA-16 de acuerdo a lo descrito en la referencia (Negrón et al., 2008b). Al término de la reacción se obtuvo una muestra que fue analizada por cromatografía de gases con detector FID (Agilent 6890 con detector FID columna HP-5) y por gases-masas (Agilent 6890 serie II plus equipado con una columna HP-5MS y con detector de masas acoplado modelo 5973 en modo de ionización de metano).

Resultados y discusión

MCM-41

En el difractograma del MCM-41, se observan tres picos de difracción en 2θ= 2.56, 4.44 y 5.01 correspondientes a los planos [100], [110] y [210] con distancias interplanares 34.4, 19.9 y 17.61 Å respectivamente, típicos de un material tipo MCM-41. Figura X. Una vez que se soportó la zirconia sulfatada en el MCM-41 se observan no solo los picos característicos del soporte sino también que en 2 theta 20-30 aparece la

contribución al difractograma de la zirconia sulfatada amorfa. Figura 5 pero, se conservan dos de las reflexiones del MCM-41 en 2θ= 2.66 y 4.77 con distancias interplanares de 33.10 y 4.77.

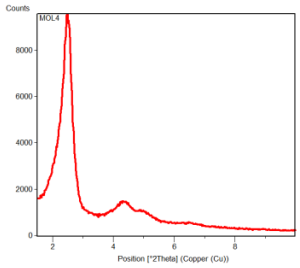


Figura 4. DRX MCM-41.

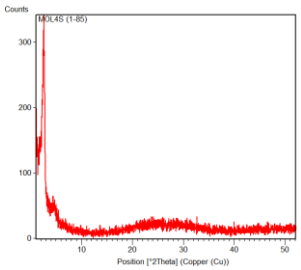


Figura 5. DRX de SZ/MCM-41.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de ambos sólidos son del tipo IV(A) de la IUPAC con lazos de histéresis tipo H2, características de materiales mesoporosos [17].

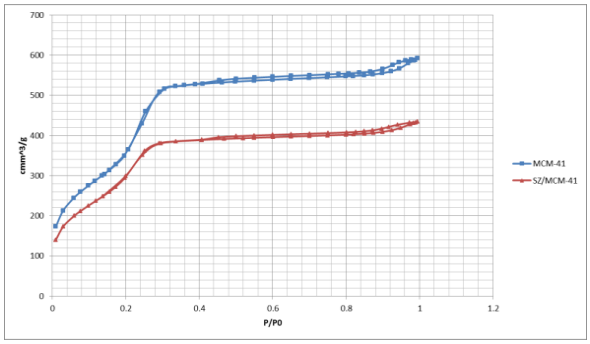


Figura 6. Isoterma de fisisorción de N_2 del MCM-41 y SZ/MCM-41.

Las propiedades texturales de ambos sólidos se presentan en la tabla 1 Se aprecia una disminución del área BET en la ZS/MCM-41 de acuerdo a lo esperado. Así como, la disminución del volumen de poro por la inclusión de la zirconia sulfatada en el soporte.

En la micrografía del MCM-41 se aprecia un aglomerado de material sólido con textura diferente a la de pequeñas partículas segregadas y el espectro de emisión demuestra la presencia del silicio y el oxígeno como únicos elementos en su composición. (Figura 7). Mientras que, en la micrografía de la ZS/MCM-41 no se aprecia algún cambio significativo en la morfología del sólido con respecto a la del soporte de partida. Sin embargo, el espectro de emisión revela la presencia de zirconio y azufre soportados.

Las propiedades texturales de ambos sólidos se presentan en la tabla 1 Se aprecia una disminución del área BET en la ZS/MCM-41 de acuerdo a lo esperado. Así como, la disminución del volumen de poro por la inclusión de la zirconia sulfatada en el soporte.

En la micrografía del MCM-41 se aprecia un aglomerado de material sólido con textura diferente a la de pequeñas partículas segregadas y el espectro de emisión demuestra la presencia del silicio y el oxígeno como únicos elementos en su composición. (Figura 7). Mientras que, en la micrografía de la ZS/MCM-41 no se aprecia algún cambio significativo en la morfología del sólido con respecto a la del soporte de partida. Sin embargo, el espectro de emisión revela la presencia de zirconio y azufre soportados.

Tabla 1. Propiedades texturales

Material	Área BET (m.g-1)	Volumen de poro (cm^3)	Tamaño de poro (Å)
MCM-41	1307	0.89	27
ZS/MCM-41	1111	0.66	24

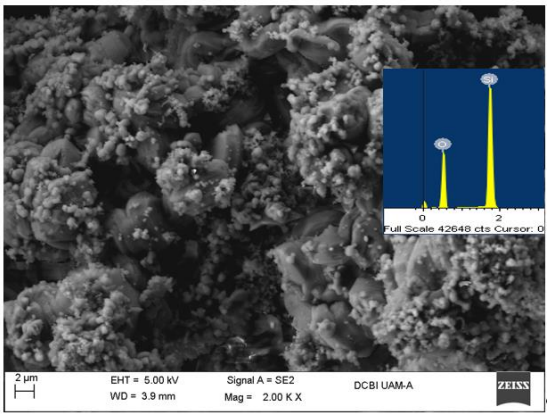


Figura 7. Micrografía del MCM-41.

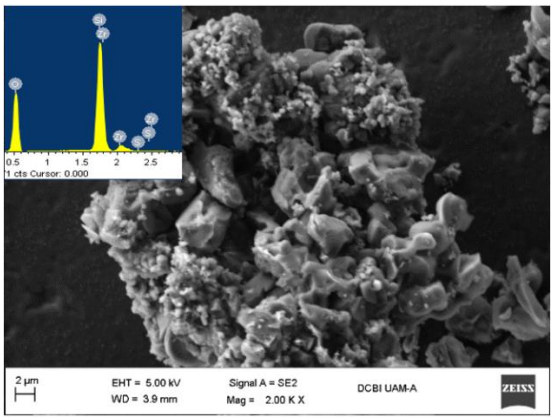


Figura 8. Micrografía de la ZS/MCM-41.

El difractograma del SBA-16 muestra tres picos de difracción bien resueltos los cuales se han asignado a las difracciones de los planos (110), (200) y (211) de su estructura cúbica (Guzik et al., 2016).

Cuando se le soportó la zirconia sulfatada se conservó la estructura del soporte de SBA-16 pero, se observó al igual que en la ZS/MCM-41, la fase amorfa de la zirconia sulfatada. (Figuras 9 y 10).

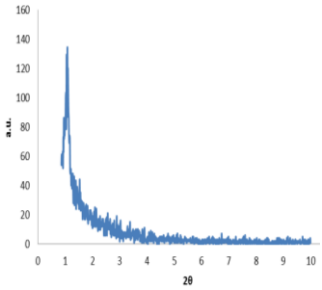


Figura 9. DRX de SBA-16.

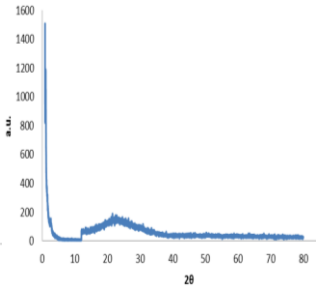


Figura 10. DRX de SZ/SBA-16.

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno del SBA-16 con y sin zirconia sulfatada soportada, corresponden también al tipo IV, típico de los materiales mesoporosos se observa además, un lazo ancho de histéresis tipo H2 a presiones relativas cercanas a 0.4, el cual se atribuye a los mesoporos tipo jaula.

Adicionalmente, tanto en el SBA-16 solo como la ZS/SBA-16 presentan un lazo de histéresis adicional a presiones parciales mayores debido al espacio formado entre partículas o cúmulos de ellas. (Guzik et al., 2016).

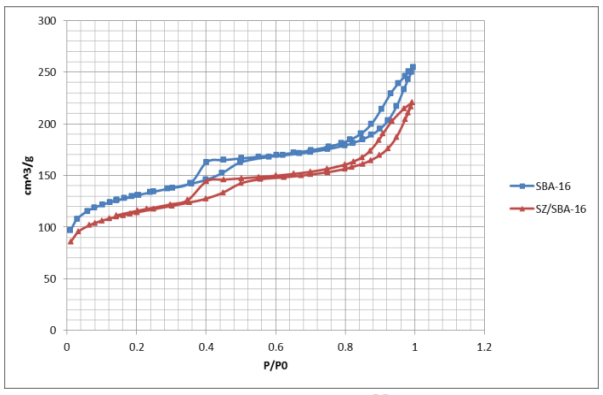


Figura 11. Isoterma de fisisorción de N_2 de SBA-16 y SZ/SBA-16.

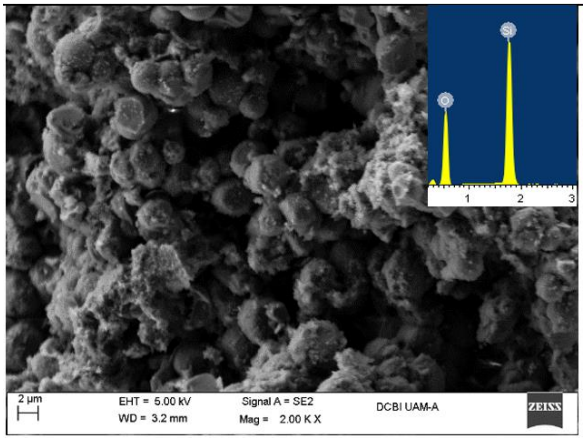


Figura 12. Micrografía del SBA-16.

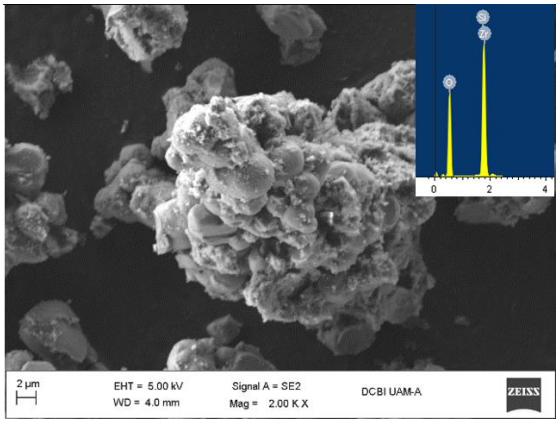


Figura 13. Micrografía de la ZS/SBA-16.

Tabla 2. Propiedades texturales.

Material	Área BET (m.g-1)	Volumen de poro (cm^3)	Tamaño de poro (Å)
SBA-16	449	0.36	32
ZS/SBA-16	393	0.31	32

Como era de esperarse, hay una disminución del área específica de la ZS/SBA-16 con respecto al soporte, por la incorporación de la zirconia sulfatada, al igual que en el volumen del poro pero, se conserva su tamaño.

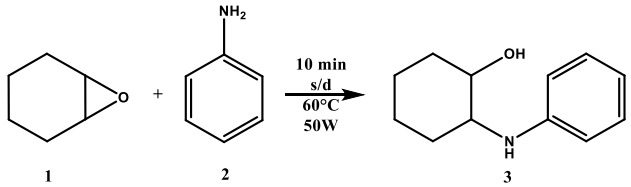


Figura 14. Reacción de evaluación catalítica.

Como resultado de la evaluación catalítica de los sólidos se obtuvieron los rendimientos del producto **3** descritos en la tabla 3, con tiempo de retención de 7.67 min.

Tabla 3. Tabla de rendimiento de reacción.

Catalizador	% Rend.
---	0
MCM-41	86*
ZS/MCM-41	95*
SBA16	11
ZS/SAB16	98

*(Negrón et al., 2008b).

El espectro de gases-masas del producto muestra los iones moleculares $[M+1]^+$, $[M+29]^+$ y $[M+41]^+$, correspondientes al β-aminoalcohol con masa molecular 191 g/mol así como el fragmento $[M-17]^+$ =174 como resultado de la pérdida del grupo hidroxilo.

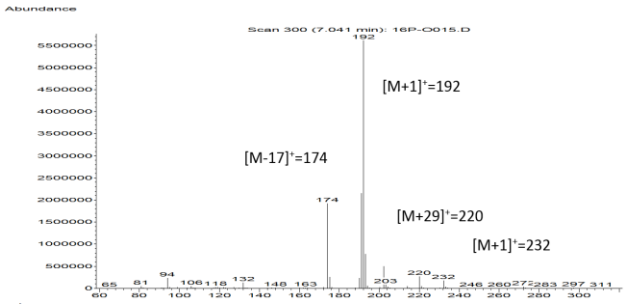


Figura 15. Espectro de gases-masas de **3**.

Como se aprecia el catalizador de ZS/SBA-16 resultó más efectivo en la reacción de apertura de óxido de ciclohexeno con anilina asistida por microondas.

Conclusiones

Se sintetizaron y caracterizaron dos soportes mesoporosos con la misma composición, pero, que por su distinto arreglo estructural hexagonal del MCM-41 y cúbico del SBA-16 presentaron distinta actividad frente a una reacción modelo como lo es una reacción de apertura nucleofílica de un epóxido con una amina. Se obtuvo el mejor rendimiento de reacción con la ZS/SBA-16.

Agradecimientos

A los laboratorios de Difracción de Rayos X y Divisional de Microscopía Electrónica de la UAM-A y a los Proyectos CONACyT no. 181448 y Divisional CB010-13 UAM-A.

Referencias

Ángeles Beltrán Deyanira, Negrón Silva Guillermo, Lomas Romero Leticia, Iglesias Arteaga Martín A., Cadete Santos Francisco J., Aires. J. (2008a). Titanium-modified MCM-41 Prepared by Ultrasound and by Hydrothermal Treatment Catalysts for Acetylation Reactions. Mex. Chem. Soc. 52(3): 175-180.

Avelino Corma Canos. (1997). From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and Their Use in Catalysis. Chem. Rev., 97: 2373–2420.

Benjaram M. Reddy, Meghshyam K. Patil. (2009). Organic Syntheses and Transformations Catalyzed by Sulfated Zirconia. Chemical Reviews. 6: 2185–2208.

Guzik Agnieszka Feliczak, Jadach Barbara, Piotrowska Hanna, Murias Marek, Lulek Janina, Nowak Izabela. (2016). Synthesis and characterization of SBA-16 type mesoporous materials containing amine groups. Microporous and Mesoporous Materials. 220: 231,238.

J.S. Beck, J.C. Vartulli, G.J. Kennedy, C.T. Kresge, W. J. Schramm. Chem. Mater. (1994). Molecular or Supramolecular Templating: Defining the Role of Surfactant Chemistry in the Formation of Microporous and Mesoporous Molecular Sieves., Chem. Mater. 2: 1816–1821.

Luo Y., Lu G. Z., Guo Y. L., Wang, Y. S. (2002). Study on Ti-MCM-41 zeolites prepared with inorganic Ti sources: synthesis, characterization and catalysis. Catal. Commun. 129–134.

Mojtahedi M. M., Saidi M. R., Bolourtchian (1999). M. Microwave-assisted Aminolysis of Epoxides Under Solvent-free Conditions Catalyzed by Montmorillonite Clay. J. Chem. Reserch., 128-129.

Nanotechnology linetime. Recuperado el 14 de abril de 2016, de http://www.nano.gov/timeline.

Negrón G., Ángeles D., Lomas L., Martínez A., Ramírez M., Martínez. (2004). 1-(R-Phenyl)-4,5,6,7-Tetrahyndro-1H-4-indolones using a solid sulfated zirconia as catalyst. Heterocycles. 63: 367-372.

Negrón Silva Guillermo, Hernández Reyes C. Xóchitl, Ángeles Beltrán Deyanira, Lomas Romero Leticia, González Zamora Eduardo. (2008a). Microwave-Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalyzed Regioselective. E. Molecules. 13: 977.

Negrón Silva Guillermo, Hernández Reyes C. Xóchitl, Ángeles Beltrán Deyanira, Lomas Romero Leticia y González Zamora Eduardo. (2008b). Microwave-

Enhanced Sulphated Zirconia and SZ/MCM-41 Catalized Regioselective Synthesis of β-Amino Alcohols Under Solventless Conditions. Molecules. 13: 977-985.

Quanchang Li, Suzanne E. Brown, Linda J. Broadbelt, Jian-Guo Zheng, N.Q. Wu. (2003). Synthesis and characterization of MCM-41 supported Ba2SiO4 base catalyst. Microporous and Mesoporous Materials., 59:105–111.

Roxana Martínez Pascual, Omar Viñas Bravo, Socorro Meza Reyes, Martín. A. Iglesias-Arteaga, Jesús Sandoval Ramirez. (2004). A Fast and Convenient Procedure for the Acetylation of Alcohols. Synthetic Communications. 34: 4591-4596.

Saravanan K., Tyagi Benna, Bajaj H.C. (2014). Catalytic Activity of sulfated zirconia solid acid catalyst for esterification of mysistic acid with methanol, Indian Journal of Chemistry., 53A: 799-805.

Sigma Aldrich. Recuperado 4 de junio de 2016, http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemistry-products.html?TablePage=16244877.

Sun H., Tang Q., Du Y., Liu X., Chen Y., Yang Y., (2009). Mesostructured SBA-16 with excellent hydrothermal, thermal and mechanical stabilities: Modified synthesis and its catalytic application. Colloid Interface Sci., 333: 317–323.

Tae-Wan Kim, Ryong Ryoo, Michal Kruk, Kamil P. Gierszal, Mietek Jaroniec, Satoshi Kamiya, Osamu Terasaki. (2004). Tailoring the Pore Structure of SBA-16 Silica Molecular Sieve through the Use of Copolymer Blends and Control of Synthesis Temperature and Time. J. Phys. Chem. B. 108: 11480–11489.

Wanga W., Wang J. H., Chena C. L., Xua N. P., Mou C. Y. (2004). n-Pentane isomerization over promoted SZ/MCM-41 catalysts. Catal. Today. 97: 307–313.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estudio de catalizadores monolíticos de Ag/Al_2O_3 y catalizadores monolíticos bimetálicos de $Pt\text{-}Ag/Al_2O_3$ promovidos con WOx

González Hernández Naomi[1], Contreras Larios José Luis[1*], Fuentes Z. Gustavo A.[2], Zeifert Soares Beatriz[3], Vázquez Tamara[1], Jurado F. José M.[1], Flores M. Jorge L.[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Ciudad de México, C.P. 09340, México.
[3]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, U.P. López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: jlcl@correo.azc.uam.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

30/Julio/2016

Palabras clave

Monolito de cordierita, reactor monolítico adiabático

Keywords

Cordierite monolith, adiabatic monolithic reactor

RESUMEN

Se estudiaron catalizadores monolíticos de Ag/Al_2O_3 y catalizadores monolíticos bimetálicos de $Pt\text{-}Ag/Al_2O_3$ promovidos con WOx como una de de las altermativas para la eliminacion de NOx basándose en la reducción catalítica selectiva (HC-SCR) usando un hidrocarburo como agente reductor. Se utilizó $\gamma\text{-}Al_2O_3$ preparada por coprecipitacion, misma que fue depositada sobre el monolito de cordierita comercial. Estos materiales catalíticos se caracterizaron por análisis térmico gravimétrico (TGA), textura y área BET, cristalinidad por difracción de rayos-X (XRD), la morfología cristalina por microscopia electrónica de barrido (SEM/EDS) y la cantidad de Pt y Ag dispersos sobre el soporte fueron determinados por quimisorción de hidrógeno. Por difracción de rayos-X, el catalizador $0.1\%Pt\text{-}2\%Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$ mostró que contenía óxido de plata (AgO_2), asimismo se observaron agrupaciones esféricas por SEM y se observó una concentración de Ag (2.40%) por EDS. Todos los catalizadores también resultaron ser activos en la combustión de CO y propano, hacia la formación de CO_2.

ABSTRACT

Monolithic catalysts Ag/Al_2O_3 and bimetallic monolithic catalysts $Pt\text{-}Ag/Al_2O_3$ promoted with WOx as one of the altermatives for removal of NOx based on the selective catalytic reduction (HC-SCR) using a hydrocarbon as a reducing agent were studied. It was used $\gamma\text{-}Al_2O_3$ prepared by coprecipitation, same that was deposited on the monolith commercial cordierite. These catalytic materials were characterized by thermal gravimetric analysis (TGA), texture and BET area, crystallinity by diffraction X-ray (XRD), crystal morphology by scanning electron microscopy (SEM/EDS) and the amount of Pt and Ag dispersed on the support they were determined by hydrogen chemisorption. By X-rays, the catalyst $0.1\%Pt\text{-}2\%Ag/\gamma\text{-}Al_2O_3$ showed that it contained silver oxide (AgO_2), also spherical clusters were observed by SEM and a concentration of Ag (2.40%) was observed by EDS. All catalysts also proved active in CO combustion and propane, to the formation of CO_2.

Introducción

A través de los años el uso de combustibles fósiles, principalmente petróleo, ha alterado significativamente las propiedades químicas y físicas de la atmósfera. Esto ocurre en mayor medida en zonas industrializadas y de alta densidad demográfica, donde se generan grandes cantidades de material particulado (MP) y gases contaminantes (Woolfolk F., 2011).

Las emisiones del escape de vehículos que usan gasolina o Diesel como combustibles contienen tanto los productos (CO_2 y H_2O) de la combustión completa de los hidrocarburos del combustible (HC) como los subproductos de combustión incompleta. Estos últimos incluyen, además de los hidrocarburos no quemados, CO, productos de la oxidación de residuos contaminantes del combustible, SO_2 y NOx (Gamas E. *et al.*, 1998).

Los motores Diesel transforman la energía química contenida en el combustible en fuerza mecánica. El combustible es inyectado bajo presión al cilindro del motor, donde se mezcla con aire y produce la combustión (Bernaola A., 2013). La combustión en motores Diesel necesita de tres elementos básicos: combustible, oxígeno y calor. En el motor se produce flamabilidad que es una característica del combustible de encenderse a cierta temperatura sin la presencia de una chispa y la temperatura en la que se produce esto se le conoce como punto de autoencendido. El punto de combustión del Diesel es aproximadamente 350°C. Las emisiones de los vehículos Diesel son sustancias contaminantes que se presentan en forma de sólidos, líquidos y gases. Entre los que más sobresalen están los HC no quemados, monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno (NOx) y material particulado (PM), que deterioran la calidad del aire (Cárdenas R. y Kaslin D., 2006).

Bajo la denominación de NOx se agrupan principalmente los compuestos NO (óxido nítrico) y NO_2 (óxido nitroso). El compuesto químico que se produce principalmente en la combustión Diesel es NO, y es éste el que al liberarse a la atmósfera reacciona fotoquímicamente con la luz solar para formar NO_2, que a su vez produce N_2O. Los mecanismos químicos responsables de la formación de NOx en los procesos de combustión son: térmico, debido al N_2O intermedio, súbito (prompt) y debido al hidrógeno del combustible.
El mecanismo principal de la formación de NO en motores Diesel es el térmico. (EPA, 1999 y Payri G. y Desantes F., 2006). Este mecanismo se debe a la reaccione entre el oxígeno y el nitrógeno del aire a alta temperatura de activación necesaria para romper el triple enlace del N_2. Las ecuaciones de este mecanismo fueron propuestas por Zeldovich a través de dos reacciones significativas, y posteriormente complementada por una tercera reacción, denominándose al conjunto de los tres mecanismos extendido de Zeldovich (Ver reacciones 1.1, 1.2 y 1.3) (Alemán V., 2005).

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O \qquad (1.1)$$
$$N + NO \leftrightarrow N_2 + O \qquad (1.2)$$
$$N + OH \leftrightarrow NO + H \qquad (1.3)$$

El óxido nítrico producido en procesos de combustión a alta temperatura, tales como los motores de combustión de los automóviles, ha producido en conjunto con otros contaminantes el deterioro de las condiciones atmosféricas en las grandes ciudades. Es por ello que existe una gran motivación para desarrollar tecnologías limpias que permitan reducir los índices de contaminación en la zona metropolitana del valle de México (Méndez A., 2000).

Los óxidos de nitrógeno (NOx) son gases contaminantes muy importantes en la atmósfera. La emisión de estos óxidos por fuentes estacionarías o móviles es un problema ambiental de consideración (Pérez H., 1998). En la alta troposfera constituyen la mayor fuente de ozono y en atmósferas contaminadas no sólo son precursores de ozono sino de otros compuestos típicos del "smog" fotoquímico, tanto orgánicos como inorgánicos y tanto en fase gaseosa como sólida. Además, son precursores del ácido nítrico, cuya eliminación de la atmósfera por absorción a las gotas de agua (nubes y lluvia) contribuye directamente a la formación de lluvia ácida (Pujadas C., 2002).

De las tecnologías desarrolladas para combatir la contaminación atmosférica, los procesos catalíticos han mostrado ser efectivos y eficientes. Uno de los logros alcanzados por catalizadores en este campo es el desarrollo de los denominados convertidores catalíticos. El objetivo de un convertidor catalítico en el escape de un automóvil es la transformación de los contaminantes presentes a compuestos no dañinos (Pérez H., 1998). La aplicación de los catalizadores monolíticos donde se emplean catalizadores a base de Rh-Pt-Pd capaces de llevar a cabo la reducción de los NOx, es una solución importante a este tipo de problemas (Tomasic V. *et al.*, 2006). La reducción catalítica selectiva que usa un hidrocarburo como agente reductor (HC-SCR) se ha propuesto ampliamente como una de las técnicas prometedoras para la reduccion de NOx en vehiculos a Diesel.

El presente trabajo se centró en el análisis de una de las altermativas para la eliminacion de NOx basándose en la reducción catalítica selectiva (HC-SCR), analizando los pasos de preparación que intervienen para obtener la mayor cantidad de sitios activos del metal noble y plata sobre la alúmina estabilizada con óxidos de tungsteno y que está depositada sobre el monolito de cordierita. Se discuten los resultados obtenidos al llevar a cabo la evaluación catalítica de estos catalizadores.

Metodología

Preparación de catalizadores monolíticos

Los catalizadores soportados de Pt y Ag en Al_2O_3 impregnada en los monolitos de cordierita comercial fueron preparados por impregnación de los precursores H_2PtCl_6 (Aldrich, grado reactivo) al y $AgNO_3$ (Aldrich, 98%). Con el propósito de dar mayor estabilidad térmica a la alúmina se adiciono óxidos de tungsteno (WO_X). Para la obtención de la boehmita por precipitación, se utilizó: Al $(NO_3)_3$ (Fermont, 98.3%) como fuente de aluminio, NH_4OH (J. T. Baker, 30%) como agente precipitante y tungstato de amonio ($(NH_4)_{12}W_{12}O_{40}$-$5H_2O$, Fluka Analityc al 99%). La boehmita (con las especies de W) es depositada sobre el monolito de cordierita y transformada a γ-Al_2O_3-WOx.

Obtención del soporte γ-Al_2O_3-WO_X sobre el monolito de cordierita

La obtención del soporte de Al_2O_3-WOx (0.5% peso de óxidos de tungsteno), inicialmente se mezclaron Al $(NO_3)_3$•$9H_2O$ y $(NH_4)_{12}W_{12}O_{40}$•$5H_2O$ por 20 min y luego se adicionó gota a gota NH_4OH, hasta alcanzar un pH de 9-10. Se dejó añejando por 12 h, posteriormente se realizó la impregnación de los monolitos con el soporte Al_2O_3-WOx por el método de impregnación Washcoating, finalizada la etapa de deposición se secó a 110°C por 24 h y finalmente se calcinó en atmosfera de aire a 500°C por 6 h en horno tubular.

Obtención de catalizadores monolíticos Ag-Pt/γ-Al_2O_3 y Ag/γ-Al_2O_3

La preparación de los catalizadores mono y bimetálicos, se realizó por el método de impregnación de H_2PtCl_6 y $AgNO_3$. El contenido de Pt y Ag fue de 0.1 y 2% respectivamente. La reducción de los catalizadores se efectuó con flujo de H_2 a 500°C por 3 h. La metodología para la obtención de los catalizadores se muestra en la figura 1.

Figura 1. Obtención de catalizadores monolíticos.

Caracterización de catalizadores

La textura y el área BET se determinaron por adsorción de N_2 (Micromeritics, ASAP-2460), las fases cristalinas de las muestras se obtuvieron en un Difractómetro (Bruker D8FOCUS), la morfología por microscopía electrónica de barrido y el análisis químico cualitativo-cuantitativo se obtiene acoplando una sonda al MEB con el sistema de espectroscopia por dispersión de energía de rayos-X (JFM 6701, Marca Joel, SEM/EDS). El estudió térmico (TGA) se realizó en el equipo SDT Q600, V20. La quimisorción de H_2 se llevó a cabo por el método volumétrico.

Evaluación catalítica

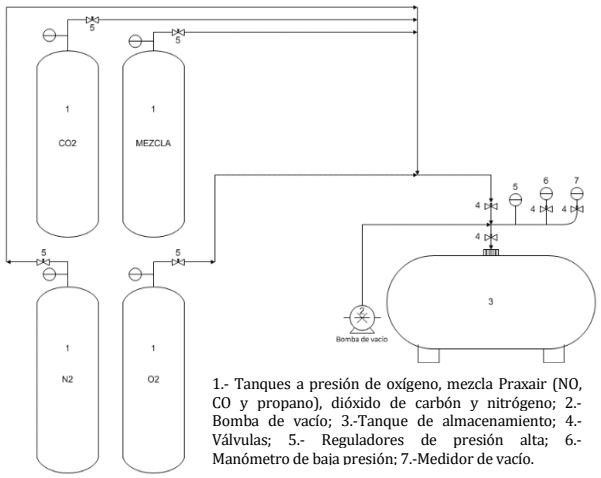
Preparación de la mezcla de gases contaminantes

Para obtener la mezcla de gases contaminantes, se tomó como base los estudios de Karl-Heinz Dietsche (2005), donde se muestran los valores típicos de composición de gases de unidades Diesel. De acuerdo a los cálculos de presión y composición los gases se introdujeron al tanque iniciando con el de menor presión y así sucesivamente hasta introducir el N_2 como gas de balance. Ver tabla 1.

Tabla 1. Presión y composición de los gases contaminantes.

Gas	Concentración	Presión (Torr)
O_2	6%Vol.	319.0
NO	750 ppm	403.2
CO	600 ppm	403.2
Propano	1750 ppm	403.2
CO_2	10%Vol.	531.24
H_2O	12%Vol.	638.28
N_2	Balance	3,427.0

Para preparar la mezcla de gases contaminantes, se utilizaron cargas de gas comercial de CO_2, N_2, O_2 (Infra, grado industrial) y una carga de composición NO, CO y propano (Praxair, grado industrial) (Ver figura 2).



1.- Tanques a presión de oxígeno, mezcla Praxair (NO, CO y propano), dióxido de carbón y nitrógeno; 2.- Bomba de vacío; 3.-Tanque de almacenamiento; 4.- Válvulas; 5.- Reguladores de presión alta; 6.- Manómetro de baja presión; 7.-Medidor de vacío.

Figura 2. Diagrama para la síntesis de la mezcla de gases contaminantes.

Evaluación de los catalizadores en el convertidor catalítico

Los catalizadores monolíticos se evaluaron dentro de una carcasa de acero inoxidable, diseñada para esta reacción de manera similar a la de un convertidor catalítico comercial. Los catalizadores evaluados fueron calcinados de dos maneras, en flujo de aire (CAT.1 a CAT.3) y en atmósfera estática (CAT.4 a CAT.6).

La reacción se llevó a cabo en la instalación como se muestra en la figura 3, se inició la evaluación catalítica alimentando la mezcla de gases desde el tanque de acero de 300 L. El flujo de los gases fue de 0.55 L/min regulado por una válvula de aguja y un rotámetro. El gas se hizo pasar por un saturador que contenía agua a una temperatura de 40.3°C para alcanzar la presión de vapor requerida a la composición de 638 torr. A la salida del saturador se tomó una muestra patrón y en seguida los gases fueron precalentados en un serpentín de tubo de acero inoxidable, el cual fue calentado en un horno a temperatura constante.

La reacción de reducción de NOx se llevó a cabo en cada catalizador monolítico dentro de un reactor de acero inoxidable de 10 cm de largo y 2.54 cm de diámetro que a su vez estuvo dentro de un horno con control de temperatura constante a 350°C. El reactor disponía de tres termoposos y sus termopares para evaluar la temperatura a lo largo del catalizador monolítico.
La corriente de gases a la salida del reactor se realizaron tomas de muestra cada hora para ser analizadas por quimiluminiscencia y cromatografía de gases. Estas muestras fueron almacenadas en bolsas Tedlar de un 1L y jeringas de 100 ml.

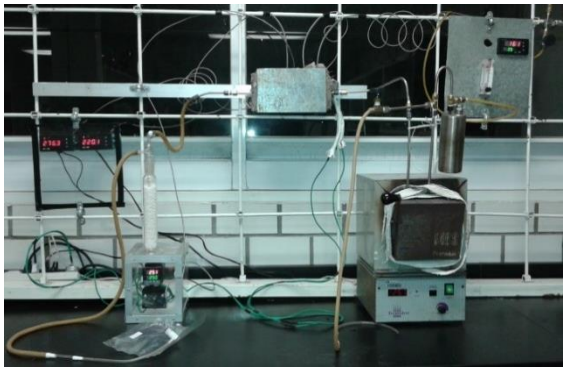


Figura 3. Sistema de reacción catalítica.

Análisis de productos de reacción

Obtenidas los productos de reacción en las bolsas Tedlar se analizaron en un analizador de NOx, Thermo Scientific modelo 42i-HL (Figura 4). El cual se calibro con una mezcla patrón de NO-He (Praxair).

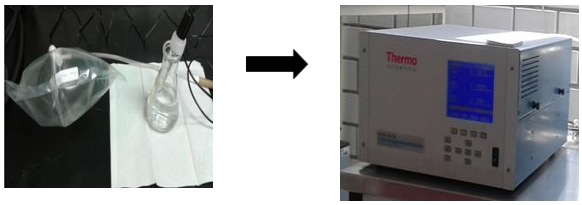


Figura 4. Cuantificación de NOx por quimiluminiscencia.

Estos productos de reacción también fueron analizados por cromatografía de gases, en un Cromatógrafo Gow-Mac serie 550 con detector de conductividad térmica (TCD) (Figura 5). La columna de Silica-Gel (18m x 1/8mm) usando H_2 como gas de arrastre se usó para analizar el CO y para el propano y CO_2 se utilizó una columna Hayesep D (9m x 1/8mm), en este análisis también fue usado el hidrogeno como gas de arrastre.

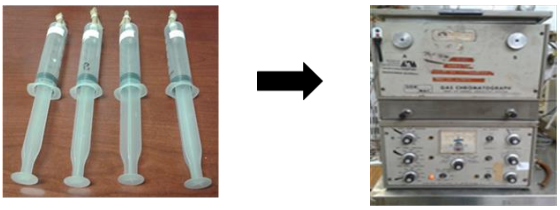


Figura 5. Muestras para análisis de propano y CO por cromatografía de gases.

Resultados y discusión

Análisis de textura

Los resultados de la tabla 2 muestran el área BET, volumen de poro y diámetro de poro de los catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA, Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA y el soporte γ-Al_2O_3-WOx/CRTA.

Tabla 2. Propiedades texturales obtenidas mediante fisisorción-adsorción de nitrógeno

Muestra	Área (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Tamaño de poro (Å)
Al_2O_3[d]	170	0.4	80
CRTA[e]	0.005	--	--
γ-Al_2O_3-WOx/CRTA	54	0.08	58
CAT.1-S/Ev.	21	0.03	66
CAT.2-Ev.	22	0.03	98
CAT.3-Ev.	21	0.025	66
CAT.4-Ev.	21	0.024	70
CAT.5-S/Ev.	26	0.04	63
CAT.6-Ev.	23	0.02	78

[d]: Área superficial de la γ-Al_2O_3 obtenida de la referencia (Contreras L. *et al.*, 2000).
[e]: Área superficial de la cordierita obtenida de la referencia (Bo L. *et al.*, 2014)
Ev. Evaluado y S/Ev. Sin evaluar

Se observó un aumento del área superficial sobre los monolitos al depositar la capa de Al_2O_3. Los monolitos de cordierita, con área superficial inapreciable, pasan tras el recubrimiento a tener áreas superficiales de entre 21 y 26 m^2/g aproximadamente.

La figura 6 muestra la isoterma de adsorción-desorción del soporte γ-Al_2O_3-WOx/CRTA. El soporte γ-Al_2O_3-WOx/CRTA presenta una isoterma tipo IV de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, esto nos indica la presencia de adsorción física en multicapas. La cual es característica de los sólidos mesoporosos (Neimark A. *et al.*, 2008).

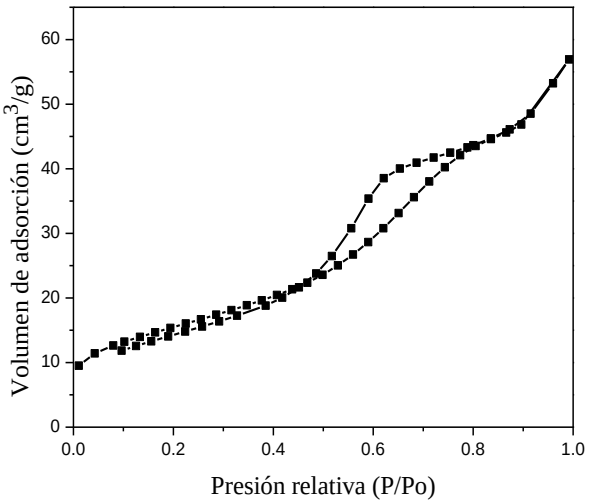


Figura 6. Isoterma de adsorción-desorción del soporte γ-Al_2O_3-WOx/CRTA.

Los catalizadores exhiben un comportamiento que se asemeja a una isoterma tipo IV, similar a la isoterma del soporte γ-Al_2O_3-WOx/CRTA. Su característica más importante es la presencia de un ciclo de histéresis. La parte inicial de este tipo de isotermas se atribuye a la adsorción en monocapa-multicapa, ya que sigue la misma forma correspondiente a una isoterma tipo II (Ver figura 7).

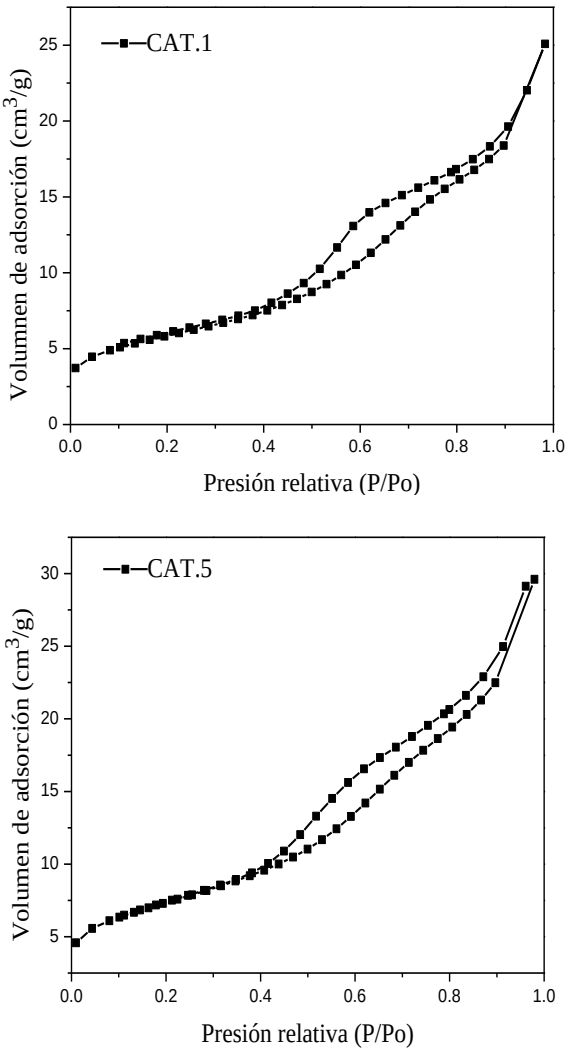


Figura 7. Isotermas de los catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA, Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA

Las isotermas de los catalizadores monolíticos después de la evaluación disminuyen en área superficial y volumen de poro después de su uso. La distribución de poros resulto ser unimodal (Ver figura 8). De acuerdo a la clasificación adoptada oficialmente por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC, 1972), se encuentra en el límite de los mesoporos ya que este está alrededor de 2 nm.

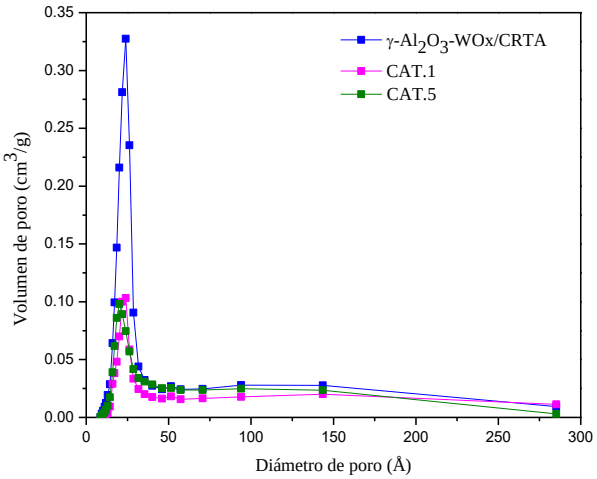


Figura 8. Distribución de tamaño de poro del soporte y los catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA (CAT.1) y Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA (CAT.5).

Difracción de rayos-X

La figura 9 muestra el patrón de difracción del catalizador 0.1%Pt-2%Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA (CAT.1), la difracción es característica de la γ-Al_2O_3-WOx/CRTA ya que la carga de los metales sobre el soporte es muy baja.

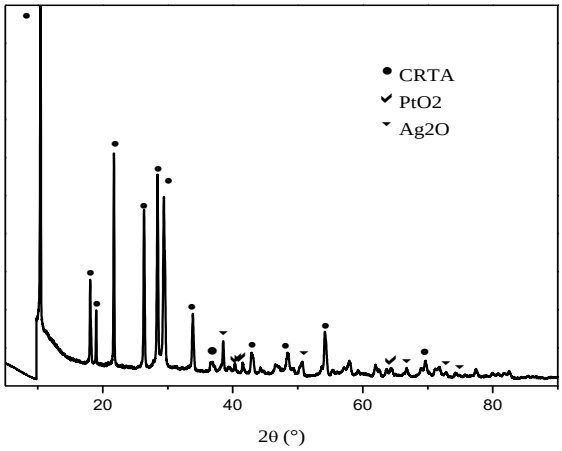


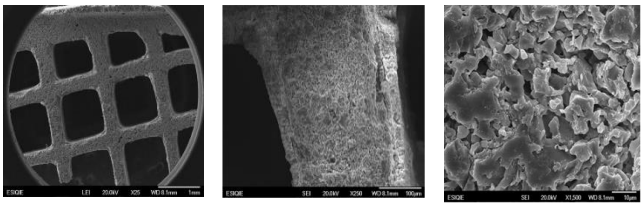
Figura 9. Difractograma del catalizador monolítico CAT.1 (0.1%Pt-2%Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA). Carta "JCPDS" 19-1155 de la ASTM para Ag_2O.

La picos intensos y definidos son de la cordierita ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) proveniente del monolito cerámico (Liu B. *et al.*, 2015). A pesar que los picos de los compuestos metálicos no presentan una buena cristalización (picos amorfos) y poseen una estructura meta estable, de este análisis se puede decir, que el compuesto metálico Ag_2O se encuentra presente en la superficie de los materiales. Por el contrario, la reflexión de PtO_2 es dudosa en este nivel de concentración y podría estar siendo confundida con una reflexión de la cordierita.

Microscopia electrónica de barrido (MEB/EDS)

Monolito de cordierita

El soporte principal tipo monolito comercial que procede de China, con una estructura cilíndrica de 5 cm de altura por 2.54 cm de diámetro, presenta sus canales internos bien definidos. Esta muestra es la primera de la serie de catalizadores preparados la cual se utilizó como referencia, antes de depositar el soporte y la fase activa en estudio (Ver figura 10).



a) b) c)

Figura 10. Micrografías del monolito de cordierita comercial obtenida por microscopia electrónica (MEB). (a) Rejillas del monolito, (b) pared del monolito con acercamiento a 500X y (c) acercamiento a 1,500X.

En la micrografía (c) se observan cavidades, son estos espacios libres los que ayudaron a la alúmina a adherirse con mayor facilidad sobre el soporte.

Fueron analizadas dos zonas distintas de la cordierita mediante espectroscopía por dispersión de energía (EDS). Las zonas analizadas para los resultados químico cualitativo y cuantitativo por EDS se refieren a zonas (no se muestran las zonas) de la Figura 9 (c). La tabla 3 muestra los resultados del análisis químico cuantitativo de cada zona analizada.

Tabla 3. Resultados del análisis químico cuantitativo obtenido por EDS

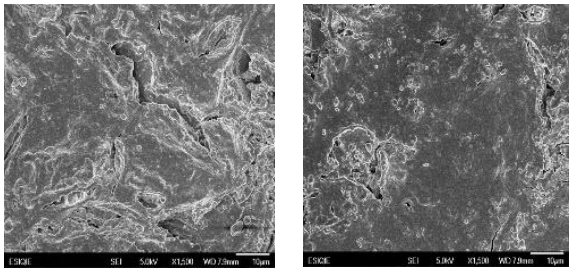
	O %peso	Mg %peso	Al %peso	Si %peso	K %peso	Ca %peso	Ti %peso	Fe %peso
1	50.82	7.75	16.62	23.32	0.28	0.27	0.31	0.63
2	51.34	7.46	16.39	23.05	0.36	0.48	0.25	0.67

Se observa la presencia de oxígeno, silicio, aluminio y magnesio en mayor proporción, esto nos está indicando que efectivamente se tiene presente la cordierita, ya que como mencionan Paucar A. *et al.*, (2009), la cordierita es un mineral perteneciente al sistema ternario MgO, Al_2O_3 y SiO_2, la fórmula global más aceptada para este compuesto inorgánico es $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ con una composición estequiométrica de 51.36% de SiO_2, 34.86% de Al_2O_3 y 13.78% de MgO. Dentro de su composición

también se observó la presencia de fierro, titanio, calcio y potasio en menor proporción. De acuerdo a lo analizado por esta técnica podemos decir que la composición química de la cordierita es homogénea.

Catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA y Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA

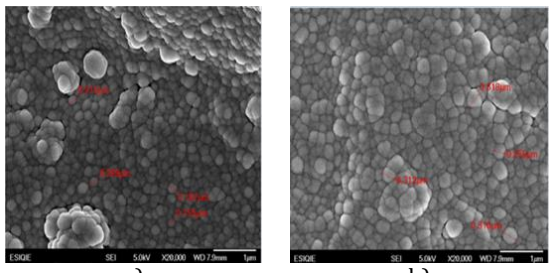
En la figura 11 (a) y (b) se muestran las micrografías de los catalizadores monolíticos CAT.1 (Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA) y CAT.5 (Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA).



a) b)

Figura 11. Micrografías de los catalizadores monolíticos CAT.1 y CAT.5 con acercamientos de 1500X. (a) Deposito de Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA y (b) Depósito de Ag/γ-Al_2O_3 -WOx/CRTA.

La figura 12 (a-b) se muestra las micrografías de los catalizadores monolíticos CAT.1 y CAT.5 con una intensidad de 20,000X, se observaron partículas en forma de racimos (clúster). Richter M. *et al.*, 2004, estudiaron el efecto que ocasiona el hidrógeno sobre el catalizador de Ag/Al_2O_3 en la RCS de NO, como resultado ellos encuentran que la plata cargada sobre la alúmina está presente predominantemente en forma de racimos de Ag_2O.



a) b)

Figura 12. Micrografías del tamaño de partícula de los catalizadores (a) Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA y (b) Ag/γ-Al_2O_3 -WOx/CRTA.

Por EDS se analizaron dos zonas distintas de los catalizadores monolíticos CAT.1 y CAT.5. La tabla 4 muestra los resultados de la composición química cuantitativa.

Tabla 4. Resultados cuantitativos de los catalizadores monolíticos CAT.1(Pt-Ag/Al_2O_3-WOx/CRTA) y CAT.5 (Ag/Al_2O_3-WOx/CRTA) obtenidos por EDS.

	O %peso	Mg %peso	Al %peso	Si %peso	W %peso	Ag %peso	Pt %peso
CAT.5	50.67	2.58	26.49	7.25	-	5.0	-
CAT.1	53.03	-	35.62	-	4.64	4.86	1.86

Catalizadores monolíticos 0.1%Pt-2%Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA y 2%Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA evaluados

Después de realizar la evaluación catalítica los catalizadores fueron nuevamente caracterizados por EDS. La caracterización de los catalizadores evaluados nos ayudó a determinar si nuestros materiales sufrieron algún cambio durante la evaluación catalítica. La tabla 5 muestra los resultados del análisis químico cuantitativo de los seis catalizadores monolíticos después de llevarse a cabo la evaluación catalítica.

Tabla 5. Resultados químico cuantitativos obtenidos por EDS de los catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA y Ag/γ-Al_2O_3 -WOx/CRTA evaluados.

	O %peso	Mg %peso	Al %peso	Si %peso	Fe %peso	Ag %peso	Pt %peso
CAT.1	72.14	2.77	20.11	4.98	-	-	-
CAT.2	62.1	5.54	16.98	15.34	-	-	-
CAT.3	66.78	-	21.75	3.12	8.34	-	-
CAT.4	58.82	-	16.44	1.38	23.36	-	-
CAT.5	58.17	1.80	23.08	1.33	10.69	4.92	-
CAT.6	53.06	4.92	16.63	10.13	14.02	1.24	-

Se observa que tenemos un aumento en la cantidad de hierro, el análisis realizado a la cordierita limpia contenía en promedio 0.65% peso de Fe. El incremento más notable de hierro se dio en el catalizador CAT.4, este material mostro baja actividad comparándolo con CAT.1, CAT.2 y CAT.3 ya que con los catalizadores CAT.5 (solo conteniendo plata) y CAT.6 (pretratamiento de alta severidad) no los podríamos comparar. Se concluye que la distribución y composición de plata y platino después de las evaluaciones catalíticas no es homogénea.

Quimisorción de hidrógeno. Dispersión de la fase metálica

La quimisorción de hidrógeno se llevó a cabo en la superficie metálica de las partículas de Pt (Ver tabla 6). La mayor dispersión de Pt correspondió al catalizador monolítico CAT.1, los catalizadores CAT.1, CAT.2, CAT.3, CAT.4 y CAT.6 fueron reducidos a 500°C. Este comportamiento coincide con los resultados de Contreras L., (2012) quien observo que reduciendo a

500°C alcanzaba la mayor dispersión de platino sobre alúmina promovida con WOx.

Tabla 6. Dispersión de platino en los catalizadores monolíticos Pt-Ag/γ-Al_2O_3-WOx/CRTA evaluados (D_{Pt2}) y sin evaluar (D_{Pt1}).

Catalizador	$T_{Reducción}$ (°C)	D_{Pt1} (%)	D_{Pt2} (%)
CAT.1	500	76.8	73.47
CAT.2	500	70.8	34
CAT.3	500	35.4	30.65
CAT.4	500	25.3	23.41
CAT.6[3]	500	7.07	4.55

Resultados de la evaluación catalítica

Conversión de los NOx

La Figura 13 muestra los perfiles de conversión de NOx en experimentos de reducción en una corriente de gases de combustión similar a la mezcla de gases que emite un motor Diesel. Durante la evaluación catalítica la temperatura de reacción se mantuvo en 350°C. Las conversiones mayores de NOx se observaron en los catalizadores que presentaron mayor dispersión de platino (CAT.1 y CAT.2), mientras que los catalizadores con baja dispersión la conversión resulto ser menor (CAT.3 y CAT.4). El catalizador CAT.6 mostro menores conversiones de NOx, este catalizador fue sometido a un pretratamiento de alta severidad en presencia de SO_2 a 700°C por 16 h, antes de efectuar la evaluación catalítica.

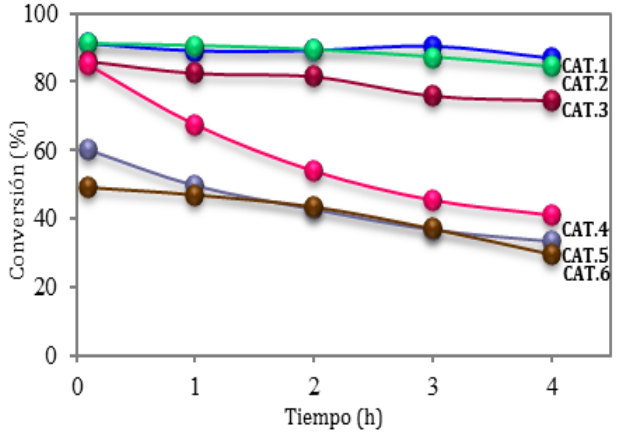


Figura 13. Conversión de NOx en función del tiempo de reacción.

Fracción molar de CO, propano y CO_2 en función del tiempo de reacción

La Figura 14 (a, b, c, d y e) muestra la fracción molar de CO, propano y CO_2 de la evaluación catalítica de los NOx con respecto al tiempo de reacción para los catalizadores.

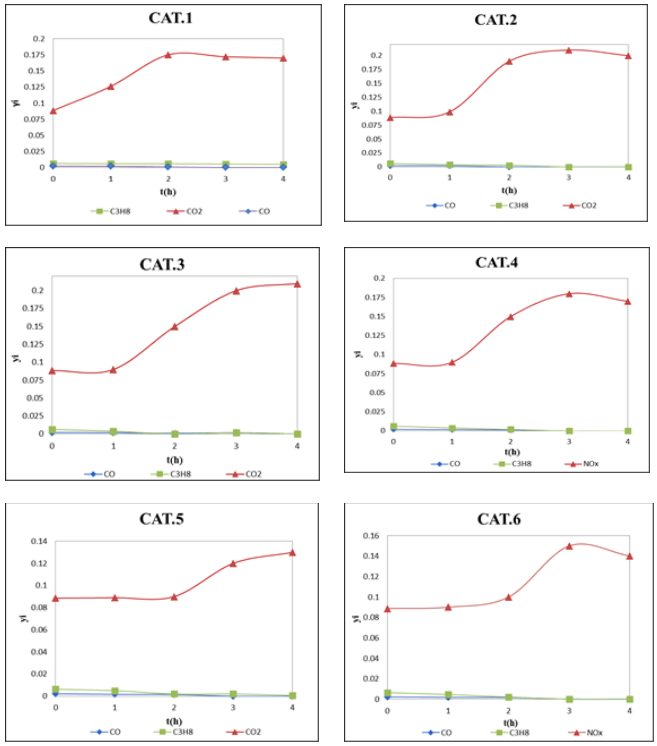


Figura 14. Fracción molar de CO, C_3H_8 y CO_2 con respecto al tiempo de reacción de los catalizadores mono y bimetálicos de Pt-Ag.

Durante la reacción catalizada tanto el propano como el CO se están consumiendo, ya sea por reacción con el oxígeno o por reducción con los NOx. Se observa que los catalizadores bimetálicos Pt-Ag (CAT.1, CAT.2, CAT.3, CAT.4 y CAT.6) presentan mayor fracción molar de CO_2 en función del tiempo.

Correlación consumo de propano/desaparición de NOx

El consumo de propano y monóxido de carbón con relación en la desaparición de NOx para los catalizadores bimetálicos CAT.1, CAT.2, CAT.3 y CAT.4 se muestra en las gráficas de la Figura 15.

El catalizador CAT.1 se observa que después de 2 h la concentración de propano casi desaparece y la concentración de NOx disminuye desde 350 ppm a 42 ppm(a). De igual manera el CO disminuye conforme pasa el tiempo. Es probable que la reducción de los NOx esté llevándose a cabo por el consumo tanto del CO como del

propano. En el caso del catalizador CAT.2, la desaparición de los NOx es similar que en el CAT.1 pero en este caso el propano se consumió totalmente a la 2 h de reacción, y nuevamente la reducción fue promovida por el propano y el CO. En los catalizadores CAT.3 y CAT.4 a las tres horas ya no tenemos propano sin embargo los NOx no presentan una reducción considerable.

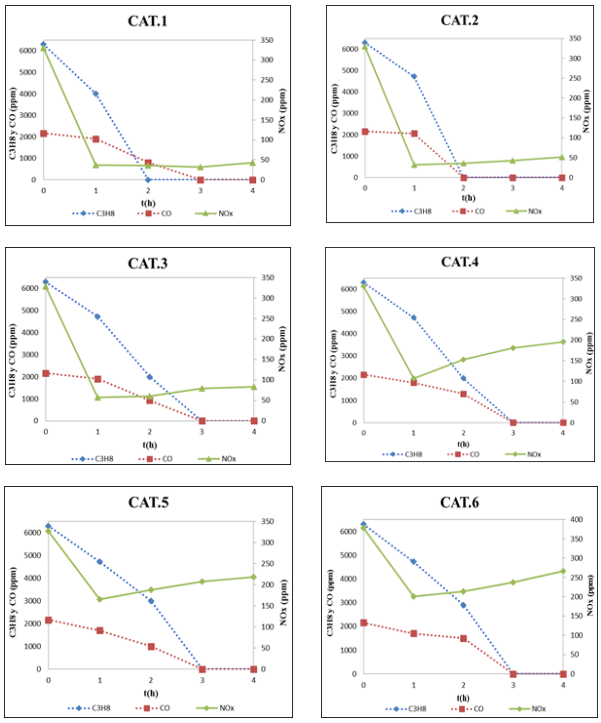


Figura 15. RCS de NOx con C_3H_8 y CO en los catalizadores bimetálicos Pt-Ag (CAT.1 a CAT.4), monometálico (CAT.5) y pretratado en alta severidad (CAT.6).

El catalizador CAT.5 solo tiene Ag/Al_2O_3-WOx, a las 3 h de reacción se consume totalmente y la reducción de los NOx no fue significativa y el CAT.6 recibió un tratamiento de alta severidad en presencia de SO_2.

Conclusiones

La etapa de calcinación de los catalizadores resulto ser un factor de gran importancia, ya que los catalizadores calcinados en flujo de aire CAT.1 y CAT.2 fueron superiores en dispersión de Pt y en conversión de NOx con respecto a los demás. El área específica de los catalizadores monolíticos disminuyo después de cada evaluación catalítica y también se observó una disminución del volumen de poro probablemente debida a depósitos de carbón o Fe. Por difracción de rayos-X se determinaron las fases cristalográficas presentes en el soporte y se evidenció la presencia de óxido de plata (Ag_2O), a pesar de contener solo 2%peso de plata sobre los catalizadores. Por MEB se alcanza a distinguir la presencia de escasos aglomerados de Al_2O_3 en el catalizador que recibió el tratamiento de alta severidad, comparándolo con el catalizador CAT.1 donde se observa gran cantidad de formaciones fibrosas de Al_2O_3.

Las mayores conversiones de NOx se observaron en los catalizadores con altas dispersiones de Pt y con altos contenidos de Al_2O_3, así mismo estos catalizadores fueron los más estables durante las 4 h de evaluación.

Todos los catalizadores fueron activos en la combustión de monóxido de carbón y propano hacia la formación de dióxido de carbón. Se demuestra que la reducción de los NOx se llevó a cabo gracias al consumo de propano y del CO en tiempos de menos de 2 h. Aunque el consumo de propano también se está llevando a cabo por combustión total con O_2.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco por permitir realizar la presente investigación en sus laboratorios de Materiales Catalíticos y Procesos Catalíticos que se encuentran a cargo del Dr. José Luis Contreras Larios a quien le expreso mi más cálido agradecimiento por invitarme a formar parte de su equipo de trabajo.

Referencias

Alemán V.L.O. (2005). *Síntesis y caracterización de catalizadores tipo MoOxCy y Pt/WOx/ZrO2 y su evaluación en la isomerización de alcanos de 7 y 8 átomos de carbono*. (Tesis de Doctorado). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México D.F.

Bernaola A., M. (2013). La emisión de aerosoles de partículas y gases en motores de diesel. Centro Nacional de Nuevas Tecnologías. *Revista del Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (INSHT)*, *(73)*, 17-18.

Cárdenas R.E.J. y Kaslin D.J.G. (2006). *Caracterización tecnológica del parque automotor del Distrito Metropolitano de Quito*. (Tesis), Escuela Politécnica Nacional.

Contreras L.J.L. (2012). Estudio del catalizador Pt/Al2O3-WOx en la conversión de heptano. Editorial: Editorial Académica Española.

Gamas E.D., Fuentes G.A. y Schifter I. (1998). Estudios de la influencia del azufre sobre la actividad de

convertidores de tres vías. Catalizadores y Adsorbentes para la Protección Ambiental en la Región Iberoamericana, J. Blanco (ed.), CYTED. 133-138.

IUPAC (1972). Manual of Symbols and Terminology. Appendix 2, Pt. 1. Definitions, Terminology and Symbols and Colloid and Surface Chemistry. p. 12.

Karl-Heinz Dietsche. (2005). *Manual de la Técnica del Automóvil*. Alemania: Robert Bosch.

Liu B., Du J., Lv X., Qiu Y. y Tao C. (2015). Washcoating of cordierite honeycomb with vanadia-tungsta-titania mixed oxides for selective catalytic reduction of NO with NH_3. Catalysis Science Technology. 2015. *Journal the Royal Sciety of Chemistry*, 1241-1250.

Méndez A., A. (2000). *Catalizadores a base de cobre, su caracterización y actividad catalítica en reacciones de transformación de óxidos de nitrógeno*. (Tesis de Licenciatura). Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

Neimark A., V., Sing, K., S., W. y Thommes, M. (2008). Handbook of heterogeneous catalysis. Ed. Ertl. G., Knozinger, H. Schuth, f. y Weitkamp, J.

Paucar A.C., Díaz, G.A., Ribero R.D., Quintero A.K.G.C., y García G.C. (2009). Cordierita $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ sintetizada por la ruta de los hidrogeles. *Boletín de Ciencia de la Tierra, 26. Medellín*, 39-46.

Pujadas C.M. (2002). *Formación y transporte de dióxido de nitrógeno en la cuenca aérea de Madrid en situaciones episódicas de invierno*. (Tesis de Doctoral). Universidad Complutense de Madrid, Madrid España.

Richter M., Bentrup U., Eckelt R., Shneider M., Pohl M.M., y Fricke R. (2004). The effect on hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al_2O_3. *Applied Catalysis B: Enviromental 51*, 261-274.

Tomasic V., Gomzi Z., y Zrncevic, S. (2006). Analysis and Modeling of a Monolithic Reactor. *Journal Chemical Engineering & Technology, 29(1)*, 59-65. Doi: 10.1002/Ceat.200500100.

Woolfolk F.L.G. (2011). *Evaluación catalítica en hidrodesulfuración profunda de materiales Ni-W-S soportados en óxidos mixtos de TiO_2-ZrO_2*. (Tesis de Maestría). Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México D.F.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Efecto del catalizador Pd/γ-Al_2O_3 en el hidrotratamiento de ácido oleico

Peralta Robledo Ricardo Emmanuel[1*], Sánchez Minero José Felipe[1], Silva Oliver Guadalupe[1], Flores Valle Sergio Odín[2], Márquez López Daniel Martin[2]

[1]UCyEH, Departamento de Ingeniería Química Petrolera, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México C. P. 07738, México.
[2]Laboratorio de química verde, Departamento de Ingeniería Química Industrial, ESIQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, Ciudad de México, C. P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: peralta_team@hotmail.com

Recibido:

6/Junio/2016

Aceptado:
2/Agosto/2016

Palabras clave

Ácido oleico, hidrotratamiento, catalizador

Keywords

Oleic acid, hydrotreating, catalyst

RESUMEN

Se sintetizó un catalizador de paladio (Pd) soportado sobre alúmina (γ-Al_2O_3) con el propósito de estudiar su efecto en el hidrotratamiento de ácido oleico (AO). Los resultados muestran que la presencia de este catalizador favorece la conversión del ácido graso (~47%) en comparación con la evaluación sin catalizador (~39%), lo cual probablemente se debe a que la presencia de una superficie catalítica mejora la interacción entre los reactantes. Por lo tanto, el hidrotratamiento catalítico favorece la conversión del AO.

ABSTRACT

A catalyst of palladium (Pd) supported on alumina (Al_2O_3) was obtained. Its effect in the hydrotreating of oleic acid (AO) was studied. The results show that the presence of this catalyst improves the conversion of the fatty acid (~47%) compared to the evaluation without catalyst (~39%), which is probably due to the higher interaction between reactants when a catalytic surface is present. Therefore, the catalytic hydrotreating favors the conversion of AO.

Introducción

Los combustibles de origen fósil como el petróleo, carbón y gas natural, son la principal fuente de energía para satisfacer las necesidades del transporte particular y comercial (Kumar et al., 2014). De acuerdo con estimaciones de la Agencia Internacional de la Energía (AIE), el segmento de transporte requirió de 2,564 millones de toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) en el año de 2013, lo cual representa el 28% del consumo total de energía del mundo (AIE, 2015).

Por lo tanto, existe una creciente necesidad por reducir la dependencia en los combustibles fósiles y preservar nuestro medio ambiente. El desarrollo de tecnologías para la exploración de energías renovables como la solar, eólica, hidroeléctrica y biomasa, se presentan como una alternativa (Martin y Davis, 2016). En particular, la biomasa es la única fuente renovable que muestra un enorme potencial para satisfacer la demanda de energía.

Los triglicéridos presentes en aceites vegetales, grasas de animales, aceites usados de cocina y aceites de microalgas, pueden ser utilizados como biomasa con perspectivas a la producción de biocombustibles. Los triglicéridos están constituidos por ácidos grasos lineales en el intervalo de C_8 a C_{24}, en donde los compuestos de C_{16} y C_{18} están presentes en una mayor proporción (Lapuerta et al., 2011). En seguida, el hidrotratamiento de estos compuestos permite la obtención de hidrocarburos con características ideales para su utilización como combustibles (Sotelo-Boyás et al. 2012).

Las reacciónes de hidrotratamiento permiten en primera instancia la hidrogenación del doble enlace que presentan algunas estructuras carbono-carbono (C=C) localizadas en los triglicéridos y ácidos grasos. Posteriormente, se lleva a cabo la formación de cadenas parafínicas libres de oxígeno mediante tres rutas de reacción: hidrodesoxigenación, descarbonilación y descarboxilación (Galadima y Muraza, 2015).

La reacción de hidrodesoxigenación (HDO) se presenta cuando el hidrógeno secuestra al oxígeno localizado en la estructura de los triglicéridos o ácidos grasos, formando cadenas parafínicas y agua como un subproducto. Por su parte, la descarbonilación se refiere a la eliminación de un grupo funcional presente en la estructura original, mientras que la descarboxilación se identifica como una reacción química en la cual se elimina un grupo carboxilo.

La presencia de las reacciones anteriores está directamente relacionada con el efecto de ciertos parámetros de reacción como la temperatura, presión y tipo de catalizador. Principalmente este último debido a que el tipo de actividad que presenta puede permitir hidrogenar o craquear las moléculas de los ácidos grasos (Santillan-Jimenez y Crocker, 2012). En la literatura se han reportado estudios de hidrotratamiento de ácidos grasos utilizando una gran variedad de catalizadores. Sin embargo, los catalizadores a base de paladio (Pd) son los que alcanzan un mayor grado de remoción de oxígeno durante el hidrotratamiento de ácidos grasos (Lestari et. al., 2009; Snare et al., 2006).

A partir de lo anterior, en este trabajo se analizó el efecto del catalizador en una reacción de hidrotratamiento de ácido oleico con miras a establecer las condiciones de reacciones que permitan una mayor conversión de ácidos grasos presentes en la biomasa hacia biocombustibles.

Metodología

Síntesis del catalizador

Para este estudio se sintetizó un catalizador de paladio (Pd) soportado en alúmina (γ-Al_2O_3). El metal fue depositado sobre la superficie del soporte mediante un método de impregnación incipiente, utilizando un volumen de solución acuosa de nitrato de paladio (II) dihidratado [$Pd(NO_3)_2{\cdot}2H_2O$] para alcanzar una concentración de 1 % en peso de Pd en el catalizador. Después de la impregnación, el catalizador fue secado a 100°C durante 12 h y calcinado a 500°C durante 4 h (Peralta, 2014).

Evaluación

La evaluación catalítica fue realizada en un reactor intermitente, el cual fue inicialmente cargado con 0.5 g de catalizador. Previo a la reacción, el catalizador fue activado *in situ* en una atmósfera de H_2 y a 150°C. Posteriormente, fueron incorporados al reactor 70 mL ácido oleico (Sigma-Aldrich, ≥ 97% peso de pureza). La evaluación tuvo lugar a 55 bar y 400°C. Así mismo, se llevo a cabo una evaluación sin catalizador a las mismas condiciones de reacción.

Caracterización

El AO y los productos obtenidos fueron analizados mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR). Además, se determinó la densidad y viscosidad de acuerdo con el método ASTM D7042. Finalmente, el número ácido fue

obtenido conforme al método ASTM D664. La conversión del AO fue estimada a partir de los datos del número ácido (NA) mediante la siguiente ecuación:

Conversión de AO

$$= \frac{(NA\ de\ AO - NA\ de\ producto)}{NA\ de\ AO} x100$$

Resultados y discusión

Hidrotratamiento de AO

En la tabla 1 se presentan los valores de la densidad, viscosidad y NA, del ácido oleico y los productos de la reacción con y sin presencia de catalizador. El NA en los productos hidrotratados muestra una disminución en su valor con respecto al AO. Este resultado puede asociarse a la eliminación de heteroátomos de oxígeno presentes en el AO inicial.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del ácido olecio y los productos hidrotratados con y sin catalizador

	NA (mgKOH/g)	Densidad (g/cm^3)	Viscosidad dinámica (mP.s)
Ácido oleico	195.6	0.89	29.3
Hidrotratado sin catalizador	118.6	0.87	15.3
Hidrotratado con Pd/Al_2O_3	104.1	0.87	12.7

Por su parte, la densidad y viscosidad de los productos hidrotratados con y sin catalizador, exhiben una disminución en su valor, siendo mayor en el caso del producto hidrotratado en presencia del catalizador. Este resultado puede confirmar la reducción en la estructura química que presentan las moléculas originales del AO una vez que han sido hidrotratadas.

En la figura 1 se muestran los espectros del AO y productos hidrotratados en la zona de infrarrojo medio (4000 a 850 cm^{-1}). Así, las bandas en 2955 y 2872 cm^{-1} son asociadas al estiramiento asimétrico y simétrico de los enlaces C-H del grupo metilo ($-CH_3$), las bandas en 2922 y 2854 cm^{-1} muestran la vibración asimétrica y simétrica de los enlaces C-H del grupo metileno ($-CH_2-$), la banda en 1680-1750 cm^{-1} asociada al estiramiento del enlace C=O y la banda en 1285 cm^{-1} asociada al estiramiento del enlace C-O, estas dos últimas características de los ácidos carboxílicos (Romero et al, 2015 2015).

Los resultados muestran una clara disminución en la intensidad de las bandas a 1710 y 1285 cm^{-1}, las cuales como ya se menciono antes, corresponden a estiramientos carbono-oxígeno, por lo que esto confirma la reducción en el contenido de oxígeno presente en el producto hidrotratado.

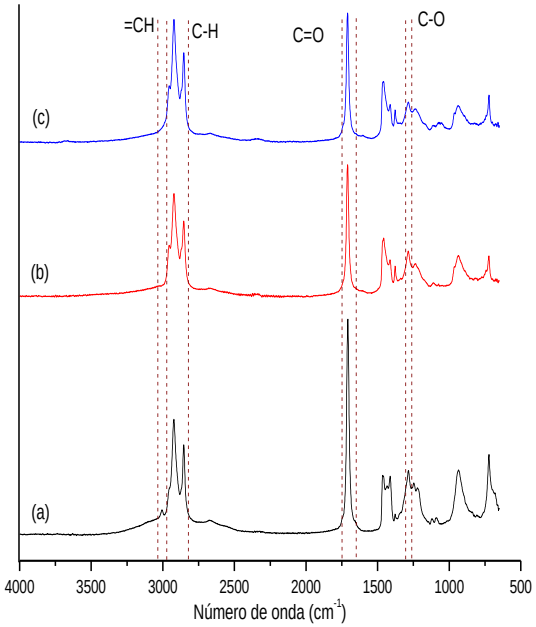


Figura 1. Espectro IR de ácido oleico (a), producto hidrotratado sin catalizador (b) y producto hidrotratado con catalizador (c) (Elaboración propia, 2016).

El estudio previo de Srifa et. al. (2015) muestra que durante la desoxigenación se puede presentar la formación de alcoholes o aldehídos, como un paso intermediario de reacción, sin embargo, la reduccion en la intensidad que presentan ambas bandas puede ser indicativo de que no solo se elimina el átomo de oxígeno correspondiente al grupo ácido (C=O), sino que también se presenta la escisión del enlace C-O de alcoholes y aldehídos (1285cm^{-1}). Consecuentemente, podrían estarse formando hidrocarburos parafínicos libres de oxígeno.

La eliminación de la banda a 3000 cm^{-1} que presenta el AO y que es característica de la presencia de estructuras olefínicas, se asocia al aumento en la intensidad de las bandas de los grupos metileno ($-CH_2-$). Por lo tanto, se puede establecer que durante la reacción ocurre la hidrogenación de estas especies olefínicas.

Finalmente, en la tabla 2 se presentan los valores de conversión alcanzados por el producto hidrotratado con y sin presencia de catalizador. Se observa que la presencia de catalizador favorece la conversión de las especies ácidas, obteniendose un valor de conversión del orden de 47%, mientras que el hidrotratamiento sin catalizador solo alcanza un valor de 39%.

Tabla 2. Conversión del ácido oleico en función del catalizador

Catalizador	Conversión del AO (%)
Sin catalzador	39.0
Con catalizador Pd/γ-Al_2O_3	46.8

En suma, la presencia de una superficie catalítica, en este caso Pd/γ-Al_2O_3, permite una mayor interacción entre las especies reaccionantes, asi al adsorberse el ácido sobre el catalizador se incrementa la posibilidad de que interacciona con el hidrógeno circundante en el sistema de reacción.

Conclusiones

En este estudio se iniciaron los trabajos relacionados con la obtención de un catalizador con alta actividad para la producción de combustibles verdes a partir de la biomasa. En esta etapa se encontró que el ácido oleico, el cual está presente en los aceites vegetales, alcanza una mayor conversión cuando se utiliza un catalizador durante su hidrotratamiento. Además, se encontró que ambos átomos de oxígeno presentes en el ácido pueden ser removidos, obteniendo probablemente hidrocarburos parafínicos libres de oxígeno.

Agradecimientos

R. E. Peralta Robledo agradece al CONACyT por la beca de estudios de posgrado, así tambien agradece al apoyo económico falicitado por el IPN mediante el proyecto SIP 20161322.

Referencias

Agencia Internacional de la Energía (AIE)* (2015). Recuperado el 2 de Junio del 2016, de http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld_Statistics_2015.pdf

Galadima A., Muraza O. (2015). Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 29: 12-23.

Kumar P., Yenumala S.R., Maity S.K., Shee D. (2014). Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports. *Appl. Catal. A-Gen.*, 471: 28-38.

Lapuerta M., Villajos M., Agudelo J.R., Boehman A. (2011). Key properties and blending strategies of hydrotreated vegetable oil as biofuel for diesel engines. *Fuel Process. Technol.,* 92: 2406-2411.

Lestari S., Mäki-Arvela P., Bernas H., Simakova O., Sjöholm R., Beltramini J., Lu G.Q.M., Myllyoja J., Simakova I., Murzin D.Y. (2009). Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid in a Continuous Reactor over a Mesoporous Carbon-Supported Pd Catalyst. *Energy Fuels,* 23: 3842–3845.

Martin M., Davis W. (2016). Integration of wind, solar and biomass over a year for the constant production of CH_4 from CO_2 and water. *Comput. Chem. Eng.,* 84: 313-325.

Peralta R.E. (2014). Hidroconversión de limoneno en presencia de catalizadores de Pd soportados sobre SiO_2, H-ZSM-5, Al_2O_3-SiO_2 y Al_2O_3. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

Romero M., Pizzi A., Toscano G., Casazza A.A., Busca G., Bosio B., Arato Elisabetta (2015). Preliminary experimental study on biofuel production by deoxygenation of Jatropha oil. *Fuel Process. Technol.,* 137:31-37.

Santillan-Jimenez E., Crocker M. (2012). Catalytic deoxygenation of fatty acids and their derivatives to hydrocarbon fuels via decarboxylation/decarbonylation. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 87:1041-1050.

Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P., Eranen K., Murzin D.Y. (2006). Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Ind. Eng. Chem.Res.,* 45: 5708-5715.

Sotelo-Boyás R., Trejo-Zárraga F., Hernández-Loyo F.S.* (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, Hydrogenation, Prof. Iyad Karamé (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/48710. Recuperado el 2 de Junio del 2016, de http://www.intechopen.com/books/hydrogenation/hydroconversion-of-triglycerides-into-green-liquid-fuels.

Srifa A., Faungnawakij K., Itthibenchapong V., Assabumrungrat S. (2015). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chem. Eng. J.,* 278:249-258.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis y caracterización de $ZnTiO_3$ hexagonal mediante el método sol-gel

Rodríguez Flores Tatiana[1], May Lozano Marcos[1]*, López Medina Ricardo[1], Rojas Gracia Elizabeth[1], Valenzuela Zapata Miguel Ángel[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Laboratorio de Catálisis y Materiales, Av. Instituto Politécnico Nacional S/N, Gustavo A. Madero, Lindavista, Ciudad de México, C.P. 07738, México.

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:

4/Junio/2016

Aceptado:

25/Julio/2016

Palabras clave

Titanatos, método sol-gel, rayos X

Keywords

Titanates, sol-gel method, X-ray

RESUMEN

Se prepararon titanatos de zinc ($ZnTiO_3$) con alta pureza mediante el método sol-gel y posterior calcinación a diferentes temperaturas. La caracterización se realizó mediante análisis térmico diferencial (DTA, del inglés), termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB). Se estudió el efecto de la cantidad de agua utilizada en la síntesis y la temperatura de calcinación sobre las propiedades estructurales y morfológicas.

ABSTRACT

Zinc titanates ($ZnTiO_3$) were prepared with high purity by the sol-gel method and subsequent calcination at different temperatures. The characterization was carried out by differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric (TGA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effect of the amount of water used in the synthesis and the calcination temperature on the structural and morphological properties of zinc titanates were mainly studied.

Introducción

El tratamiento de efluentes industriales presenta amplios retos que hay que superar. Las industrias emiten varios contaminantes que contienen diferentes compuestos orgánicos tóxicos y difíciles de degradar. En México, la contaminación de las aguas es un problema muchas veces relacionado con la industria textil. Los contaminantes pueden ser las sales de NaCl y Na_2SO_4 (provenientes del proceso de teñido), agentes surfactantes como fenoles y metales pesados que están presentes en los colorantes, compuestos orgánicos como solventes clorados, etc. (Bae *et al.,* 2006). Los métodos tradicionales de tratamientos de aguas han resultado ineficientes e insuficientes, por lo que se siguen investigando alternativas que favorezcan la degradación de los contaminantes y la reducción de su toxicidad.

Los colorantes llamados tipo azo poseen un grupo cromóforo: 'R-N=N-R', el cual puede ser monoazo, diazo o triazo, dependiendo del número de grupos cromóforos que tenga el compuesto (García *et al.,* 2004). Los colorantes tipo azo pueden ser degradados mediante procesos fotocatalíticos. La fotocatálisis, según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAQ) es conocida como el cambio en la velocidad de una reacción química bajo la acción de radiación ultravioleta, visible o infrarroja, en presencia de una sustancia llamada fotocatalizador, que absorbe la luz y participa en la transformación química de los reactantes (López, 2011).

Durante el proceso fotocatalítico, ocurren tanto reacciones de oxidación como de reducción, por lo que no sólo se puede aplicar la fotocatálisis a la oxidación de compuestos orgánicos, sino también a la reducción de iones inorgánicos. En la degradación fotocatalítica, la irradiación promueve electrones (e-) de la banda de valencia a la banda de conducción, generando a su vez pares e^- hueco (h+) en la superficie del fotocatalizador. La fotogeneración de huecos (h+) reaccionan con el OH^- adsorbido y su actividad produce radicales $\cdot OH$. Estos radicales pueden reaccionar con cualquier sustancia de manera no selectiva (Ya-wen *et al.,* 2012**)**. Los huecos fotogenerados (h+) también pueden reaccionar con los electrones del contaminante orgánico directamente y oxidarlo en radicales.

En la fotocatálisis heterogénea el catalizador está presente en una fase diferente de las moléculas que reaccionan, normalmente un sólido en contacto con reactivos gaseosos o en disolución.

Los fotocatalizadores a base de dióxido de titanio (TiO_2) dopados con metales han demostrado que pueden degradar contaminantes orgánicos debido a su elevada actividad fotocatalítica, estabilidad y tolerancia ambiental (López, 2011). Sin embargo, su aplicación a nivel industrial como fotocatalizador se ha encontrado con limitaciones, debido a que tiene poca absorción de luz en la región visible (menos del 5% de su espectro), esto es debido a la rápida recombinación de pares electrón-hueco. La fotocatálisis presenta ventajas en el tratamiento de efluentes ya que no requiere el uso de reactivos y el proceso no genera lodos nocivos. Sin embargo, la efectividad del dióxido de titanio no es suficiente para su aplicación, pues es necesario mejorar la eficiencia de los catalizadores para que la fotocatálisis sea viable a escalas industriales y tenga un mayor uso en el tratamiento de aguas. Es necesario el desarrollo de nuevos catalizadores que promuevan la degradación de contaminantes a sustancias inocuas. Los titanatos representan sistemas adecuados para la eliminación de contaminantes mediante fotocatálisis. La importancia de los titanatos de zinc comúnmente dopados radica en que presentan actividad fotocatalítica bajo luz visible, además, han demostrado ser fotocatalizadores muy eficientes en reacciones donde se usa luz visible y ultravioleta. Por ejemplo, el metatitanato de zinc ($ZnTiO_3$) dopado con nanopartículas de Ag ($ZnTiO_3$: Ag (5%)) ha probado tener buena actividad en reacciones fotocatalíticas bajo luz visible (Raveendra *et al.,* 2014). Sin embargo, son escasos los estudios sobre titanatos y su preparación en forma pura es difícil de realizar, pues existen varias fases y compuestos residuales. Se pretende obtener titanatos con alta pureza.

Metodología

Síntesis de titanatos de zinc

La síntesis de titanatos de zinc se realizó por medio del método sol-gel, con una relación molar Ti:Zn = 4:3 y una relación de alcohol/alcóxido=10, manteniendo constante los pesos y el volumen de los reactivos utilizados, solo variando el agua de síntesis con diferentes relaciones H_2O/alcóxido (tabla 1).

Se disolvieron el acetato de zinc y el butóxido de titanio en propanol por separado y se dejaron agitando por 30 minutos (marca Aldrich). Posteriormente se mezclaron las soluciones y se dejó en agitación durante una hora. Se procedió a agregar el agua gota a gota en la solución, en la cual se observó la formación de un gel, después de esto se dejó agitando 24 horas a temperatura ambiente. La muestra se secó durante 48 horas en la estufa a 100°C. Una vez seca la muestra se pesó y se separó una parte para los análisis necesarios. Ver la tabla 1.

Tabla 1. Relación H_2O/alcóxido y cantidades de los reactivos utilizados en la síntesis de los titanatos.

Relación H_2O/alcóxido	Acetato de zinc (g)	Butóxido de titanio (mL)	Propanol (mL)	Agua (mL)
0.5	13.02	22	47	0.6
4	13.02	22	47	4.5
8	13.02	22	47	9
16	13.02	22	47	18.02

Los sólidos obtenidos se calcinaron a 450 °C con una rampa de temperatura de 5 °C/min, durante 2 horas en vacio. Los catalizadores se calcinaron a 450° y 800°C, durante 2 h, utilizando una rampa de temperatura de 5 °C/min.

La caracterización del comportamiento térmico de las muestras se realizó en el equipo STAi 1000 (TGA/DSC), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/ min, hasta alcanzar una temperatura de 800 °C, el gas utilizado fue aire a 15 cm3/min. El software usado fue Infinity PRO. Para caracterizar las propiedades estructurales de las muestras, se utilizó el equipo X'PertPRO (Phillips), con un rango de 4-80 (2Q), tamaño de paso = 0.02 (2Q), y un tiempo de barrido/scan = 0.4 s. El análisis MEB se realizó en el equipo Carl Zeiss SUPRA 55Pv, columna Gemini, con una elevación de 35°, inclinación de 1.0°, 4 número de iteraciones, y un detector X-Max. El elemento utilizado para la optimización fue cobre.

Resultados y discusión

DTA/TGA

La conducta térmica (estabilidad y cambios de fases) de los catalizadores se determinó empleando el TGA y DTA, respectivamente. En la figura 1 se puede observar el estudio del fotocatalizador con una relación H_2O/alcóxido=16. En todas las relaciones de H_2O/alcóxido se puedo observar la evaporación de disolventes como son el agua y el alcohol, correspondientes a un pico endotérmico y una pequeña pérdida de peso (3%). Por otra parte, se tiene la formación de 2 picos exotérmicos que correspondiente a una segunda pérdida de peso más drástica (17%), el cual es resultado de la combustión y descomposición de la materia orgánica y la dehidroxilación de Ti-OH a TiO_2 (de 300 a 400 °C). Seguido de un segundo pico exotérmico, el cual corresponde a la cristalización de la muestra (450-500 °C). Por último, se tiene la formación de un pequeño pico exotérmico correspondiente a la combustión de impurezas en la muestra (aproximadamente a 700°C), lo cual puede ser corroborado con una pequeña variación en el peso en todas las relaciones de H_2O/alcóxido (Wang *et al.,* 2012; Kong *et al.,* 2009; Wang *et al.,* 2003).

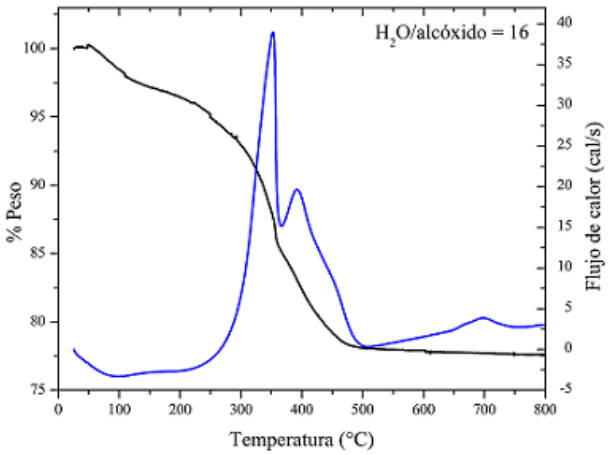


Figura 1. DTA/TGA muestra fotocatalizador con una relación H2O/alcóxido= 16.

Difracción de rayos-X

La estructura y cristalinidad de las muestras se observaron por difracción de rayos X. Los estudios de rayos X de los materiales calcinados a 450 °C indican baja cristalinidad y se obtienen principalmente la fase anatasa. El difractograma de las muestras calcinadas a 800 °C con una relación de H_2O/alcóxido de 0.5, 4, 8 y 16, se muestra en la figura 2 (a, b, c y d, respectivamente) en los que se puede observar que en todas las relaciones de H_2O/alcóxido predomina la formación de titanatos (Wang *et al.,* 2012; Yang y Swisher, 1996; Kong *et al.,* 2009; Hou *et al.,* 2005).

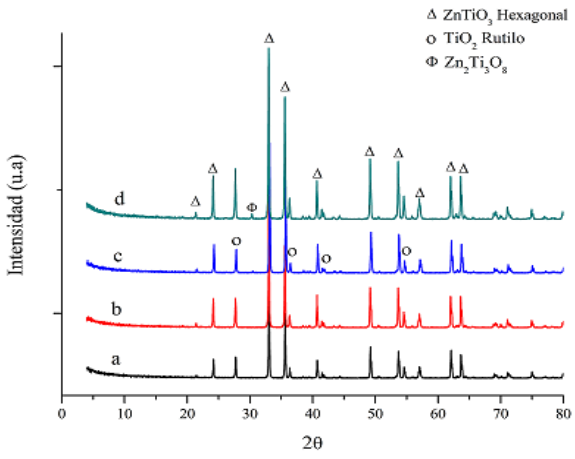


Figura 2. DRX muestras calcinadas a 800 °C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5, b) 4, c) 8 y d) 16.

Microscopía electrónica de barrido

En la figura 3 se muestran las micrografías de las microscopias electrónicas de barrido (MEB) de las muestras calcinadas a 450°C con una relación de H_2O/alcóxido (a) de 0.5 inciso a) y (b) de 16. En (a) se observó que las partículas tienen una forma alargada y las fracturas producen partículas que presentan ángulos afilados. En (b) las partículas además de estar conglomeradas, se encuentran más dispersas con forma ovalada, asimismo se pueden observar pequeñas partículas que podrían ser de compuestos de zinc.

En la Figura 4, se muestra el MEB de las muestras calcinadas a 800°C con una relación de H_2O/alcóxido (a) de 0.5 y (b) de 16. En (a) se puede observar partículas alargadas, mientras que en (b) se observan partículas alargadas, además de tener forma de láminas en los alrededores.

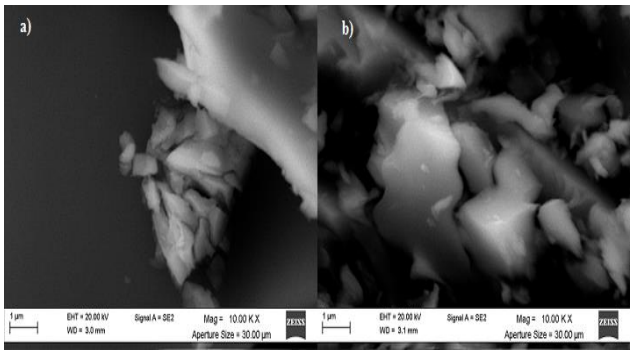


Figura 3. Micrografías de las muestras calcinadas a 450°C, con una relación de H_2O/alcóxido (a) 0.5 y (b) 16.

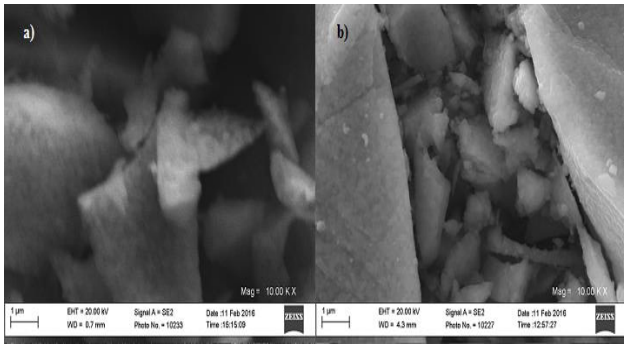


Figura 4. SEM, muestras calcinadas a 800°C, con una relación de H_2O/alcóxido de a) 0.5 y b) 16.

Conclusiones

En el estudio termogravimétrico se observaron los distintos procesos de descomposición y formación estructural de los titanatos. Mientras que en los estudios de rayos X se observó la formación de estructuras cristalinas con el aumento de la temperatura de calcinación. La estructura de los catalizadores sintetizados es más cristalina conforme se tiene una mayor temperatura de calcinación, pues los catalizadores calcinados a 450°C tienen una estructura casi amorfa y aún no existe la formación de titanatos de zinc. Por otro lado, también se ve favorecida la pureza de los titanatos conforme se aumenta la relación de H_2O/alcóxido y la temperatura. Por lo que, se confirma que es un método seguro para obtener los titanatos con una pureza relativamente alta (observado en los estudios de rayos X). En estudios anteriores se observó la dificultad de obtener titanatos con pureza alta.

Referencias

Bae J.S., Freeman H.S., Kim S.D. (2006). Influences of new azo dyes to the aquatic ecosystem. *Fiber Polym*., 7: 30-35.

García M., Quintero R., López-Munguía A. (2004). Biotecnología alimentaria. 1ª Ed. Limusa, pp. 479-519.

Hou L., Hou Y.D., Zhu M.K., Tang J., Liu J.B., Wang H., Yan H. (2005). Formation and transformation of $ZnTiO_3$ prepared by sol–gel process. *Materials Letters*, 59: 197–200.

Kong J.Z., Li A.D., Zhai H.F., Li H., Yan Q.Y., Ma J., Wu D. (2009). Preparation, characterization and photocatalytic properties of ZnTiO3 powders. *J. Hazard. Mater*., 171: 918–923.

López R. (2011). Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO_2 modificados con metales de transición, Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México.

Raveendra R.S., Prashanth P.A., Krishna R.H., Bhagya N.P., Nagabhushana B.M., Naika H.R., Lingaraju K., Nagabhushana H., Prasad B.D. (2014). Synthesis, structural characterization of nano $ZnTiO_3$ ceramic: An effective azo dye adsorbent and antibacterial agent. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2: 357–365.

Wang S.F., Gu F., Lü M.K., Song C.F., Liu S.W., Xu D., Yuan D.R. (2003). Preparation and characterization of sol–gel derived $ZnTiO_3$ nanocrystals. *Mater. Res. Bull.*, 38: 1283–1288.

Wang Y.W., Yuan P.H., Fan C.M., Wang Y., Ding G.Y., Wang Y.F. (2012). Preparation of zinc titanate nanoparticles and their photocatalytic behaviors in the photodegradation of humic acid in water. *Ceram. Int*., 38: 4173–4180.

Yang J., Swisher Y.H. (1996). The phase stability of $Zn_2Ti_3O_8$. *Mater. Charact*., 37: 153-159.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de hidrotalcitas Cu/Al y su uso como catalizadores en la síntesis de triazoles

Martínez Cruz Ivonne Karina[1], Román Rodríguez Viridiana[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Lomas Romero Leticia[2*]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México, CP 02200, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco, No.186, Col. Vicentina, Cuidad de México, CP 09340, México.

*Autor para correspondencia: llr@xanum.uam.mx

Recibido:

30/Junio/2016

Aceptado:

3/Septiembre/2016

Palabras clave

Hidrotalcita, "click" multicomponente, triazol

Keywords

Hydrotalcite, "click" multicomponent, triazole

RESUMEN

En este trabajo, se sintetizaron materiales tipo hidrotalcita Cu/Al utilizando el método de co-precipitación. La caracterización de las hidrotalcitas Cu/Al secas y calcinadas se realizó por difracción de rayos x (DRX), microscopia electrónica de barrido/espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (SEM/EDS), espectroscopia infrarroja (IR), fisisorción de nitrógeno (ASAP) y análisis termogravimétrico (TGA). Se efectúo la evaluación de la actividad catalítica de las hidrotalcitas calcinadas en una reacción "click" multicomponentes.

ABSTRACT

In this work, Cu/Al hydrotalcite type materials were synthesized using the co-precipitation method. The characterization of the dried and calcined Cu/Al hydrotalcite was performed by x ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy/energy dispersive x-ray spectroscopy (SEM/EDS), Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR), nitrogen physisorption (ASAP) and thermogravimetric analysis (TGA). The evaluation of the catalytic activity of calcinated hydrotalcites in a "click" multicomponent reaction.

Introducción

Las hidrotalcitas pertenecen a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares cuando son sintéticos. La fórmula general de la hidrotalcita es: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2]^{x+}$ $(A^{n-})_{x/n}\cdot m\ H_2O$ donde M^{2+} es un catión divalente (Ca^{2+} , Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}), M^{3+} un catión trivalente (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, Mn^{3+}) y A es un anión (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}). Los cationes utilizados para la síntesis de las hidrotalcitas no están limitados a cationes di y trivalentes. También es posible utilizar cationes monovalentes, como el caso del Li^+ y tetravalentes como Ti^{4+}, Zr^{4+} y Si^{4+}, pero se obtienen estructuras con láminas menos gruesas comparadas con las hidrotalcitas Mg/Al. La basicidad que presentan las hidrotalcitas puede ser modificada cambiando la naturaleza del catión laminar o de los aniones interlaminares (Ocaña, 2005).

Las hidrotalcitas Cu/Al se han sintetizado por descomposición de complejos amoniacales de cobre en γ- Al_2O_3, y otras por el método descrito por Reichle. De acuerdo a Reichle la preparación de la hidrotalcita Cu-Al-CO_3, solo podrían sintetizarse usando soluciones acuosas de bicarbonatos, porque, con valores altos de pH, el cobre precipita como $Cu_2CO_3(OH)_2$ (malaquita). Las hidrotalcitas Cu/Al aparecen mezcladas con otras fases tales como la malaquita, debido al efecto Jahn-Teller de el ión Cu^{2+} (Alejandre et al., 1999).

El triazol es un heterociclo nitrogenado presente en compuestos con actividad biológica, tales como antifúngicos, anti-VIH, anticancerígenos, antivirales e inhibidores de corrosión de aceros (González et al., 2016).

La síntesis de triazoles se lleva a cabo por una reacción de cicloadición entre azidas y alquinos terminales, conocida como la reacción de Huisgen. Los productos de esta reacción son dos regioisómeros, conocidos como regioisómero-1,4 y regioisómero-1,5 del 1,2,3-triazol (Huisgen, 1963).

La reacción se ve favorecida por la formación el regioisómero 1,4 del 1,2,3-triazol al ser catalizada por sales de cobre en presencia de agentes reductores. La combinación de las reacciones "click" y multicomponentes asistidas por microondas ha permitido generar rápidamente una gran variedad de triazoles y, además, reduciendo los tiempos de reacción. Las hidrotalcitas Cu/Al calcinadas son evaluadas como catalizadores en la reacción "click" multicomponentes (Rostovtsevet al., 2002; Hein et al., 2010; Appukkuttan et al., 2004).

Metodología

Síntesis de la Hidrotalcita Cu/Al

Fue sintetizada por el método empleado por (Lwin et al, 2001). Se prepararon dos soluciones, una de 10.8591 g de $Cu(NO_3)_2\bullet 2.5H_2O$ y 5.8083 g $Al(NO_3)_3\bullet 9H_2O$ en 166.67 mL de H_2O desionizada, y otra de 150 mL 0.5 M de Na_2CO_3.

Ambas soluciones fueron adicionadas manteniendo una agitación vigorosa y una temperatura constante de 40°C, la agitación se mantuvo durante 15 min después de la adición.

Posteriormente el precipitado fue filtrado y lavado con agua desionizada para eliminar excesos de Na^+ y iones nitratos.

El precipitado fue secado a 90°C durante toda la noche, obteniéndose la hidrotalcita Cu/Al seca, que es un polvo de color azul.

Para obtener la hidrotalcita Cu/Al calcinada, se colocaron 1.8140 g de la hidrotalcita Cu/ Al seca a una mufla tubular a 540°C con flujo de nitrógeno durante 6 h y una rampa de ascenso de 2°C/min.

Síntesis del derivado propargilado

5-metil-2- (prop-2-yn-1-in-1-iloxi) benzaldehído

En un matraz bola con una barra de agitación magnética, se colocaron 7.35 mmoles de 2-hidroxi-5-metil-benzaldehído, 9.55 mmoles de carbonato de potasio, 11.76 mmoles de bromuro de propargilo y 20 mL de Acetona. La reacción se calienta en un baño de aceite a 65°C durante 2.5 h a reflujo.

Síntesis del triazol utilizando como catalizador la hidrotalcita Cu/Al calcinada

2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-5-metil-benzaldehído

En un tubo con una barra de agitación magnética, se colocaron, 0.57 mmoles de 5-metil-2-(prop-2-yn-1-in-1-iloxi) benzaldehído, 0.2 mmoles de ascorbato de sodio, 0.69 mmoles de azida de sodio, 0.69 mmoles de cloruro de bencilo y 40 mg de hidrotalcita calcinada Cu/Al, disueltos en 2 mL de etanol-agua (3:1), durante 30 min a 80 °C.

Resultados y discusión

Caracterización de la hidrotalcita Cu/Al

Difracción de rayos X

En el difractograma de la hidrotalcita seca se observa la mezcla de fase malaquita y de fase hidrotalcita Cu/Al. Después de la calcinación en la hidrotalcita Cu/Al se observa la fase llamada tenorita. (Figura 1).

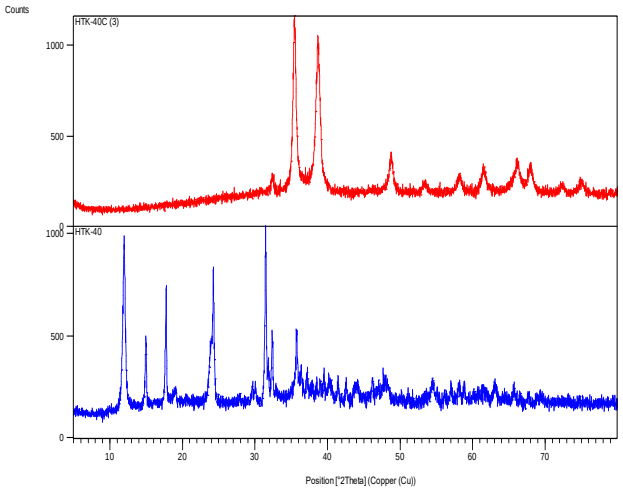


Figura 1. Difractogramas de la hidrotalcita Cu/Al seca (rojo) y calcinada (azul).

En las micrografías, para la hidrotalcita Cu/Al seca se observan estructuras típicas de estos compuestos, racimos laminares definidos (Figura 2); mientras que en la hidrotalcita Cu/Al calcinada, estos racimos laminares se acortan (Figura 3).

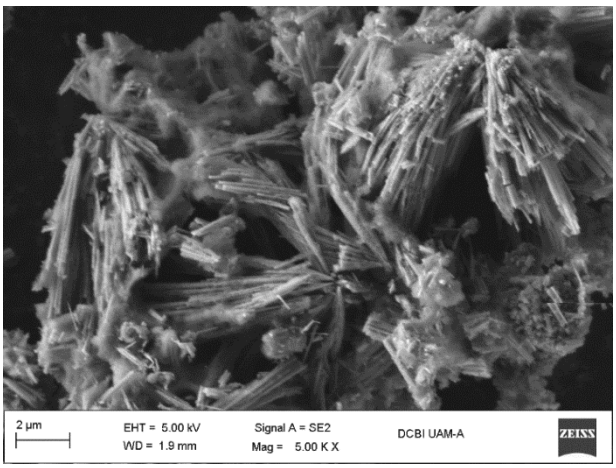


Figura 2. Micrografía de la hidrotalcita Cu/Al seca.

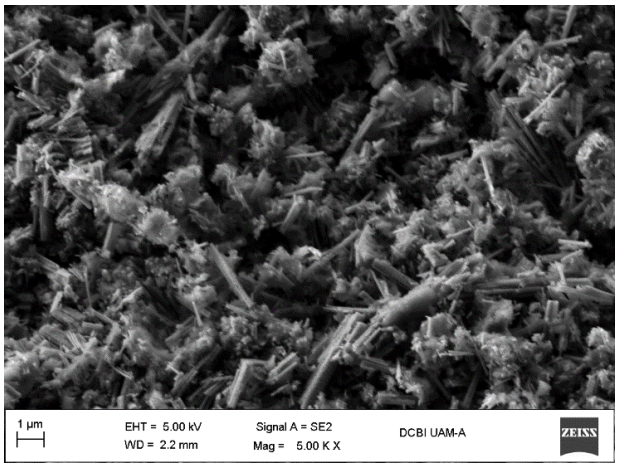


Figura 3. Micrografía de la hidrotalcita Cu/Al calcinada.

Espectroscopia de energía dispersiva derayos X

En espectro de emisión indica la presencia de oxígeno, aluminio y cobre para la hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada (Figura 4, 5 y Tabla 1).

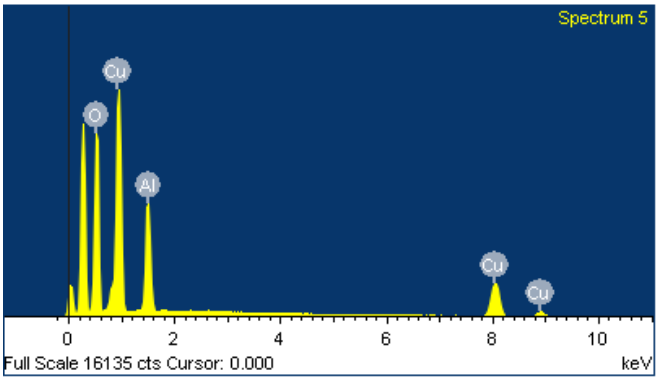


Figura 4. Espectro de emisión de la hidrotalcita Cu/Al seca.

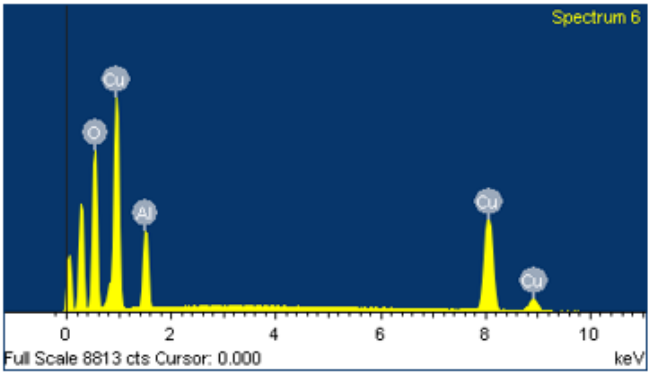


Figura 5. Espectro de emisión de la hidrotalcita Cu/Al calcinada.

Tabla 1. Composición química de la hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada.

	Hidrotalcita Cu/Al Seca.	Hidrotalcita Cu/Al Calcinada.
Elemento	**% Peso**	
O	30.36	33.35
Al	15.21	11.24
Cu	54.43	55.42
Totales	100.00	100.00

Espectros de Infrarrojo

Los espectros de infrarrojo de la hidrotalcita seca (Figura 6) presentan bandas entre 3000 y 3500 cm^{-1} típica de la vibración de estiramiento de los grupos -OH en la región interlaminar, una banda en 1504.58 cm^{-1} a los grupos -OH del agua, la banda característica de los carbonatos a 1398.76 cm^{-1}, confirmándose así la presencia de estos iones además de los nitratos, en las bandas entre1000 y 1400 cm^{-1}.

Las vibraciones de estiramiento y flexión de Al-O y Cu-O se observan entre 800 y 400 cm^{-1}. El espectro de la hidrotalcita Cu/Al calcinada (Figura 7) no presenta las bandas de los grupos hidroxilos ni las bandas correspondientes a los carbonatos y nitratos.

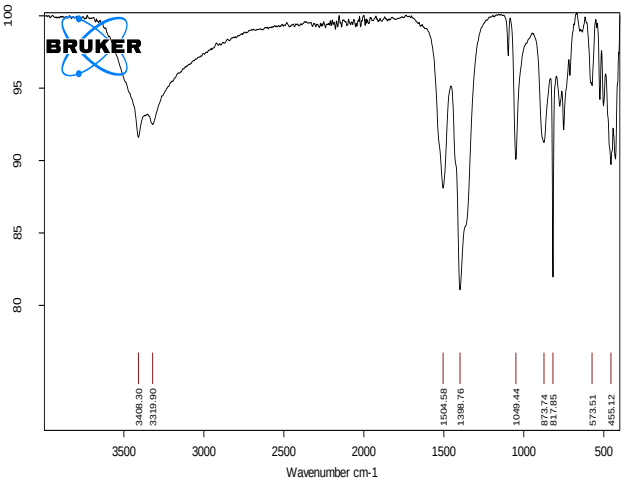


Figura 6. Espectro de IR de la hidrotalcita Cu/Al seca.

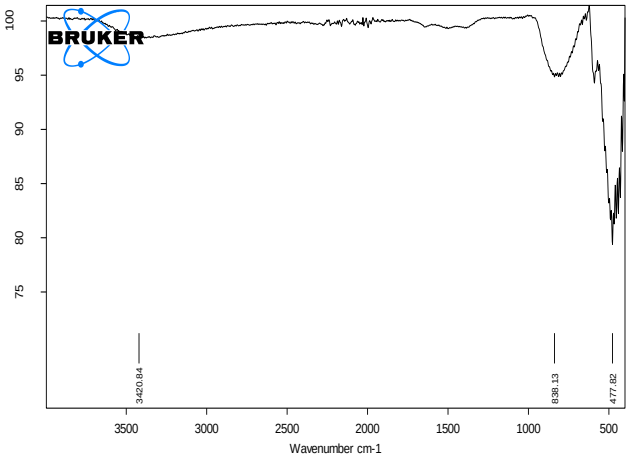


Figura 7. Espectro de IR de la hidrotalcita Cu/Al calcinada.

Fisisorción de Nitrógeno

Las curvas de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de las hidrotalcitas Cu/Al corresponde al tipo II, que es indicativo de una adsorción física en multicapa. Las propiedades texturales de la hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada se presentan a continuación (Tabla 2).

Tabla 2. Propiedades texturales de la hidrotalcita Cu/Al seca y calcinada.

	Hidrotalcita Cu/Al Seca.	Hidrotalcita Cu/Al Calcinada.
Área BET (m^2/g)	38.07	42.66
Tamaño de poro. (Å)	131.26	177.2
Volumen de poro (cm^3/g)	0.125	0.189

Análisis Termogravimétrico

Las curvas TGA de la hidrotalcita seca (Figura 8) se caracterizan por dos transiciones. La primera a una temperatura baja (≈120°C), corresponde a la pérdida de agua interlaminar de la estructura. La segunda a una temperatura alta (≈350°C), corresponde descomposición de la fase malaquita ocurrido por la descarbonatación y deshidroxilación.

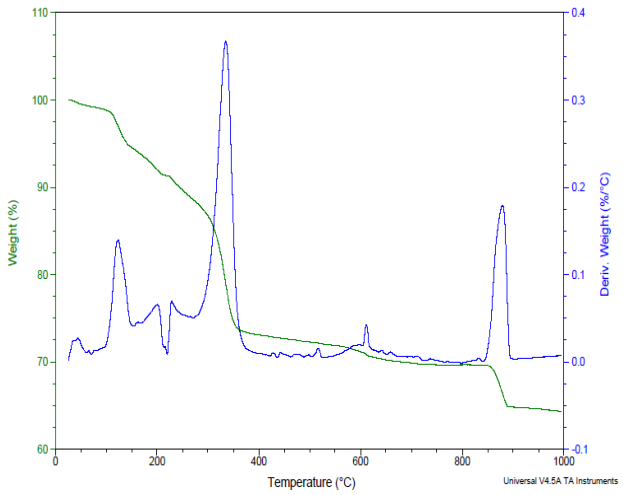
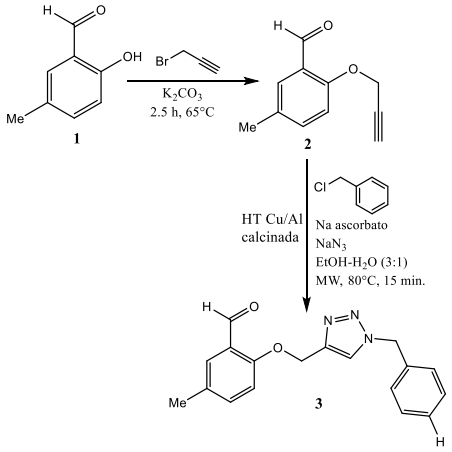


Figura 8. Curva TGA de la hidrotalcita Cu/Al seca.

Actividad Catalítica de la hidrotalcita Cu/Al calcinada en química "click"

Con la finalidad de estudiar el potencial de la hidrotalcita Cu/Al calcinada en el proceso multifuncional click se realizó inicialmente la síntesis del precursor propargilado **2**, esto incluyó la deprotonación del grupo hidroxilo en medio básico y la subsecuente sustitución nucleofílica con bromuro de propargilo. Teniendo disponible el precursor propargilado, se procedió a realizar el triazol que es sintetizado a partir de un halogenuro de arilo, azida de sodio, y para la utilización de la hidrotalcita Cu/Al calcinada como catalizador se necesitó un agente reductor, como es, el ascorbato de sodio.

La síntesis del triazol **3** se realizó a través de una reacción "click" multicomponentes asistida por microondas (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis del triazol **3**

El compuesto propargilado y el triazol fueron caracterizados por resonancia magnética nuclear de protón (^{1}H), carbono (^{13}C) e infrarrojo.

5-metil-2- (prop-2-yn-1-in-1-iloxi) benzaldehído

Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de 30 % y p.f. 58-63°C. ^{1}H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ=2.35 (s, 3H, CH_3), 2.57 (t, *J*= 2.4 Hz, 1H, ≡C-H), 4.82 (d, J = 2.4 Hz, 2H, CH_2), 7.04 (d, J = 8.5 Hz, 1H, CH), 7.4 (dd, J_1=J_2= 2.2 Hz, 1H, CH), 7.7 (d, *J* = 2 Hz, 1H, CH), 10.47 (s, 1H, CHO). ^{13}C NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 20.32 (CH_3), 56.56 (CH_2), 76.30 (C≡), 77.86 (≡C-H), 113.36, 125.28, 128.59, 131.26, 136.33, 157.87 (CH), 189.72 (CHO). FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3276.35-2879.83 (C-H), 1664.33 (C=O), 1602.26 (C=C), 1220.09 (C≡C).

2-((1-bencil-1H-1,2,3-triazol-4-il)metoxi)-5-metil-benzaldehído

Se obtuvo un sólido blanco con un rendimiento de 70 % y p.f. 118-121°C. ^{1}H RMN (400MHz, $CDCl_3$): δ=2.33 (s, 3H, CH_3), 5.3 (s, 2H, CH_2), 5.57 (s, 2H, CH_2), 7.06-7.64 (m, 9H, CH), 10.41 (s, 1H, CHO). ^{13}C NMR (100.6 MHz, CDCl3): δ = 20.28 (CH_3), 54.36 (CH_2), 62.79 (CH_2), 113.14, 113.14-158.57 (CH), 189.75 (CHO). FT-IR/ATR ν_{max} cm^{-1}: 3147.64-2900.81 (C-H), 1677.65 (C=O), 1611.16 (C=C), 1490.58-1400.82 (N=N).

Conclusiones

Se logró sintetizar hidrotalcitas Cu/Al empleando la técnica de co-precipitación. Por otro lado, la evaluación catalítica de la hidrotalcita calcinada se llevó a cabo en la reacción de "click" multicomponentes asistida por microondas.

Agradecimientos

A los Laboratorios de Difracción de Rayos X y Divisional de Microscopía Electrónica de la UAM-A y a los Proyectos CONACyT 181448 y Divisional CB010-13 UAM-A.

Referencias

Alejandre A., Medina F., Rodriguez X., Salagre P., Sueiras E. (1999). Preparation and activity of Cu-Al mixed Oxides via Hydrotalcite-like Precursors for the Oxidation of Phenol Aqueous Solutions. Journal of Catalysis. 188: 311-324.

Appukkuttan. P., Dehaen. W., Fokin. V. V., Van der E. (2004). A Microwave-Assisted Click Chemistry Synthesis of 1,4-Disubstituted 1,2,3-Triazoles via a

Copper(I)-Catalyzed Three-Component Reaction. Org. Lett. 6: 4223-4225.

González O.R., Román R.V., Negrón S.G., Espinoza V.A., Rodríguez G.F., Santillan R. (2016). Multicomponent Synthesis and Evaluation of New 1,2,3-Triazole Derivatives of Dihydropyrimidinones as Acidic Corrosion Inhibitors for Steel. Molecules, 21:1-13.

Hein E.J., Fokin V.V, (2010) Copper-catalyzed azide–alkyne cycloaddition (CuAAC) and beyond: new reactivity of copper(I) acetylidesw. Chemical Society Reviews. 39: 1302-1315.

Huisgen R. (1963). Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. Angewandte Chemie. Int. Ed., 2: 633-645.

Lwin Y., Ambar M.Y., Yaakob Z., Bakar M.A., Wan D.R., (2001). Synthesis and characterization of Cu-Al layered double hydroxides. Materials Research Bulletin., 36: 193-198.

Ocaña M. (2005). Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis básica. Tesis de Doctorado, Universidad Complutense de Madrid, Madrid.

Rostovtsev V.V., Green L.G., Fokin V.V., Sharpless K.B. (2002). A stepwise huisgen cycloaddition process: copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azides and terminal alkynes. Angewandte Chemie. Int. Ed. 41: 2596-2599.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Cerámicos

Universidad Autónoma Metropolitana
QM80

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de películas de ZnO:Ag obtenidas mediante sol-gel cristalizadas con infrarrojo

González Penguelly Brenely[1], Morales Ramírez Ángel de Jesús[1], Rodríguez Rosales Miriam Guadalupe[2], Sánchez Méndez Miguel[1], Marín Flores Citlali Alejandra[1], García Hernández Margarita[3]

[1]Instituto Politécnico Nacional- CIITEC Departamento de Materiales, Cerrada de CECATI S/N, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02250. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional- ENCB Departamento de Ingeniería de Sistemas Ambientales, Av. Wilfrido Massieu S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.
[3]Instituto Tecnológico de Ciudad Madero ITCM Departamento de Ingeniería Química, Av. Primero de Mayo 1610, Los Mangos, Cd Madero, C.P. 89460, Tamaulipas, México.

*Autor para correspondencia: bgonzalezp1002@alumno.ipn.mx

Recibido:

23/Mayo/2016

Aceptado:

10/Julio/2016

Palabras clave

Óxido de zinc, sol-gel, infrarrojo

Keywords

Zinc oxide, sol-gel, infrared

RESUMEN

Se realizó la síntesis de películas de óxido de zinc dopado con plata mediante el método sol-gel y la técnica de inmersión (dip-coating). Este trabajo demuestra que la aplicación de radiación infrarroja puede sustituir a un tratamiento térmico en horno convencional, en el proceso de cristalización de películas delgadas de ZnO dopadas con Ag a diferentes tiempos y concentraciones del elemento dopante. Se optimizó la síntesis hasta un pH de 10.5 adicionando hidróxido de amonio (NH_4OH), para evitar la precipitación de la plata. Se utilizó espectroscopia infrarroja (FT-IR) para determinar los enlaces presentes en la película y difracción de rayos X (DRX) para definir la estructura cristalina de la misma, obteniéndose el enlace Zn-O y ZnO enla fase hexagonal respectivamente. Se logró establecer que en todos los tiempos de prueba y de concentraciones del dopante, los tamaños de cristalito fueron menores a 25μm, con lo que estas películas podrán emplearse como recubrimientos antibacteriales.

ABSTRACT

The synthesis of silver doped zinc oxide was obtained bay sol- gel method and dip-coating technique. This work demonstrate that it is possible to change a heat treatment in a conventional furnace with the application of infrared radiation, in the crystallization process of Ag doped ZnO thin films with several exposition times and dopant element concentrations. The synthesis was optimized with the addition of ammonium hydroxide (NH_4OH) to modify the pH to 10.5, in order to prevent the silver precipitation. Fourier transform infrared spectroscopy (FT_IR) was used in order to determinate the bonds present in the film and X ray diffraction (XRD) to identify the crystalline structure of it, it was obtained the Zn-O bond and the hexagonal phase of ZnO, respectively. The crystallite sizes were less than 25 μm for every test time and all dopant concentrations and for this reason the films can be used as antibacterial coatings.

Introducción

El campo de aplicación de películas delgadas de óxido de zinc (ZnO) ha crecido considerablemente en los últimos años, actualmente estas son utilizadas en celdas solares (Deng et al. 2016), materiales luminiscentes (Khan et al. 2016), purificación de agua (Colmenares et al. 2015) y en recubrimientos antibacteriales (Kääriäinen et al. 2013). Sin embargo, estas propiedades se le deben conferir al material en el momento de la fabricación de la película, lo cual implica un problema para materiales ya instalados, debido a que los recubrimientos de ZnO requieren un tratamiento en un horno convencional. El tratamiento en horno convencional requiere varias etapas de manipulación, restricción en el tamaño del sustrato y gran gasto energético. Por lo que, en este trabajo, se propone el uso de una energía alterna como la infrarroja para la estructuración de la película, permitiendo aplicarlo en cualquier superficie in-situ en una sola etapa de manipulación y con un ahorro energético considerable. El ahorro energético se debe que se reduce el tiempo de tratamiento térmico de entre 2 y 3 horas (Znaidi 2010) a sólo 15 minutos con el uso de la lámpara infrarroja.

Es posible obtener ZnO mediante diversos métodos de síntesis como: precipitación (Amornpitoksuk et al. 2012), hidrotermal (Bao et. al. 2016), spray-pirolisis (Lmai et al. 2016) y sol-gel(Chebil et. al. 2016). El método sol-gel ha sido ampliamente estudiado debido a que requiere bajas temperaturas de proceso y permite obtener recubrimientos con alta pureza y homogeneidad (Marini et al. 2007). Una característica importante del método sol- gel es que permite la incorporación de iones dopantes a la estructura, con lo que se le que se confieren nuevas propiedades al material. En el caso del presente se adicionó plata al sistema, ya que es un ion difícil de incorporar en los sistemas debido a que tiende a desestabilizar los soles y precipitar. Adicionalmente existen varias técnicas para depositar los recubrimientos, tales como técnica de centrifugación (spin coating) (Kumar et al. 2014), spray coating (Vidor et al. 2016) y técnica de inmersión (dip-coating) (Muthukrishnan et al. 2016), prefiriéndose esta última debido a que permite obtener el recubrimiento por ambos lados en un solo paso.

Metodología

Síntesis del sol de ZnO:Ag

Los soles se prepararon mediante la disolución de acetato de zinc dihidratado [$Zn(CH_3COO)_2 \bullet 2H_2O$] en isopropanol (Zn 9.0 M) y agua destilada (61 M), posteriormente se adicionó hidróxido de amonio para modificar el pH hasta 10.5. La solución fue agitada a 30°C por 5 minutos y se adiciona la monoetanoamina (MEA 8.8 M) como agente estabilizador. Como agente dopante se utilizó acetato de plata disuelto en una pequeña cantidad de agua destilada, el cual se agrega a la solución principal gota a gota para evitar la precipitación. Las concentraciones molares de plata utilizadas fueron 1, 3 y 5%. La urea (1M) fue adicionada para aumentar la energía durante la combustión, además se utilizaron los agentes reológicos dietilenglicol (5 M) y Pluronic F127 (0.000019 M) para modificar la viscosidad e incrementar el espesor. El sol obtenido se agita durante 30 minutos y se filtra con un Milipore de 45 µm.

Elaboración de las películas mediante dip- coating

El sol obtenido se deposita sobre sustratos de vidrio Corning, previamente lavados con agua destilada y metanol en un baño ultrasónico, mediante el método de inmersión (dip-coating) a una velocidad controlada de 3 mms^{-1}. Con el objetivo de aumentar el espesor, el proceso de depositación se repite 3 veces.

Una vez formadas las películas se expusieron a radiación infrarroja durante 15, 30, 45, 60 y 180 minutos para evaporar solventes y promover la cristalización.

Resultados y discusión

Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

La cristalización de los polvos fue examinada mediante espectroscopia infrarroja (FT- IR Perkin Elmer Spectrum 65) en un intervalo de 4000 a 400 cm^{-1}, dado que estos fueron obtenidos del mismo sol que las películas, los resultados son equiparables. Las muestras fueron analizadas utilizando la técnica de empastillado con bromuro de potasio (KBr). En la figura 1 se observa que la banda correspondiente al enlace Zn-O (*v*) aparece a 450 cm^{-1} a partir de 15 minutos. Las bandas producidas por los materiales orgánicos residuales aparecen a 680 cm^{-1} para el enlace C-H (*v*), mientras que entre 1150 y 1100cm-1 para los enlaces C-C (*v*) y C-O (*s*). Finalmente, a 3400 cm^{-1} esta presenta la banda correspondiente al O-H (*v*) debido a la hidratación de las pastillas. Es importante destacar que, a partir de 45 minutos de tratamiento, prácticamente desaparecen todos los residuos orgánicos y que en ningún caso se observan compuestos de plata. Estos resultados son similares a los obtenidos en investigaciones previas (Ma and Zhang 2009; Liu and Kim 2012).

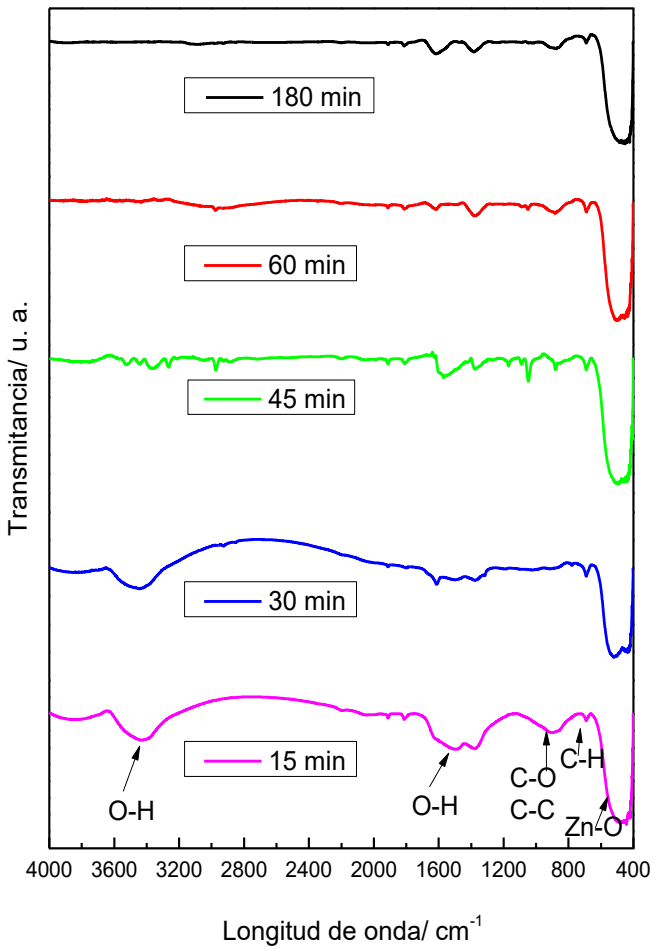


Figura 1. Espectro infrarrojo del polvo de ZnO:Ag 5 % tratado térmicamente con lámpara infrarroja durante 15, 30, 45, 60 y 180 minutos.

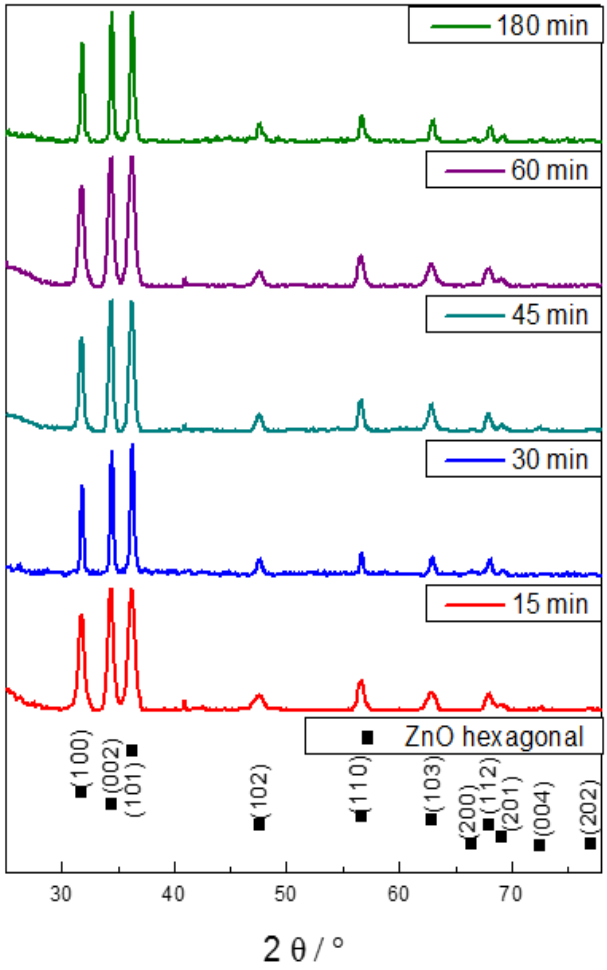


Figura 2. Difractograma de la película de ZnO:Ag 5 % tratada térmicamente con lámpara infrarroja durante 15, 30, 45, 60 y 180 minutos.

Difracción de rayos X (DRX)

Una vez que la presencia del enlace Zn-O fue confirmado, se procedió a analizar las películas mediante difracción de rayos X (X´Pert Pro PANalytical) usando una radiación Cu Kα (1.5418 Å).

Estructura

En la figura 2 se observan las señales características del ZnO en la fase hexagonal (Carta 00-036-1451) concordando con los resultados obtenidos por Al-Gaashani et al. 2013. Por otro lado, se logra notar que la cristalización ocurre desde los 15 minutos de exposición, y que no existe un cambio sustancioso en la cristalinidad del material al incrementar el tiempo.

En la figura 3, se observan nuevamente el ZnO en la fase hexagonal para los distintos porcentajes de dopaje (0, 1, 3 y 5% molar) y la adición del ion dopante no cambia la estructuración del material.

Tamaño de cristallita

Se calculó el tamaño de cristallita mediante la ecuación de Scherrer $D=0.9\lambda/\beta\cos\theta$, donde D es el tamaño promedio de cristal, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho medio del pico de la muestra experimental. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 1, apreciándose tamaños de cristallita menores de 25 nm en todos los casos.

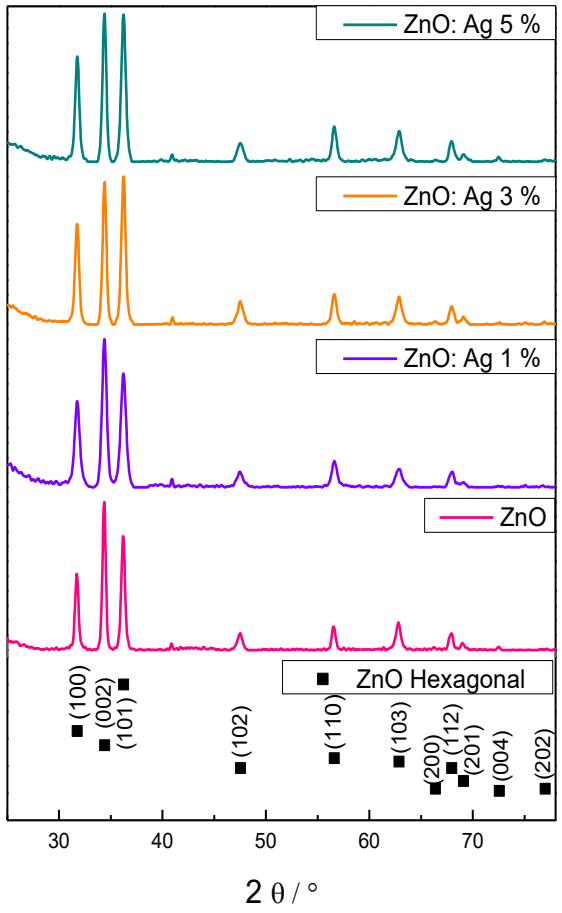


Figura 3. Difractograma de la película de ZnO:Ag al 0, 1, 3 y 5 % molar y tratada térmicamente con lámpara infrarroja durante 45 minutos.

Tabla 1. Tamaño de cristallita obtenido de acuerdo al tiempo de exposición a IR y a la concentración del dopante.

ZnO:Ag		ZnO: XAg	
Tiempo (min)	Tamaño de cristalita (nm)	Ag % molar	Tamaño de cristalita (nm)
15	16	0	23
30	24	1	17
45	20	3	19
60	17	5	20
180	24		

Conclusiones

Se logró sintetizar películas delgadas de ZnO:Ag mediante el método sol-gel y la técnica de inmersión (dip-coating). La cristalización mediante energía infrarroja se llevó a cabo a partir de 15 minutos y en 45 minutos quedaron prácticamente libres de materiales orgánicos. El ZnO cristaliza en fase hexagonal y el tamaño de cristallita es menor a 25 nm en todos los casos. Estas películas delgadas tienen aplicación como recubrimientos antibacteriales en superficies in-situ.

Agradecimientos

Al Instituto Politécnico Nacional (IPN), principalmente al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica (CIITEC).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado.

Al Dr. Ángel Morales, a la Dra. Miriam Rodríguez y al Dr. José Andraca por el apoyo para la realización de esta investigación.

Referencias

Al-Gaashani R., Radiman S., Daud A.R., Tabet N., Al-Douri Y. (2013). XPS and Optical Studies of Different Morphologies of ZnO Nanostructures Prepared by Microwave Methods. *Ceram. Int.,* 39: 2283–2292.

Amornpitoksuk P., Suwanboon S., Sangkanu S., Sukhoom A., Muensit N. (2012). Morphology, Photocatalytic and Antibacterial Activities of Radial Spherical ZnO Nanorods Controlled with a Diblock Copolymer. *Superlattices Microstruct.,* 51: 103–113.

Bao Y., Wang C., and Ma J. (2016). A Two-Step Hydrothermal Route for Synthesis Hollow Urchin-like ZnO Microspheres. *Ceram. Int.,* 42: 10289–10296.

Chebil W., Boukadhaba M. A., and Fouzri A. (2016). Superlattices Microstruct., Epitaxial Growth of ZnO on Quartz Substrate by Sol-Gel Spin- Coating Method. *Superlattices and Microstructures,* 95: 48–55.

Colmenares J.C., Kuna E., Jakubiak S., Michalski J., Kurzydłowski K. (2015). Polypropylene Nonwoven Filter with Nanosized ZnO Rods: Promising Hybrid Photocatalyst for Water Purification. *Appl. Catal., B:,* 170-171: 273–282.

Deng J., Wang M., Zhang P., Ye W. (2016). Preparing ZnO Nanowires in Mesoporous TiO2 Photoanode by an in-Situ Hydrothermal Growth for Enhanced Light-Trapping

in Quantum Dots-Sensitized Solar Cells. *Electrochim. Acta* 200: 12–20.

Kääriäinen M.-L., Weiss C.K., Ritz S., Pütz S., Cameron D.C., Mailänder V., Landfester K. (2013). Zinc Release from Atomic Layer Deposited Zinc Oxide Thin Films and Its Antibacterial Effect on Escherichia Coli. *Appl. Surf. Sci.* 287: 375–380.

Khan R., Uthirakumar P., Bae K.-B., Leem S.-J., Lee I.-H. (2016). Localized Surface Plasmon Enhanced Photoluminescence of ZnO Nanosheets by Au Nanoparticles. *Mater. Lett.,* 163: 8–11.

Kumar V., Kumar V., Som S., Yousif A., Singh N., Ntwaeaborwa O. M., Kapoor A., Swart H. C. (2014). Effect of Annealing on the Structural, Morphological and Photoluminescence Properties of ZnO Thin Films.

Prepared by Spin Coating. *J. Colloid Interface Sci.* ,428: 8–15.

Liu Y. and Kim H.I. (2012). Characterization and Antibacterial Properties of Genipin-Crosslinked Chitosan/poly(ethylene glycol)/ZnO/Ag Nanocomposites. *Carbohydr. Polym.,* 89: 111–116.

Lmai F., Moubah R., El Amiri A., Abid Y., Soumahoro I., Hassanain N., Colis S., Schmerber G., Dinia A., Lassri H. (2016). Spin Wave Study and Optical Properties in Fe-Doped ZnO Thin Fi Lms Prepared by Spray Pyrolysis Technique. *Opt. Mater.,* 57: 28–33.

Ma X.Y., and Zhang W.D. (2009). Effects of Flower-like ZnO Nanowhiskers on the Mechanical, Thermal and Antibacterial Properties of Waterborne Polyurethane. *Polym. Degrad. Stab.,* 94: 1103–1109.

Marini M., Bondi M., Iseppi R., Toselli M., Pilati F. (2007). Preparation and Antibacterial Activity of Hybrid Materials Containing Quaternary Ammonium Salts via Sol-Gel Process. *Eur. Polym. J.,* 43: 3621–3628.

Muthukrishnan K., Vanaraja M., Boomadevi S., Karn Rakesh K. S., Vijay S., Pramod K. S., Pandiyan K. (2016) Studies on Acetone Sensing Characteristics of ZnO Thin Film Prepared by Sol–gel Dip Coating. *J. Alloys Compd.,* 673: 138–143.

Vidor, F.F., Meyers T. Wirth G.I., Hilleringmann U. (2016). ZnO Nanoparticle Thin- Fi Lm Transistors on Fl Exible Substrate Using Spray-Coating Technique. *Microelectron. Eng.,* 159: 155–158.

Znaidi L. (2010). Sol-Gel-Deposited ZnO Thin Films: A Review. *Mater. Sci. Eng. B,* 174: 18–30.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de polvos de $SnO_2:Sb^{3+}$

González Penguelly Brenely[1], Rosas García Víctor Miguel[1], Morales Ramírez Ángel de Jesús[1], Rodríguez Nava Celestino Odín[2], Sánchez Méndez Miguel[1], Marín Flores Citlali Alejandra[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional- CIITEC Departamento de Materiales, Cerrada de CECATI S/N, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02250. México.
[2]Instituto Politécnico Nacional- ENCB Departamento de Ingeniería de Sistemas Ambientales, Av. Wilfrido Massieu S/N, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P. 07738. México.

*Autor para correspondencia: bgonzalezp1002@alumno.ipn.mx

Recibido:

23/Mayo/2016

Aceptado:

8/Julio/2016

Palabras clave

Sol-gel, óxido de estaño, antimonio

Keywords

Sol-gel, tin oxide, antimony

RESUMEN

Se sintetizó oxalato de estaño (SnC_2O_4) como precursor, a partir de cloruro de estaño ($SnCl_2$) y ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), el nitrato de antimonio ($Sb(NO_3)_3$) como dopante, partiendo de cloruro de antimonio ($SbCl_3$) y ácido nítrico (HNO_3), con los cuales se prepararon polvos de óxido de estaño dopados con antimonio (III) ($SnO_2:Sb^{3+}$) mediante el método sol-gel, utilizando una solución acuosa mezclando ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y trietanolamina (TEA). Oxalato de estaño (SnC_2O_4) y nitrato de antimonio ($Sb(NO_3)_3$) fueron utilizados como reactivos principales. La caracterización de los polvos se hizo con difracción de rayos X (DRX), el óxido de estaño es un material altamente estudiado por sus aplicaciones tecnológicas.

ABSTRACT

Tin oxalate (SnC_2O_4) was obtained as precursor from tin chloride ($SnCl_2$) and oxalic acid ($H_2C_2O_4$), antimony nitrate ($Sb(NO_3)_3$) as doping agent from antimony chloride ($SbCl_3$) and nitric acid (HNO_3), with both were prepared tin oxide powder, doped with antimony (III) ($SnO_2:Sb^{3+}$) by sol-gel method, using citric acid($C_6H_8O_7$) and triethanolamine (TEA) mixing aqueous solution. Stannous oxalate (SnC_2O_4) and antimony nitrate ($Sb(NO_3)_3$) were used as principal reagents. Powder characterization was made with X-ray diffraction (XRD), tin oxide is a material highly studied because it has applications in technology.

Introducción

Las propiedades físicas y químicas que tienen los materiales cerámicos son de gran interés en el campo de la innovación. El tamaño, forma, superficie, y estructura cristalina dependen mucho de los métodos utilizados en la síntesis de óxidos cerámicos (Montenegro y Rodríguez, 2009).

En consecuencia, un estudio detallado de los métodos de síntesis de polvos cerámicos es necesario para obtener las propiedades idóneas, dependiendo del material que se pretende fabricar.

El óxido de estaño ha despertado gran interés pues muestra tener diversas aplicaciones, como en baterías recargables donde su elevada capacidad teórica de almacenar energía es de 991 mAh/g para estaño y 1491 mAh/g para óxido de estaño (Xiaowei et al. 2015).

Por otro lado, la alta transparencia que tienen las películas delgadas de óxido de estaño dopadas con antimonio, estas se pueden utilizar en dispositivos photoelectrónicos y materiales electrocrómicos (Hyungsub et al. 2016).

Utilizado como un material conductor, el óxido de estaño muestra tener una amplia banda prohibida (band-gap), siendo de 3.6 eV a 300K (27°C), y con pequeñas cantidades de antimonio como dopante, se puede elevar considerablemente, como consecuencia mejorar su conductividad para aplicaciones electrónicas (Ying et al. 2015).

En el presente estudio se describen las síntesis de óxido de estaño dopado con antimonio (III) (SnO_2:Sb^{3+}), así mismo se describe la síntesis de su precursor, que es oxalato de estaño (SnC_2O_4), obtenido a partir de cloruro de estaño ($SnCl_2$) y ácido oxálico ($H_2C_2O_4$), mientras el antimonio se obtiene a partir de cloruro de antimonio ($SbCl_3$) o nitrato de antimonio (Sb $(NO_3)_3$).

Metodología

El procedimiento utilizado para la síntesis del óxido de estaño dopado con antimonio (III) fue sol-gel.

El método sol-gel es un proceso de síntesis con el cual, partiendo de sales inorgánicas y alcóxidos de metales, se pueden obtener óxidos de metales a bajas temperaturas. Esto permite síntesis que son controlables incluso desde la producción del precursor hasta el producto, abriendo posibilidades de sintetizar nuevos materiales (Rojas, 2015).

Consiste principalmente en obtener un sol o suspensión de partículas coloidales de tamaño inferior a los 100 nm en un líquido, el gel se forma una vez que el sol es secado (Jiménez, 2011).

Se requirió preparar el precursor de oxalato de estaño (SnC_2O_4) debido a que el trabajar con cloruro de estaño ($SnCl_2$) provoca impurezas de cloruros en la preparación del óxido de estaño.

Los reactivos requeridos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1.- Reactivos utilizados en la reacción

Reactivo	Fórmula	Pureza
Cloruro de estaño	$SnCl_2$	98%
Ácido oxálico	$H_2C_2O_4$	99.5%
Cloruro de antimonio	$SbCl_3$	98%
Ácido Nítrico	HNO_3	70%
Ácido cítrico	$C_6H_8O_7$	99%
Trietanol amina (TEA)	$N(CH_2CH_2OH)_3$	99.4%
Etanol	CH_3CH_2OH	99.9%

Los equipos requeridos fueron:
Bascula analítica marca OHAUS modelo PIONEER con exactitud de 0.0001g.

2 parrillas con agitación magnética marca THERMO SCIENTIFIC modelo CIMAREC.

Equipo de difracción de rayos X marca BRUKER modelo ECO 08 ADVANCE con tubo de cobre de 1.54Å y detector de alta velocidad de SSD160.

Mufla marca THERMO SCIENTIFIC modelo THERMOLYNE.

Se trabajó a condiciones normales de presión y temperatura.

La agitación de las parrillas fue a la mitad de su máxima velocidad.

Las condiciones de la caracterización por difracción de rayos X fueron de 20 a 80 grados, con velocidad de 0.3s y rejilla de 1.0.

La mufla se utilizó para el secado a 100°C, para lograr la estructuración del óxido de estaño dopado se calentó a 450°C.

Síntesis del precursor Preparación de Oxalato de Estaño (SnC_2O_4)

La síntesis del precursor, oxalato de estaño (SnC_2O_4), depende de la pureza de los reactivos iniciales, para obtener este producto sin impurezas.

Partiendo de cloruro de estaño al 98%, y ácido oxálico al 99.5%, se diluyó por separado en 100 mL de agua destilada, con una concentración de 0.252 M para el cloruro de estaño y 0.264 M de ácido oxálico.

$$SnCl_2 + H_2C_2O_4 \rightarrow SnC_2O_4 + 2HCl$$

Se colocó ambas soluciones en agitación durante una hora hasta la dilución total de los reactivos.

Posteriormente al sistema de cloruro de estaño, se le adiciona por goteo la solución de ácido oxálico, los 100 mL tuvieron que haberse agregado en 15 minutos, sin dejar de agitar, no existen cambios en el sistema mientras permanece en agitación. Se procedió a filtrar, el residuo resultó ser un líquido transparente, mientras que el polvo de oxalato de estaño se retuvo en el filtro, este último se lavó en agua destilada 10 veces para quitar los excesos de cloruro, tras el lavado, se procedió a lavar con etanol 3 veces.

Terminados los lavados, el polvo se llevó a secar a 100°C por 24 horas, tras secarlo se revisa que no queden trozos de papel filtro, de tenerlos se lleva a tratamiento térmico por una hora a 800°C, después se pulveriza con mortero y se caracteriza mediante difracción de rayos X (Taib y Sorrell, 2007).

Preparación de nitrato de antimonio

Se requirió preparar nitrato de antimonio, porque el cloro tiende a producir impurezas en la cristalización. Para su preparación, sólo se realiza una reacción sencilla de cloruro de antimonio ($SbCl_3$) con ácido nítrico (HNO_3), preaparándose pequeñas cantidades.

$$SbCl_3 + 3HNO_3 \rightarrow Sb(HNO_3)_3 + 3HCl \uparrow$$

Se diluyó 1g de cloruro de antimonio en 0.76mL de ácido nítrico, debido a la liberación de gas causada por la reacción exotérmica, esta se debe llevar a cabo bajo una campana de extracción. Tras haber reaccionado, se lleva a secar a 100°C por 24 horas y se obtiene un polvo de nitrato de antimonio.

Síntesis del sol de Estaño

Se pesaron 2.5g de oxalato de estaño y se diluyen en agua, con una proporción de 1:2, y se pone en agitación durante 1 hora.

Se preparó una solución de ácido cítrico 1.16 M, de la cuál se agregan 10mL a la solución de oxalato y se dejan en agitación por 12 horas, tras esto se adiciona TEA gota a gota, sin detener la agitación hasta que la solución se aclare, se requieren aproximadamente 6mL de TEA, finalmente se adicionan 5mL de etanol para formar el óxido de estaño (Tong et al. 2008).

Ya formado el sol de óxido de estaño se introduce el dopante, mediante nitrato de antimonio, en una concentración de 1, 5 y 10% en peso.

Ensamble del electrodo

Utilizando la técnica de inmersión (dip-coating) se ensambla el electrodo. La placa de titanio se sumerge en el sol de óxido de estaño ya dopado hasta que éste lo recubra perfectamente y después extraerlo a una velocidad controlada. De esta forma, una parte de la solución queda adherida al sustrato en forma de película y otra pasa de nuevo a la solución. Una vez obtenido el recubrimiento se procede a su secado y posterior tratamiento térmico (Castro, 2003).

Se seca durante 10 min a 100°C, finalmente se estructura a 450°C por 10 min (Acero Gutiérrez, 2016).

Resultados y discusión

Obtención de precursores

Oxalato de estaño y nitrato de antimonio

Se observó que hay problemas de síntesis en caso de que el tiempo de goteo del ácido oxálico sea excedido o demasiado corto, impidiendo la formación de oxalato de estaño.

Cuando se utilizó más ácido oxálico la síntesis del oxalato de estaño no se llevó a cabo correctamente, por lo que se deben respetar las proporciones.

Si se observan residuos de papel filtro y no se da tratamiento térmico, aparecen impurezas en el compuesto. Por lo que no se debe exceder el tiempo de secado debido a que el papel filtro comienza a carbonizarse.

Se caracterizó el oxalato de estaño con difracción de rayos X, y los resultados obtenidos coinciden con los obtenidos por Vittorio Berbenni, 2015.

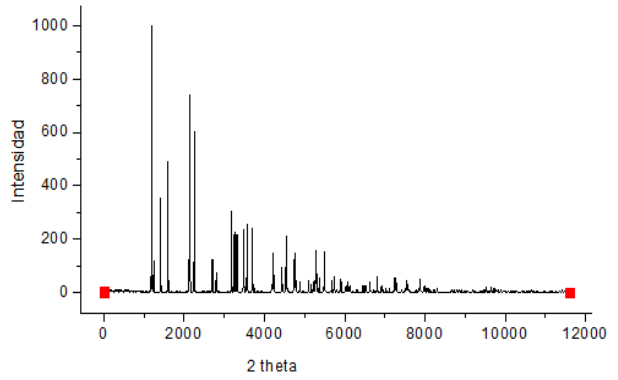


Figura 1. Difracción de rayos X de SnC_2O_4 (carta 00-0510614)

Con la síntesis de nitrato de antimonio, sólo hay que tener cuidado con los vapores de cloro que se despiden por la reacción.

Sol de óxido estaño

El sol de óxido de estaño no tuvo problemas de síntesis, no obstante, hay que ser cuidadosos cuando se adicionan los reactivos y respetar las proporciones, de lo contrario no se formará correctamente. La adición del dopante tiene que ser muy cuidadosa, para evitar reacciones violentas.

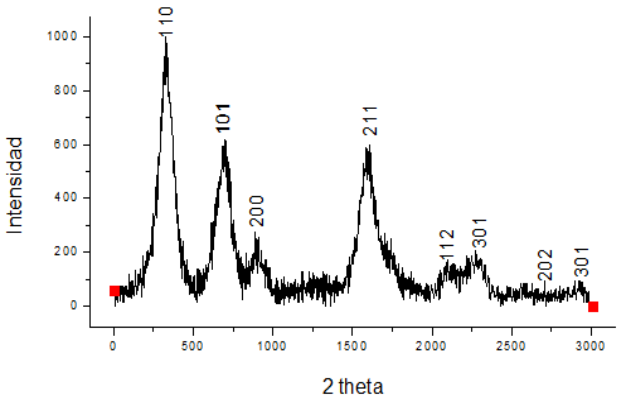


Figura 2. Difracción de rayos X del SnO_2.

Conclusiones

El proceso de sol-gel resultó ser un mecanismo sencillo para llevar a cabo la síntesis de polvos cerámicos de óxido de estaño dopado con antimonio (III) (SnO_2:Sb^{3+}), en condiciones de pH 6.5-7.0 utilizando oxalato de estaño como precursor y nitrato de antimonio como agente dopante.

El sol claro y estable se pudo obtener en la mezcla de ácido cítrico y trietanolamina que ayudaron a dispersar la mezcla y regular el pH, el gel formado tras el secado a 100°C fue muy estable y la estructuración del óxido se llevó a cabo tras 450°C.

Agradecimientos

Al Dr. Ángel Ramírez Morales que proveyó de asistencia, recursos y cuya dirección permitió el dominio de los métodos utilizados.

Al CIITEC que cuenta con los recursos humanos y tecnológicos que hicieron posible esta síntesis y la caracterización de los materiales.

A la M. Ana Karen que guio la etapa de la síntesis del sol de estaño.

Referencias

Acero Gutiérrez Ana Karen (2016). Protección contra la corrosión de acero inoxidable 304 a partir de recubrimientos con SnO_2. Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, México.

Berbenni V, Milanese C., Bruni G., Girella A, Marini A. (2015). Synthesis of calcium metastannate ($CaSnO_3$) by solid state reactions in mechanically activated mixtures calcium citrate tetra hydrate [Ca_3 ($C_6H_5O_7$)$_2$ .4H2O] –tin (II) oxalate (SnC_2O_4). *Thermochimica Acta*., 608: 59-64.

Castro Martín M. Y. (2003). Recubrimientos protectores obtenidos por deposición electroforética (EPD) a partir de suspensiones sol-gel. Tesis de Doctorado, Instituto de Cerámica y Vidrio, España.

Jiménez González Antonio E. (2011) Depósito químico sol-gel. Curso de química, Centro de Investigación en Energía UNAM.

Kim H., Park Y., Choi D., Ahn S.-H., Lee C. S. (2016). Novel fabrication of an electrochromic antimony-doped tin oxide film using a nanoparticle deposition system. *Applied Surface Science*. 377: 370-375.

Li Y., Wang J., Feng B., Duan K., Weng J. (2015). Synthesis and characterization of antimony-doped tin oxide (ATO) nanoparticles with high conductivity using a facile ammonia-diffusion co-precipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*, 634: 37-42.

Liu T. J., Jin Z. G., Feng L. R., Wang T. (2008). Conducting antimony-doped tin oxide films derived from stannous oxalate by aqueous sol–gel method. *Applied Surface Science,* 254: 6547-6553

Montenegro Hernández A., Rodríguez Páez J. E. (2009). Síntesis de óxido de estaño altamente reactivo utilizado como precursor de etilhexanoato de estaño. *Ingeniería e Investigación*., 29: 47–52.

Rojas Cervantes M. L. (2015). Diseño y síntesis de materiales "a medida" mediante el método de sol-gel. Ed. UNED, p.2–6.

Taib H., Sorrell C. C. (2007). Preparation of tin oxide. *J. Aust. Ceram. Soc.* 43: 56-61.

Zhao X., Zhang J., Zhang J., Gong C., Gu X., Ma Z., Zhou J., Yu L., Zhang Z. (2015). Construction of spongy antimony-doped tin oxide/graphene nanocomposites using commercially available products and its excellent electrochemical performance. *Journal of Power Sources*, 294: 223-231.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis y estudio de material luminiscente $PbTiO_3Sm^{3+}$

Chávez Martínez Margarita[1]*, Salcedo Luna María Cecilia[2], Hernández Martínez Leonardo[1], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1], Ávila Jiménez Miguel[1], Corral López Elpidio[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamps. Cuidad de México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, USAI, Laboratorio de Rayos-X, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México.

*Autor para correspondencia: cmm@azc.uam.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

17/Julio/2016

Palabras clave

Luminiscencia, Samario, $PbTiO_3$

Keywords

Luminescence, Samarium, $PbTiO_3$

RESUMEN

En este trabajo, se estudiaron las transformaciones orden-desorden estructural promovidas por los distintos tratamientos térmicos controlados. Las técnicas utilizadas de Difracción de Rayos-X (DRX) y Fotoluminiscencia (PL) fueron las técnicas analíticas para supervisar el grado de orden-desorden estructural. Con este fin, se han añadido iones de Sm^{3+} a la red de $PbTiO_3$ vía síntesis de química suave del llamado método de precursor polimérico. Estos iones de tierras raras actúan como marcadores del grado de orden en el sistema $PbTiO_3$. Los resultados de DRX nos permitieron identificar el orden cristalino de largo alcance o estructura ordenada y los resultados PL nos permitieron identificar la estructura desordenada de corto alcance, el rango intermedio, y el orden de largo alcance.

ABSTRACT

In this paper, the order-disorder structural promoted by various transformations controlled heat treatments were studied. The techniques used for X-ray Diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) were analytical techniques to monitor the degree of order-disorder structural. To this end, they have been added Sm^{3+} ions $PbTiO_3$ network via soft chemistry synthesis method called polymeric precursor. These rare-earth ions act as markers of the degree of order in the system PbTiO3. XRD results allowed us to identify the long-range crystalline order or ordered structure and PL results allowed us to identify the disordered structure of short-range, intermediate range and long-range order.

Introducción

La ciencia y la tecnología, nos han estado llevando constantemente al desarrollo de nuevos materiales con propiedades muy diversas, tales como, ferroeléctricas, fotoluminiscentes, ópticas, entre otras, (Blasse y Grabmaier, 2004). Nuestro grupo de investigación está interesado en estudios estructurales de orden y desorden atómico en estructuras tipo sal de roca, sal de roca ordenada y estructuras derivadas. El orden-desorden estructural puede ser promovido por tratamientos térmicos controlados (Castellanos et al, 2003) Esto ha generado mucho interés, debido a que, al entender el comportamiento estructural, se puede determinar las propiedades finales de un material. Consecuentemente esto conlleva a la obtención de materiales novedosos con aplicaciones tecnológicas específicas.

En la cristaloquímica de reacciones químicas en estado sólido, el término orden-desorden puede ser estudiado desde el punto de vista de la cinética, termodinámica, magnetismo, óptica, electrónica, como los más importantes. (West y Castellanos, 2003;). Básicamente el análisis se fundamenta en los cambios de orden-desorden atómico, estructural en materiales sólidos.

Se ha estudiado y demostrado, que una transferencia de carga se produce a partir de la agrupación TiO_5 al clúster TiO_6, revelando la presencia intrínseca o agujeros atrapados y electrones atrapados, en la fase desordenada de $PbTiO_3$ (Leite et al 2012). La presencia de los huecos y electrones, existente antes de la excitación, provoca la emisión radiactiva cuando la radiación de luz de longitud de onda adecuada cae en una muestra, que contribuye a la ampliación no homogénea o desordenada, En contraste, los iones positivos de tierras raras se caracterizan por presentar bandas estrechas en el espectro de fotoluminiscencia (Lasher et al, 2010). Por otra parte, las fases ordenadas se caracterizan por las señales de difracción muy bien definidas en ciertos ángulos de incidencia e intensidades; lo cual permite determinar la estructura cristalina con gran precisión (Orhan et al, 2005).

La técnica de Difracción de Rayos-X se utiliza ampliamente en la caracterización estructural de orden-desorden, esto es, Orden atómico significa alta simetría a menor temperatura; a alta temperatura, aumenta la entropía, ocurre el Desorden atómico y por lo tanto baja la simetría. Así que estructuralmente se esperaría la existencia de por lo menos dos fases cristalinas totalmente diferentes, lo cual puede ser demostrado con esta técnica analítica. En tanto, la Espectroscopía de fotoluminiscencia, comprueba la existencia de un elemento químico en forma de catión presente en la red cristalina (Pontes et al, 2002).

En este trabajo, se estudiaron las transformaciones orden-desorden estructural promovidas por los distintos tratamientos térmicos controlados. Las técnicas utilizadas de Difracción de Rayos-X (DRX) y Fotoluminiscencia (PL) fueron las técnicas analíticas para supervisar el grado de orden-desorden estructural (Buterra y Waldeck, 2000). Con este fin, se han añadido iones de Sm^{3+} a la red de $PbTiO_3$ vía síntesis de química suave del llamado método de precursor polimérico (Eckert, 2002). Estos iones de tierras raras actúan como marcadores del grado de orden en el sistema $PbTiO_3$ (Hufnagel, 2004). Los resultados de DRX nos permitieron identificar el orden cristalino de largo alcance o estructura ordenada y los resultados PL nos permitieron identificar la estructura desordenada de corto alcance, el rango intermedio, y el orden de largo alcance.

Metodología

Síntesis de $PbTiO_3$ dopado con Sm^{3+}

El $PbTiSm^{3+}$ se obtuvo dopando PbTi con Sm^{3+}. Primero se prepara el precursor polimérico (Bolsta y Díaz, 2002; Chávez 2009). Las substancias químicas de partida fueron acetato de Plomo trihidratado, $Pb(CH_3COO)_2{\cdot}3H_2O$; isopropóxido de Titanio $Ti[OCH(CH3)_2]_4$ y óxido de Samario Sm_2O_3. El etilenglicol y ácido cítrico se utilizaron como agentes de polimerización de complejación. El hidróxido de amonio se utilizó para ajustar el pH y para evitar la precipitación de citrato de plomo.

El citrato de titanio fue formado por la disolución de $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ en solución acuosa de ácido cítrico en un vaso de precipitados con agitación y calentamiento a 60-70°C. Después la solución de Ti-citrato se homogeneizó. Por otra parte, se calculó y se preparó una cantidad estequiométrica de $Pb(CH_3COO)_2{\cdot}3H_2O$, se disolvió en agua y después se añadió a la solución de citrato de titanio, que se mantuvo bajo agitación lenta hasta que se obtuvo una solución clara. En la preparación de la solución de samario, Sm_2O_3 se disolvió primero en ácido nítrico 1.4M y se añadió gradualmente a la solución / Ti-Pb.

Todos los reactivos químicos utilizados fueron marca Aldrich de 99.99% de pureza. Todas las pesadas se llevaron a cabo en una balanza analítica marca OHAUS PIONEER con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima

de 200 g. Para los tratamientos térmicos se utilizó una mufla marca Thermolyne con capacidad máxima de 1200°C. El tamiz de malla 100 marca FIICSA proporciona un tamaño de partícula de 150μm. los materiales de vidrio fueron marca pyrex.

Se añadió amoníaco acuoso hasta que el pH alcanzó 6-7. Después de la homogeneización de la solución que contiene los cationes de Pb^{2+} y Sm^{3+}, se añadió etilenglicol. Tras la agitación continua y calentamiento a 80-90°C, la solución se hizo más viscosa, obteniéndose así una resina polimérica. La relación molar de cationes de Pb/Sm/Ti fue 0.96: 0.04: 1, respectivamente. La relación molar del ácido cítrico/metal fue 3:1, y la relación en masa del ácido cítrico/etilenglicol fue 60:40.

La resina polimérica contenida en un vaso de precipitados se calentó en una mufla para ser llevada a dos tratamientos térmicos; el primero a 250°C durante 3 horas y el segundo a 300°C durante 1 hora, la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. En esta etapa se llevó a cabo la pirólisis del polímero. El precursor polimérico obtenido se retiró del vaso de precipitados. Este aglomerado se molió en un mortero de ágata y después para obtener un polvo más fino se pasó a través de un tamiz de malla 100. Este polvo se calentó a 300°C durante 16 horas, a velocidad de calentamiento de 10°C/min en crisol de alúmina en una mufla para promover la eliminación de la materia orgánica. Después, el material resultante se dividió en siete muestras, se colocaron en crisoles de alúmina, y cada muestra se llevó dentro de una mufla durante 2 horas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min bajo atmósfera de O_2 a diferentes temperaturas de calor: 370, 380, 390, 400, 405 410 y 450°C. Esta última etapa se llevó a cabo para promover el orden estructural del material hasta que la cristalización completa.

Todas las muestras fueron analizadas 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, supera las pérdidas de intensidad y los bordes de absorción asociados a los monocromadores secundarios y los filtros de metal; óptica secundaria twin-twin y porta muestras para 18 muestras automatizado, con software TOPAZ para realizar análisis cuantitativo. La radiación empleada fue $CuK\alpha_1$ con λ = 1.54060 Å. Las muestras elegidas para todos los análisis fueron de la malla 325, cuyo tamaño de partícula corresponde a 44 μm. Todas las muestras fueron analizadas por Difracción de Rayos–X de Polvos, (DR-X Polvos) para su caracterización. Para los estudios de fotoluminiscencia (PL) se utilizó espectrofotómetro marca Jovin-Yvon, modelo U1000, acoplado a un fotomultiplicador de GaAs con un sistema de recuento de fotones convencional. Se utilizó un láser de Argón con radiación excitante máxima de 488nm de longitud de onda y potencia de salida de 200mW. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Los estudios realizados por Microscopía Electrónica de Barrido fueron con un microscopio marca JEOL JSM-6510LV, con voltaje de 20 kV, filamento de Tungsteno, y resolución de 300x con electrones secundarios, bajo vacío. Acoplado a detector de rayos – X, para hacer análisis químico por medio de Dispersión de energía (EDS) con resolución de 137 eV.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos – X de Polvos

Los patrones de difracción de Rayos X de polvos para $PbTiSm^{3+}$ calcinados a 370, 380, 390, 400, 405,410, y 450°C se muestran en la Figura 1. Las muestras de $PbTiSm^{3+}$ tratados de 370 a 405°C mostraron un patrón difuso en 2θ = 28,9°, característica de una estructura no cristalina desordenada. El comienzo de orden estructural o periodicidad de largo alcance comenzó a 410 °C y se observó un patrón de difracción de material cristalino de estructura completamente ordenada que corresponde a la fase de tetragonal tipo Perovskita a 450°C. Grupo espacial *I4/mmm* de $PbTiO_3$, a= 4.074(2), c = 9.0034Å (ICDD-PDF: 22-153, 2013).

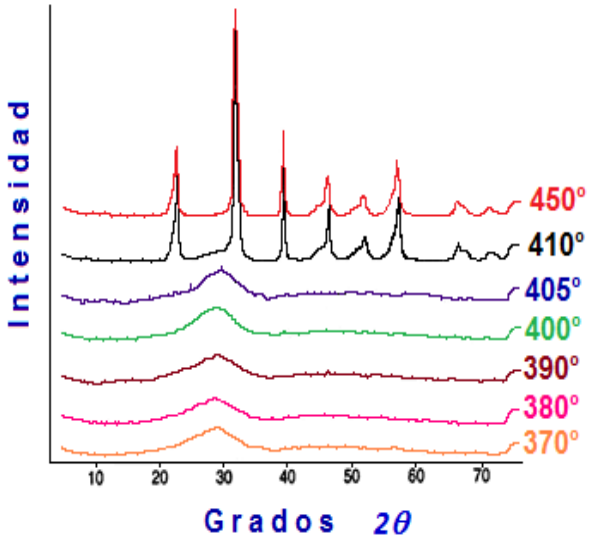


Figura 1. DRX del $PbTiSm^{3+}$ a diferentes temperaturas.

Luminiscencia

Los espectros de fotoluminiscencia de $PbTiSm^{3+}$ a diferentes tratamientos térmicos de 370, 380, 390, 400, 405 410 y 450°C se muestra en la Figura 2. En la que se observa una banda ancha correspondiente a la fotoluminiscencia de PbTi de 370°C a 405°C. La banda ancha de PbTi pertenece a la fase desordenada de una mezcla aleatoria de clusters de TiO_5 y clusters TiO_6, lo cual es responsable de la fotoluminiscencia.

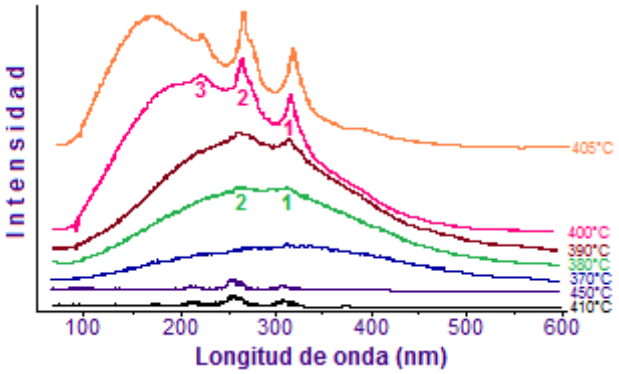


Figura 2. PL del $PbTiSm^{3+}$ a diferentes temperaturas.

Dos bandas estrechas se observaron a 380°C que corresponde a la fotoluminiscencia del ión Sm^{3+} (Martín, et al, 2002). A esta temperatura, un cierto grado de orden estructural ya existe en las distancias cortas e intermedias de la estructura de los materiales. Por otra parte, el análisis por DRX mostrado en la Figura 2 del material obtenido a esta temperatura muestra un patrón completamente desordenado, lo que indica que el orden de coto alcance comenzaba.

Las bandas correspondientes de los iones Sm^{3+} son claramente visibles a 390°C. En el espectro de fotoluminiscencia para la muestra tratada térmicamente a 400°C, se puede observar que la tercera banda estrecha es atribuida a los iones de Sm^{3+}. A 405°C, se observa un aumento en la intensidad de estas bandas estrechas, así como un desplazamiento de la banda ancha de PbTi a una longitud de onda menor, pero de energía mayor con una disminución en la intensidad, lo que indica el comienzo de un orden de largo alcance.

Se puede observar en el espectro ampliado de la figura 3, que a 410°C se tiene una banda de fotoluminiscencia de baja intensidad correspondiente a PbTi; en tanto, a 450°C se observa una estructura completamente cristalina única de bandas estrechas de alta intensidad correspondientes a los iones de Sm^{3+}. En tanto, a temperatura de 410°C, la estructura de PbTi presenta un orden de largo alcance que pertenece sólo a los grupos TiO_6 y no se observa fotoluminiscencia ya que este fenómeno depende de un cierto grado de desorden estructural en el material. Se requiere un límite de orden-desorden estructural para que el fenómeno de fotoluminiscencia pueda ocurrir (Chandler, 1993). Por lo que en el material PbTi completamente desordenados no se mostrará fotoluminiscencia. Sin embargo, las bandas estrechas características de Sm^{3+} a 450°C mostraron fotoluminiscencia.

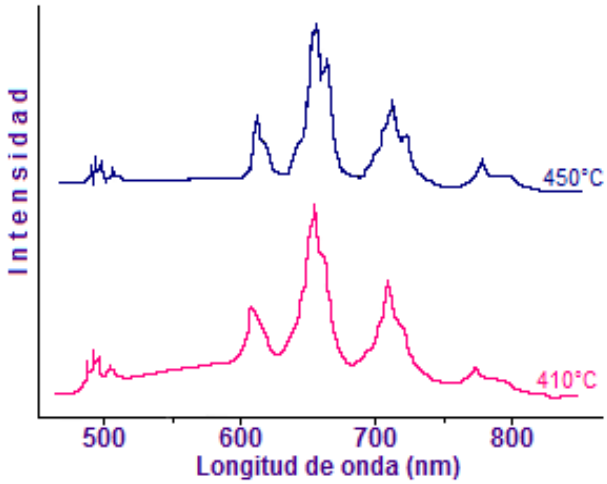


Figura 3. Espectro de luminiscencia ampliado a 410°C de PbTi y 450°C de $PbTiSm^{3+}$.

En la figura 4 se puede observar una ilustración de ensanchamiento no homogéneo. Las bandas ópticas individuales varían ligeramente de un sitio a otro en la red del anfitrión. La línea discontinua indica el espectro de fotoluminiscencia observada experimentalmente por el huésped que es el Sm^{3+}.

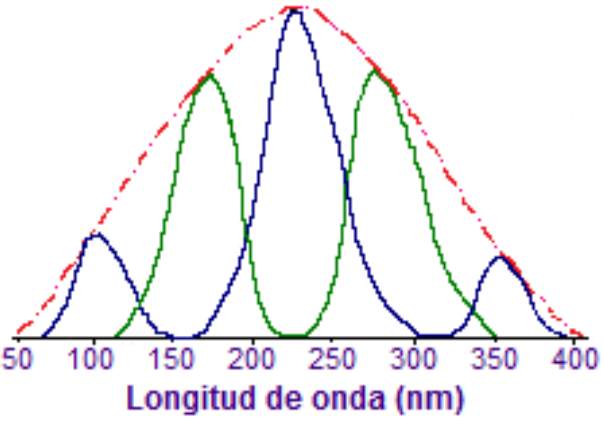


Figura 4. Bandas ópticas individuales no homogéneas y homogénea experimental para $PbTiO_3$

Cuando las muestras fueron sometidas a la influencia de la radiación ultravioleta, se manifestó el fenómeno de luminiscencia; cuya longitud de onda está comprendida entre los 400nm y ($4X10^{-7}$m) y 15nm ($1.5X10^{-8}$m). En el ultravioleta cercano, de onda corta de la radiación UV de longitud de onda comprendido entre 280 a 100nm, se logró observar mayor luminiscencia en el compuesto de $PbTiOSm^{3+}$.

En la figura 5, las muestras corresponden a los materiales luminiscentes de $PbTiOSm^{3+}$ a diferentes temperaturas. Se observa que en el espectro visible no se ve luminiscencia. En tanto en la figura 6, las muestras expuestas a radiación ultravioleta, exhibieron luminiscencia sobretodo en onda corta.

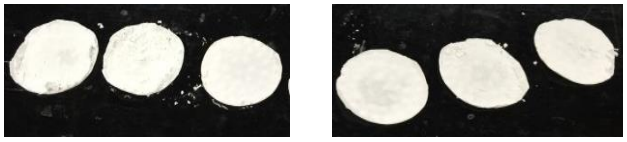
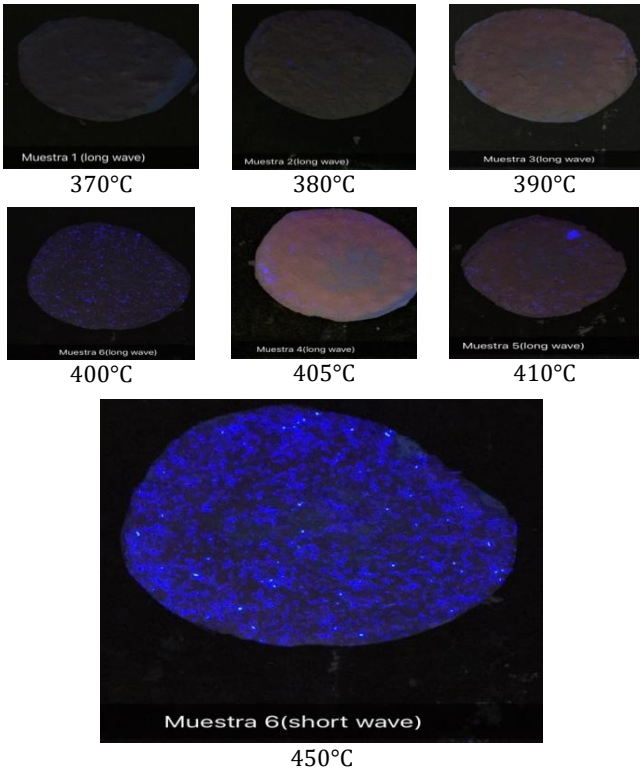


Figura 5. Muestras de $PbTiOSm^{3+}$ en el espectro visible, en el que no es posible observar luminiscencia.



370°C 380°C 390°C

400°C 405°C 410°C

450°C

Figura 6. Muestras de $PbTiOSm^{3+}$ expuestas a radiación Ultravioleta, dando como resultado luminiscencia. La muestra que presentó mayor luminiscencia, fue la que tuvo un tratamiento térmico de 450°C.

Microscopía Electrónica de Barrido

El estudio realizado por MEB, permitió conocer la morfología, el tamaño de grano y la morfología de la muestra, así como la composición de la muestra de $PbTiOSm^{3+}$ que se obtuvo mediante el microanálisis por Espectroscopía de Energía Dispersiva EDS. Se utilizó un Microscopio marca JEOL modelo 5900LV, con sonda EDS marca Oxford modelo 7274 con resolución de 133 eV. La figura 7 y 8 muestran las micrografías obtenidas a 20 kV en aumentos de 10 000X y 19 000X respectivamente. El tamaño de grano fue de 1 μm.

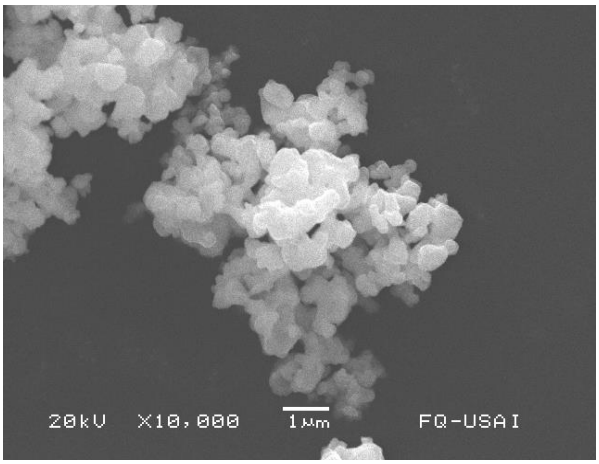


Figura 7. Micrografía de $PbTiO_3Sm^{3+}$ a 10 000 aumentos.

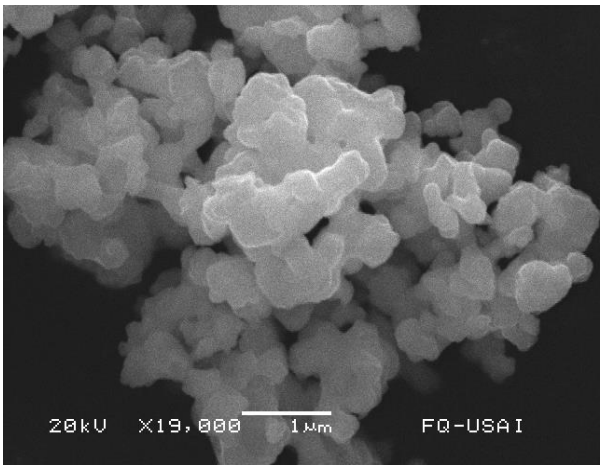


Figura 8. Micrografía de $PbTiO_3Sm^{3+}$ a 19 000 aumentos.

Por medio del análisis EDS fue posible identificar y cuantificar la composición elemental de $PbTiO_3Sm^{3+}$, el cual fue bombardeado con electrones de un SEM y los rayos X producidos fueron medidos con un espectroscopio de rayos X. Cada elemento tiene una

longitud de onda característica y por eso fue posible realizar este estudio. Los porcentajes de para Pb, Sm y Ti fueron 45.69%, 33.11% y 10.59% respectivamente. En la figura 9 se exhibe el patrón de Espectroscopía de Energía Dispersiva para $PbTiO_3Sm^{3+}$.

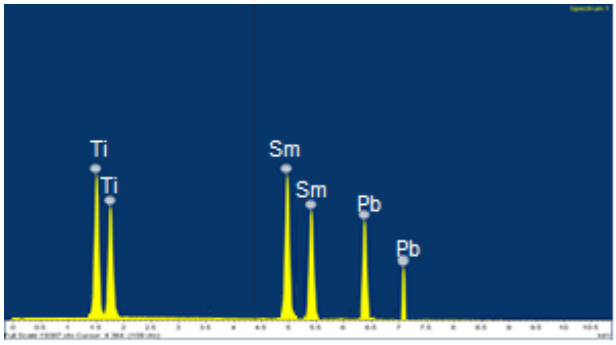


Figura 9. EDS para $PbTiO_3Sm^{3+}$.

Conclusiones

Por DRX se logró determinar que la estructura ordenada corresponde a la fase de tetragonal tipo Perovskita a 450°C, con Grupo espacial *I4/mmm* de $PbTiO_3$, y parámetros de celda: a = 4.074(2), c = 9.0034Å.

De los espectros de fotoluminiscencia de $PbTiSm^{3+}$, la banda ancha correspondio a PbTi de 370°C a 405°C. La banda ancha de PbTi pertenece a la fase desordenada de una mezcla aleatoria de clusters de TiO_5 y clusters TiO_6, los cuales fueron responsables de la fotoluminiscencia.

En tanto de 380°C a 405°C, la fotoluminiscencia correspondió al ión Sm^{3+}. A esta temperatura, se empezó a manifestar un cierto grado de orden estructural, pero a 450°C se observó una estructura completamente cristalina única de bandas estrechas de alta intensidad correspondientes a los iones de Sm^{3+}.

A 410°C, la estructura de PbTi presenta un orden de largo alcance que pertenece sólo a los grupos TiO_6 y no se observa fotoluminiscencia ya que este fenómeno depende de un cierto grado de desorden estructural en el material, así que debajo de esta temperatura PbTi fue completamente desordenado por lo que mostraró fotoluminiscencia.

Mediante el estudio de Difracción de Rayos-X, fue posible seguir la cinética de la reacción comprobando en qué momento se manifestaba el orden-desorden estructural. Fue posible comprobar por Espectroscopía de fotoluminiscencia que los iones Sm^{3+} son distinguibles en la red de PbTi, por lo cual el material obtenido de $PbTiO_3Sm^{3+}$ puede servir como marcador en dosimetría.

La utilidad de la metodología experimental empleada aquí podría proponerse para producir otros materiales luminiscentes novedosos, a partir de matrices poliméricas. Por ejemplo, sería posible variar las concentraciones de otros iones, tales como, Eu^{3+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, entre otros. Así mismo, se podría probar con otras matrices poliméricas, como $CaTiO_3$ y $BaTiO_3$, $PbSnO_3$. Otra ventaja es que los tratamientos térmicos son a temperaturas menores comparables a las que se utilizan por el método convencional por reacciones químicas en estado sólido.

Referencias

Blasse G., Grabmaier B.C. (2004). Luminiscent Materials, 1st ed., Springer-Verlag, Berlin, 1-19.

Bolstad D.B., Diaz A.L. (2002). Synthesis of $PbTiO_3$: Eu Phosphor Materials Chemistry for the Inorganic or Instrumental Methods, *J. Chem. Educ.*, 791101-791104.

Buttera R. A., Waldeck D.H. (2000). Transformations of order and disorder in ferrites, J. *Chem. Educ*., 77, 1201-1203.

Castellanos R.M., Chavez M.M., Reid J.M., Salcedo L.M.C. L. (2003). Application of the Response Surface Photoluminescence Iceland spar with $MnCl_2$, VI International Photoluminescence Conference, Johannesburg, South Africa.

Chandler C. D. (1993). A limit order-disorder structural is required for the phenomenon of photoluminescence occur, M. *J. Chem Rev*., 93, 125-164.

Chavez M.M., Castellanos R.M.A. (2009). Photoluminescence in $PbTiO_3$, Congreso Mexicano de Química.

Eckert T. (200). Polymeric precursor in Perovskites, *Phys. Rev. Lett*, 89125125-125131.

Hufnagel T.C. (2004). Lanthanides act as markers in ferroelectric perovskites systems, *Nature Mater*, 3, 666-667.

Hussain N.S., Aruna V. Buddhudu S. (2000). Order-disorder transformations structural promoted by controlled thermal treatments. *Mat. Res. Bull.* 35, 709-714.

International Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), (1997–

2013). 12 Campus Blvd., Newton Square, P. A. 19073-3273, USA.

Lasher D.P., De Graff B.A., Augustine B.H. (2000). Photoluminescence in calcites doped with $MnBr_2$, *J. Chem. Educ*. 77, 11-119.

Leite E.R., Pontes F.M., Pris E.C., Pascocimas C.A., Lee E.J.H., Varela J.A., Pizani P.S., Mastellaro V. (2000). Mixed ionic electronic conductivity of perovskite-type oxides. *Adv. Mat. Opt. Elect.*, 10, 235-240.

Martín J.D., Goettler S.J.L. (2002), Bands related photoluminescence samarium ion in different materials. *Nature* 2002, 419, 381-383.

Orhan E., Varela J. A., Zenatti A., Grabmaier B.C., Gurgel M.F.C., Pontes F.M., Leite E.R., Longo E., Pizani E.S., Anicete-Santos M., Silva M.S., Orhan E., Góes Marcio S., Zaghete M.A., Pavia-Santos C.O., Pizani P.S., Cilense M., Varela J.A., Longo E. (2007). Contribution of structural order–disorder to the room-temperature photoluminescence of lead zirconate titanate powders, *Journal of Luminiscence.* B, 71, 1851-1857.

Pontes F.M., Longo E., Leite E.R., Lee E.J.H., Varela J.A., Pizani P.S., Campos C.E.M., Lanciotti F. Jr., Mastellaro V., Pinheiro C. D. (2002). Photoluminescence Spectroscopy, found to exist a chemical element in the form of cation present in the crystal lattice, *Mater Chem. Phys*, 77 598-602.

Roger C., Hapden-Smith. (1997). Polymeric matrices in solid state reactions, *Chem. Mater*, 9, 451-459.

Sima V. (2004). Synthesis and photoluminescence of a Layered Manganese chloride, *J. Chrystallochemistry Solid State*, 378, 44-51.

West A.R., Castellanos R.*M.* (2000). Integrated Thermoluminescence Radiometrics in Calcites, Proceedings of the 17th International Geochemical Exploration Symposium, Australia. EGRU Contribution 54, p. 248-250.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Cristaloquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
QM98

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estudio estructural de un derivado metálico del ácido α-hidroxicarboxílico

Belandria Vivas Lusbely María[1*], Mora Rodríguez Asiloé Jasmina, Guillén Guillén Marilia[1], Henao Martínez José Antonio[2], Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio[1]

[1]Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.
[2]Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE), Escuela de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia

*Autor para correspondencia: lusbely@ula.ve

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Ácido α-hidroxicarboxílico, enlace de hidrógeno, química supramolecular

Keywords

α-hidroxycarboxylic acid, hydrogen bonding, supramolecular, supramolecular chemistry

RESUMEN

En este trabajo se estudia la sintesis y caracterización del bencilato de cesio, aben-cs. El compuesto se obtuvo mediante la mezcla en agitación contínua, por 2 horas a temperatura ambiente, de una solución acuosa de ácido bencílico y carbonato de cesio en una relación molar 1:1. El aben-cs se caracterizó por espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier, difracción de rayos-X de cristal único y de muestras policristalinas. El compuesto cristaliza en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial Pbca con parámetros de celda *a*= 7,4232(5) Å, *b*=13,998(1) Å, *c*=25,998(2) Å. En el arreglo cristalino se observan principalmente interacciones intermoleculares del tipo ion dipolo y puente de hidrógeno.

ABSTRACT

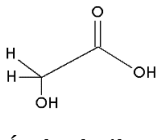
Cesium benzilate Aben-cs was obtained by mixing under continuous stirring for 2 hours at room temperature, an aqueous solution of benzylic acid and cesium carbonate in a molar ratio 1: 1. This new complex was characterized by FT-IR, single crystal and polycrystalline X-ray diffraction. The compound aben-cs crystallizes in the orthorhombic system, space group Pbca, with cell parameters *a* = 7.4232 (5) Å, *b* = 13,998 (1) Å, *c* = 25.998 (2) Å. The crystal packing is governed by hydrogen bonding and ion-dipole interactions.

Introducción

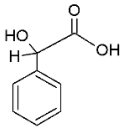
Los ácidos α-hidroxicarboxílicos (AHAs) y sus derivados juegan un papel importante en muchos procesos biológicos debido a las extraordinarias propiedades que poseen, siendo objeto de estudios recientes y demostrando así su relevancia. El término α-hidroxiácido se usó por primera vez en 1971 en la dermatología, cuando los AHAs resultaron ser tópicamente eficaces para la hiperqueratosis grave de la ictosis (enfermedad cutánea de origen genético, que provoca que la piel se vuelva seca y escamosa como la de un pez) (Van y Yu, 1974). Se ha reportado que el ácido quínico, un precursor del ácido siquímico, conocido en su forma iónica como siquimato, es un intermediario bioquímico importante en plantas y microorganismos, además de estar involucrado en la biosíntesis de aminoácidos aromáticos (Bermejo et al., 2013). El ácido glicólico y el ácido láctico son usados para sintetizar biomateriales como el PLGA (D, L-ácido láctico-co-glicólico) que es un polímero usado para la administración de fármacos, alimentos y fabricación de suturas biodegradables y prótesis. (Makadia y Siegel, 2011; Langer, 2000).

Los AHAs son compuestos orgánicos con un grupo hidroxilo α al grupo carboxilato. Se pueden diferenciar dos tipos de ácidos: losmono α-hidroxicarboxílicos que presentan un solo grupo hidroxilo en la cadena alifática, y los poli α-hidroxicaboxílicos que tienen múltiples grupos hidroxilo y carboxilato (Zhang et al., 2009). En el esquema 1 se puede distinguir algunos de estos dos tipos de ácidos.

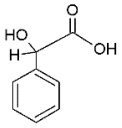
Ácidos mono α-hidroxicarboxílicos



Ácido glicólico

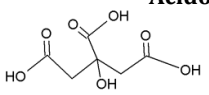


Ácido mandélico

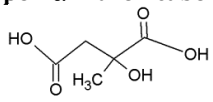


Ácido bencílico

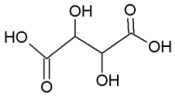
Ácidos poli α-hidroxicaboxílicos



Ácido cítrico



Ácido citramálico



Ácido tartárico

Esquema 1. Algunos ácidos mono α-hidroxicarboxílicos y poli α-hidroxicaboxílicos.

Debido a la presencia simultánea de los grupos funcionales en los ácidos α-hidroxicarboxílicos, estos pueden coordinar con iones metálicos en una gran variedad de disposiciones (Bermejo et al., 2013). Además, los AHAs permiten innumerables posibilidades para la formación de arreglos supramoleculares a través de interacciones intermoleculares del tipo enlace de hidrógeno (Braga y Grepioni, 1999; Hassan, A. and Wang, 1997). De esta manera, el estudio de los AHAs ha ganado interés desde el punto de vista científico, incrementándose notablemente el número de publicaciones en los últimos años.

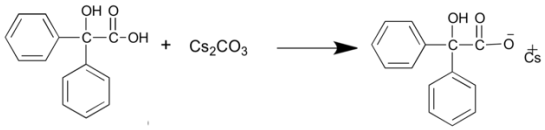
En general, el estudio de los AHAs ha captado mayor atención en el marco del desarrollo de nuevos materiales. Por ejemplo, aplicaciones del ácido cítrico en la industria textilera (Carmo, 2015), estudios de complejos de cobre coordinado al ácido láctico y al ácido trifluoroacético para tratamiento de Leishmaniasis (Da Silva, 2010), y obtención del ácido láctico para ser usado en la agroindustria (Oliveira, 2014).

Algunos derivados de ácidos α-hidroxicarboxílicos (AHAs) han sido estudiados en nuestro Laboratorio; en particular, el bencilato de litio (Mora et al., 2003) y el bencilato de potasio (Rojas et al., 2003). En este contexto, nos proponemos estudiar nuevos derivados metálicos de este tipo de ácidos, y en este trabajo se presenta la síntesis y caracterización estructural del bencilato de cesio.

Metodología

Síntesis del bencilato de cesio y caracterización

El bencilato de cesio se preparó por evaporación lenta de solvente de una solución acuosa que contiene ácido bencílico (Aldrich, 99%) y Cs_2CO_3 (Aldrich, 99%) en una relación molar 1:1 (ver esquema 2). Ambos compuestos se disolvieron por separado y se mezclaron con agitación continua por 2 horas a temperatura ambiente. La solución obtenida se dejó evaporar lentamente por un mes y se obtuvieron cristales incoloros en forma de agujas de aproximadamente 0,5 mm.



Ácido bencílico Carbonato de cesio Bencilato de cesio

Esquema 2. Preparación del bencilato de cesio aben-cs.

Los datos de difracción de rayos-X de cristal único se midieron en un Difractómetro Rigaku Pilatus. La estructura se resolvió utilizando el programa SIR14.v1.0 (Burla et al., 2015) y refinó por mínimos cuadrados con

el programa SHELXL (Sheldrick 2015). Los átomos distintos al hidrógeno se modelaron anisotrópicamente. Los átomos de hidrógeno de los anillos bencénicos se colocaron en posiciones calculadas y los hidrógenos H1, H4A y H4B se buscaron en el mapa de diferencias de Fourier. Los detalles experimentales e información de los parámetros cristalográficos y figuras de mérito se muestran Tabla 1. Los diagramas se realizaron con el programa DIAMOND (Brandenburg, 2004).

Tabla 1 Datos cristalográficos y condiciones experimentales para el estudio por difracción de rayos-X de cristal único del compuesto aben-cs.

Datos cristalográficos	
Fórmula Química	$C_{14}H_{13}CsO_4$
Masa molecular	378,15
Sistema cristalino	Ortorrómbico
Grupo espacial	Pbca (No. 61)
a [Å]	7,4232(5)
b [Å]	13,998(1)
c [Å]	25,998(2)
V [Å^3]	270,4(3)
Z	8
D(calc) [g/cm^3]	1,860
μ[mm^{-1}] MoKα	2,748
F(000)	1472
Tamaño del cristal [mm]	0.40 x 0.400 x 0.20
Toma de datos	
Temperatura (K)	293
Radiación [Å]	MoKα λ=0,71073
Rango θ de colección de datos (º)	3,1-25,5
Nº de reflexiones totales	12364
Nº de reflexiones únicas	2485
Uniq. (R_{int})	0,044
[I > 2.0 σ(I)]	1926
Refinamiento	
Refinamiento	Matriz de mínimos cuadrados en F^2
Número de parámetros	184
$R(F^2)$ [I > 2σ(I)]	0,0339
$wR(F^2)$ [I > 2σ(I)]	0,0952
Bondad de ajuste en F^2	1,07
Max/min Δρ (e Å^{-3})	-0,54/1,23

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 se colectaron en un intervalo de 6-60° en 2θ con pasos de 0.02° y un tiempo de 10 segundos por paso.

El análisis de espectroscopia infrarroja con transformadas de Fourier (FT-IR) se realizó en pastillas de KBr usando un espectrómetro Perkin-Elmer 1600.

Resultados y discusión

Difracción de rayos-X de cristal único

La Figura 1 muestra la unidad asimétrica del compuesto aben-cs, se encuentra formado por una molécula bencilato como anión, un átomo de cesio como catión y una molécula de agua. En el anión las distancias de enlace C1–O2 (1,238(5) Å) y C1–O3 (1,244(4) Å) son similares dentro de cuatro veces su desviación estándar 1σ y por lo tanto se trata de un grupo carboxilato. Siendo similares a los promedios reportados en la base de datos CSD (Cambridge Structural Database, versión 5.36 Mayo 2015) para enlaces tipo C=O y C—O (Ver Figura 2).

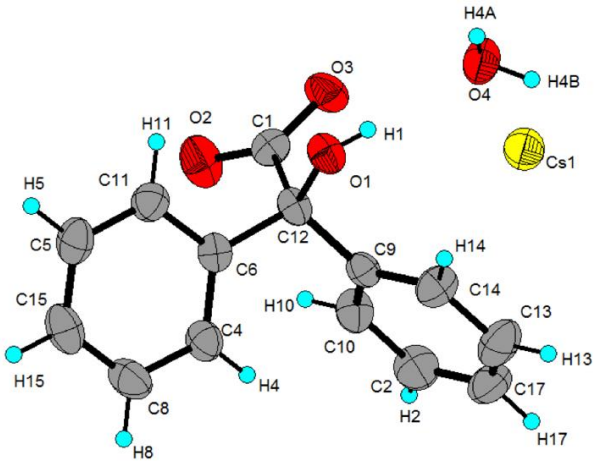
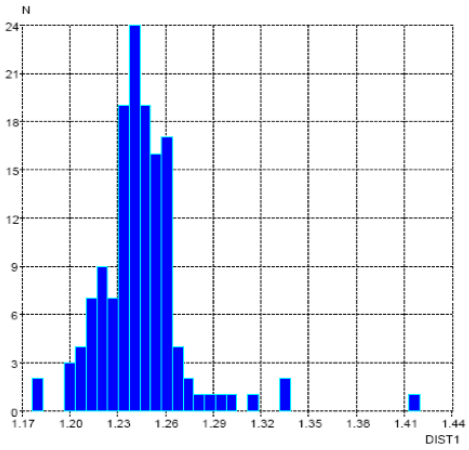


Figura 1. Unidad asimétrica del compuesto aben-cs, mostrando el etiquetado de los átomos con elipsoides a un 50% de probabilidad.

El ion Cs^+ interactúa con siete átomos de O, cinco átomos de O son del ion bencilato, observándose que un bencilato coordina de forma bidentada con O1 y O3 y dos átomos de O provienen de dos moléculas de agua, formando una esfera de coordinación (ver Figura 3).

(a)



(b)

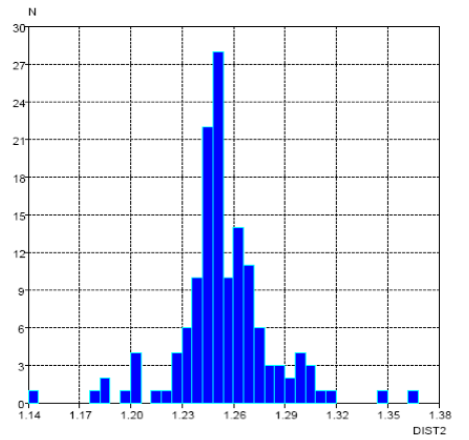


Figura 2. Valores de distancia de enlace promedio reportados en la base de datos CSD para el ion oxalato. (a) Enlace tipo C=O. (b) Enlace tipo C—O.

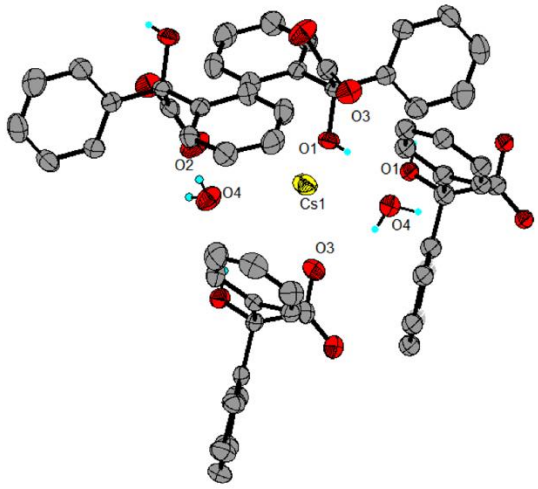


Figura 3. Esfera de coordinación formada entre cinco átomos de O del ión bencilato, dos moléculas de agua y el catión cesio. No se pintan algunos hidrógenos para facilitar la vista, con elipsoides a un 50% de probabilidad.

La estructura cristalina del aben-cs presenta interacciones tipo enlace de hidrógeno, los parámetros geométricos y la simetría de estas interacciones están resumidas en la Tabla 2. Estas interacciones permiten la formación de un empaquetamiento cristalino parcial mostrado en la Figura 4, con una vista a lo largo del eje *a*. En este enrejado cristalino se detalla: la zona hidrofóbica formada por interacciones tipo Van der Waals y la zona hidrofílica formada por interacciones entre la molécula de agua, el grupo carboxilo y el grupo OH^- del ion bencilato, observándose la formación de dos anillos descritos por los grafos $\mathbf{R^4_4(12)}$ y $\mathbf{R^4_4(8)}$ (Etter et al., 1990). La Figura 5 muestra un fragmento de esta zona hidrofílica, donde el ion bencilato posee una interacción intramolecular del tipo O1—H1···O3 descrita por el grafo **S(5)** y se observan interacciones intermoleculares donde la molécula de agua interactúa con tres moléculas de bencilato mediante las interacciones O1—H1···O4, O4—H4A··O3(i) O4—H4B··O2(i).

Tabla 2 Geometría de los enlaces de hidrógeno en el compuesto aben-cs.

D—H···A	D—H (Å)	H—A (Å)	D···A (Å)	D—H···A (º)
O1—H1···O3	0,77(6)	2,51(6)	2,749(4)	100(5)
O1—H1···O4	0,77(6)	2,06(6)	2,785(4)	157(6)
O4—H4A··O3(i)	0,78(5)	2,03(5)	2,750(5)	153(4)
O4—H4B··O2(i)	0,83(5)	1,90(5)	2,700(5)	163(6)

Códigos simetría: (i) 5/2-x,1/2+y,z

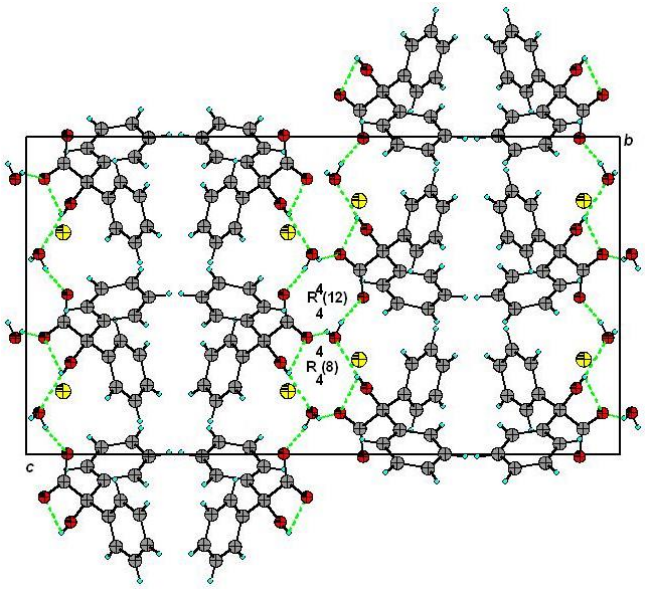


Figura 4. Vista a lo largo del eje *a* del empaquetamiento parcial cristalino, donde se muestran las interacciones tipo enlace de hidrógeno intermoleculares del compuesto aben-cs.

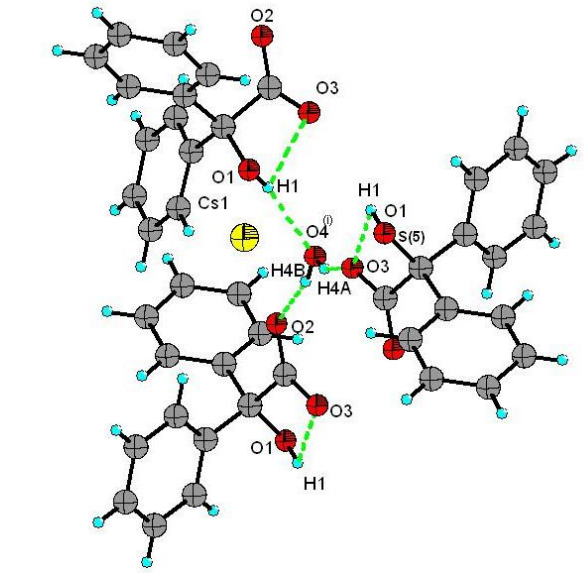


Figura 5. Enlaces de hidrógeno intramolecular e intermolecular en la estructura aben-cs.

Difracción de rayos-X en muestra policristalina

El patrón de difracción de rayos-X confirma la formación de un nuevo compuesto.

Se realizó un ajuste sin modelo estructural mediante el método de Le Bail (Le Bail et al., 2005), en la Figura 6 se muestra el buen ajuste obtenido, lo que indica que el patrón corresponde con la métrica de la celda.

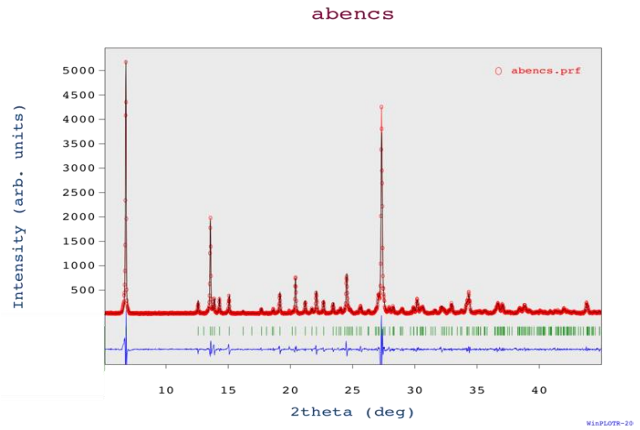


Figura 6. Gráfica del refinamiento por el método Le Bail para el compuesto aben-cs.

Análisis FT-IR

El espectro de FT-IR Figura 7 muestra las siguientes bandas de absorción características en el compuesto aben-cs: [t, (O–H) 3363,22 cm^{-1} y agua de cristalización]; [t, (OCO asimétrico) 1592,8cm^{-1}]; [t,(OCO simétrico) 1385,56cm^{-1}]; [t,(C–O) 1172,04 cm^{-1}]; [t, (C=O) 1614,97 cm^{-1}].

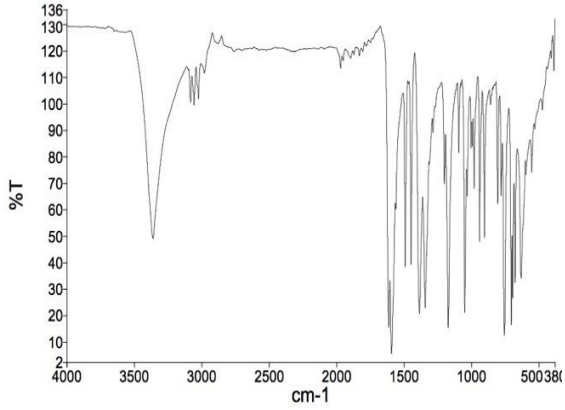


Figura 7. Espectro IR-FT del compuesto aben-cs.

Conclusiones

Se cristalizó y caracterizó el bencilato de cesio a través de la técnica de difracción de rayos-X de cristal único y de muestra policristalinas.

La sal cristaliza en el sistema ortorrómbico, con grupo espacial Pbca y parámetros de celda *a*= 7,4232(5), *b*=13,998(1) y *c*=25,9977(19).

El empaquetamiento cristalino del aben-cs está gobernado por interacciones de enlace de hidrógeno del tipo O–H···O e interacciones iónicas.

El análisis FT-IR muestra las bandas de absorción características para este tipo de compuestos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero del CDCHTA-ULA (Proyecto C-1972-16-08) y FONACIT (LAB-97000821). La toma de datos se realizó en el Laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico Guatiguará (PTG), Universidad Industrial de Santander (UIS), Colombia.

Referencias

Bermejo E., Carballo R., Castiñeiras A. and Lago, A. (2013). Coordination of α-hydroxycarboxylic acids with first-row transition ions. *Coord. Chem. Rev*., 257**:** 2639-2651.

Braga D. and Grepioni F. (1999). Complementary hydrogen bonds and ionic interactions give access to the

engineering of organometallic crystals. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1–8.

Brandenburg K. DIAMOND, version 3.0e; (2004). Crystal Impact GbR: Bonn, Germany.

Burla M.C., Caliandro R., Carrozzini B., Cascarano G.L., Giacovazzo C., Mallamo M., Mazzone A. Polidori G., (2015). Crystal structure determination and refinement via SIR2014. *J. Appl. Cryst.* 48, 306–309.

Carmo R., (2015). Ácido cítrico: um estudo sobre a viabilidade comercial e técnica de sua utilização na indústria de beneficiamento textil. Escola de Artes, Ciências e Humanidades. Universidade de São Paulo.

Cambridge Structural Database. (CSD), Cambridge Crystallographic Data Centre. Version 5.36. May. (2015).

Da Silva R. (2010). Novos complexos de Cu (II) com ligantes fluorados para o tratamento de leishmaniose. Instituto de Química. Universidade de São Paulo.

Etter M., Mac D.J., Bernstein J. (1990). Grapf-Set analisis of hydrogen bond patterns in organic crystals. Acta Cryst., B58:256-262.

Hassan A. and Wang S. (1997). Organobismuth (V) complexes containing bifunctional ligands: hydrogen-bonded extended structures and stereoselectivity. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2009-2017.

Langer R. (2000). Biomaterials in drug delivery and tissue engineering: one laboratory's experience. *Acc. Chem. Res.,* 33**:**94-101.

Le Bail A. (2005). Whole powder pattern decomposition methods and applications: A retrospection. *Powder Diffr.,* 20: 316-326.

Makadia H., Siegel S. (2011). Poly Lactic-*co*-Glycolic Acid (PLGA) as Biodegradable Controlled Drug Delivery Carrier. *Polymers.,* 3:1377-1397.

Mora A., Fitch A. Ramirez B., Delgado G., Brunelli M. and Wright, J. (2003). Structure of lithium benzilate hemihydrate solved by simulated annealing and difference Fourier synthesis from powder data. *Acta Cryst.*, B59:378–383.

Oliveira P. (2014). Produção de L (+)-ácido lático por Lactobacillus casei Ke11 utilizando insumos agroindustriais. 94 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2014. Disponible en: <http://hdl.handle.net/11449/110408>.

Rojas L., Ramírez B., Mora A., Delgado G. and Díaz de Delgado G. (2003). Redetermination of potassium benzilate. *Acta Cryst*., E59:m647–m651.

Sheldrick G.M. (2015). Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Cryst*., C71:3-8.

Van Scott E., Yu R. (1974). Control of keratinization with the alpha hydroxy acids and related compounds. *Arch Dermatol.,*110:586–90.

Zhang R., Xia W., Wang H., and Zhou Z. (2009). Metal-organic frameworks constructed from monomeric, dimeric and trimeric phenanthroline citrate zinc building units. *Inorganic Chemistry Communications.,* 12:583–587.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Caracterización estructural del ácido 2-amino-2-oxoacético

Guillén Guillén Marilia[1]*, Belandria Vivas Lusbely María[1], Mora Rodríguez Asiloé Jasmina[1], Seijas Ruíz Luis Eduardo[2], Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio[1]

[1]Laboratorio de Cristalografía, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela
[2]Laboratorio de Procesos Dinámicos en Química, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela.

*Autor para correspondencia: mariliag730@gmail.com

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Ácido 2-amino-2-oxacético, estructura cristalina con rayos-X, enlaces de hidrógeno

Keywords

2-amino-2-oxo acetic acid, X-ray crystal structure, hydrogen bonding

RESUMEN

Elcompuesto ácido 2-amino-2-oxoacéticofue caracterizado por las técnicas espectroscópicas FT-IR y RMN, análisis térmico DSC-TGA, teoría funcional de densidad(DFT) y difracción de rayos X en muestras policristalinas (XRPD). Este compuesto cristaliza en un sistema monoclínico con grupo espacial Cc (N°9), Z=4 y los parámetros de la celda unidad a = 9.4978(7) Å, b = 5.4339(2) Å, c = 6.8469(3) Å, β = 107.18° (0). La unidad asimétrica exhibe una conformación *trans.* La estructura molecular y empaquetamiento cristalino se estabilizan principalmente por cuatro enlaces de hidrógeno tipo O—H···O y N—H···O.

ABSTRACT

The 2-amino-2-oxo acetic acid compound has been characterized by the spectroscopic techniques FT-IR and NMR, thermal TGA-DSC analysis, density functional study DFT and X-ray powder diffraction XRPD. This compound crystallize in the monoclinic system with space group Cc (N°9), Z=4, and unit cell parameters a = 9.4978(7) Å, b = 5.4339(2) Å, c = 6.8469(3) Å, β = 107.18°(0). The asymmetric unit shows a *trans* conformation. The molecular structure and crystal packing are stabilized mainly by four O—H···O and N—H···O hydrogen bonds type.

Introducción

El ácido 2-amino-2-oxoacético (ácido oxámico) es un ingrediente farmacéuticamente activo (IFA) de gran importancia debido principalmente a que es un inhibidor de la deshidrogenasa láctica (LDH) (Brown et al. 2012), así como un inhibidor para las vías metabólicas de las células tumorales (Xiaobing et al., 2013).Desde el punto de vista estructural, este ácido (H_2NCO-$COOH$) es isoelectrónico e isoestérico del ácido pirúvico (CH_3CO-$COOH$), uno de los compuestos más significativos en el campo de la bioquímica (Papaconstantitinou y Colowick,1961), por ejemplo, inhibe el proceso de glucogénesis (formación de glucosa) de forma similar a la actividad farmacológica que cumplen compuestos como metformina y fenformina utilizada en el tratamiento de diabetes tipo II (Miskimins et al. 2014). Sin embargo, el grupo NH_2 del ácido 2-amino-2-oxoacético le confiere mayor actividad química, dado que al poseer grupos donadores de hidrógeno (N-H) y, a su vez, grupos aceptores de hidrógeno (C=O), es susceptible de formar en el estado sólido arreglos supramoleculares interesantes. Es por ello que este ácido comienza a ser utilizado como bloque de construcción en el diseño de arquitecturas supramoleculares basadas en los enlaces de hidrógeno.

En una búsqueda realizada en la base de datos CSD (Cambridge Structural Database, versión 5.36 Mayo 2015) se encontraron 23 reportes de estructuras relacionadas con el ácido 2-amino-2-oxoacético en cristales multicomponentes y como ligando en compuestos de coordinación (Groom y Allen, 2014), sin embargo, no se encontraron reportes de esta estructura de forma neutra, lo que hace lainvestigación novedosa. En nuestro laboratorio estamos interesados en el "Estudio de estructura cristalina y energética en los enlaces de hidrógeno de aminoácidos y sus derivados". Recientemente, se obtuvieron dos cristales multicomponentes de este compuesto por vía mecanoquímica, estos son: oxamato de nicotinamida ($C_6H_7N_2O^+ \cdot C_2H_2NO_3^-$) y oxamato de 4-dimetilaminopiridina ($C_7H_{11}N_2^+ \cdot C_2H_2NO_3^-$); el primero cristaliza en una celda monoclínica con grupo espacial $P2_1/c$ (Nº14), mientras que el segundo cristaliza en un sistema triclínico con grupo espacial P-1 (Nº2) (Delgado et al., 2015)

En este trabajo se presenta el estudio estructural del ácido 2-amino-2-oxoacético (ácido oxámico) como parte del desarrollo de esta línea de investigación. Para ello se utilizan las técnicas espectroscópicas FT-IR y RMN, así como un análisis térmico TGA-DSC. La estructura cristalina y molecular se determinó por medio de difracción de rayos-X en muestras policristalinas haciendo también uso de cálculos mecano-cuánticos.

Metodología

A partir de ácido 2-amino-2-oxoacético comercial (Aldrich Co. O3750, 98%)se tomaron 50mg y se pulverizaron para realizar la caracterización de este compuesto (punto de fusión: 205-206°C).

Caracterización por métodos espectroscópicos y térmicos del ácido 2-amino-2-oxoacético

Espectroscopia Infrarrojo con Transformadas de Fourier (FT-IR)

El espectro de FT-IR del compuesto en estudio se tomó en un espectrómetro Perkin Elmer 1600 empleando unapastilla de KBr, en la región de 400 a 4000 cm^{-1}.

Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Los espectros RMN-^{1}H y RMN-^{13}C del compuesto se registraron en un espectrómetro Bruker Avance modelo 400 disuelto en DMSO-d_6, obteniendo las siguientes señales de desdoblamiento:

RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d6) δ=11.01 (s, OH), δ=7.68 (s, NH_2).

RMN^{13}C (100.6 MHz, DMSO-d6) δ=162.0 (C=O amida), δ=159.8 (C=O carboxilo).

Análisis térmico (TGA-DSC)

Se determinó el punto de fusión en un fusiómetro Electrothermal, modelo 9100. El análisis térmico del ácido 2-amino-2-oxoacético se realizó en un equipo Perkin-Elmer TGA 7 con una consola DSC acoplada. La muestra se calentó desde 25°C hasta 600°C a una velocidad de 10°C/min bajo un flujo de nitrógeno de100 mL/min.

Caracterización por métodos difractométricos del ácido 2-amino-2-oxoacético

El patrón de difracción de rayos X en polvopara el ácido oxámico se obtuvo a temperatura ambiente en un difractómetro Siemens D5005 utilizando radiación monocromática de CuKα (λ=1,54056 Å). La toma de datos se realizó en un rango de 15-65° en 2θ, con un tamaño de paso de 0,02° y tiempo de conteo de 10 segundos/paso.

Resultados y discusión

Espectroscopia Infrarrojo con Transformadas deFourier (FT-IR)

El espectro FT-IR mostrado en la Figura 1 muestra las bandas de vibración características de la molécula del ácido 2-amino-2-oxoacético. A 3352 y 3244 cm^{-1} son típicos de la tensión asimétrica del grupo N—H. Las bandas a 1732 y 1682 cm^{-1} pueden ser asignados a los grupos carbonilo (C=O) del ácido y de la amida, respectivamente. Por otra parte, la banda a 1238 cm^{-1}corresponde a la tensiónsimétrica de grupo CO, indicando que el ácido oxámico cristaliza en forma neutra (Silverstein y Webster, 1998).

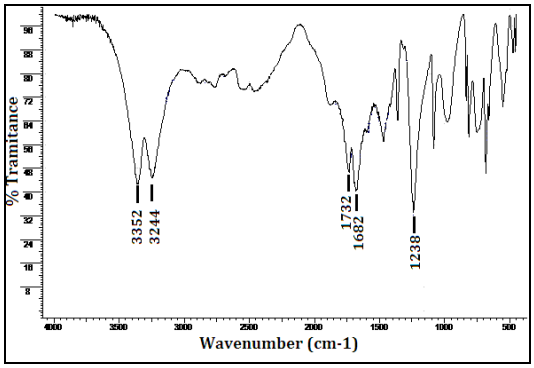


Figura 1. Espectro FT-IR medido del ácido 2-amino-2-oxoacético.

Análisis térmico (TGA-DSC)

En la figura 2 se observa el termograma obtenido, en el cual se aprecia un pico endotérmico agudo a 206 °C correspondiente ala fusión del compuesto, lo cual fue confirmado por análisis de punto de fusión (205-206°C). Por otro lado, la muestra descompone en una sola etapa a 290°C.

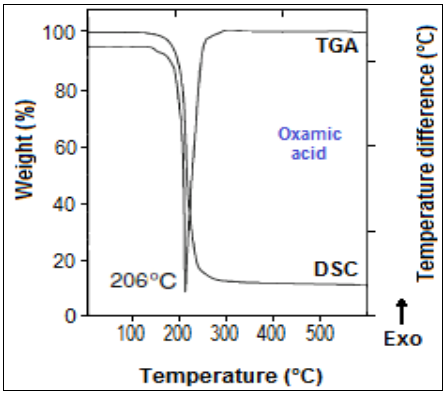


Figura 2. Diagrama del análisis térmico, TGA y DSC, del ácido 2-amino-2-oxoacético.

Teoría funcional de densidad (DFT)

Con el propósito de obtener un modelo estructural inicial adecuado se realizó una optimización de la geometría del ácido empleando el método mecano-cuántico semi-empírico PM7 (Stewart, J.J.P. (2013). Los confórmeros utilizados se muestran en la figura 3 y el empaquetamiento de las moléculas calculadas se muestran en la figura 4.

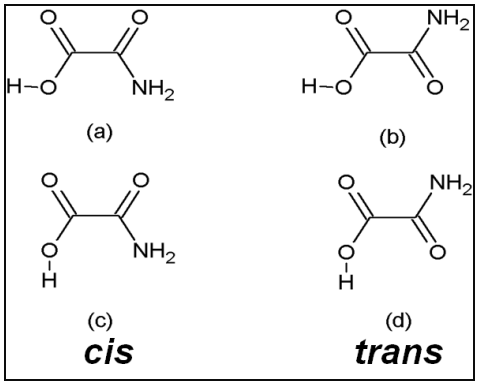


Figura 3. Confórmeros utilizados para la optimización geométrica del ácido oxámico con MP7.

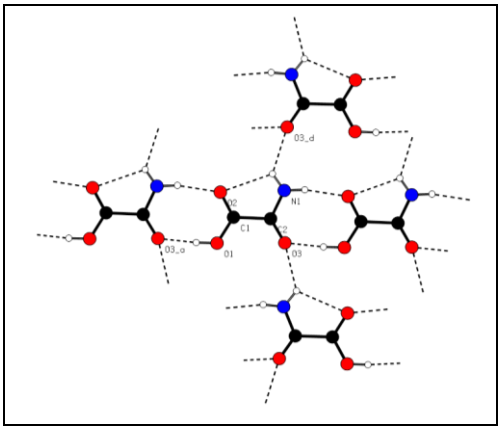


Figura 4. Empaquetamiento de las moléculas calculadas.

Difracción de rayos-X en muestras policristalinas (DRXP)

A partir del patrón de polvo, se indexaron las 20 primeras reflexiones medidas usando el programa Dicvlo04, el cual dio una solución única en una celda monoclínica tipo *C* con los siguientes parámetros: a = 6.99 Å, b = 9.85 Å, c = 13.69 Å, β = 103.7°.

La resolución de la estructura se realizó con una subrutina de métodos directos con el programa EXPO 2014 (Altomare et al., 2013) utilizando la molécula optimizada por el método MP7.

Este modelo se refino por el método Rietveld (Rietveld, 1969) utilizando el programa Fullprof (Rodríguez-Carvajal, 1993) y en la figura 5 se muestra el buen ajuste obtenido.

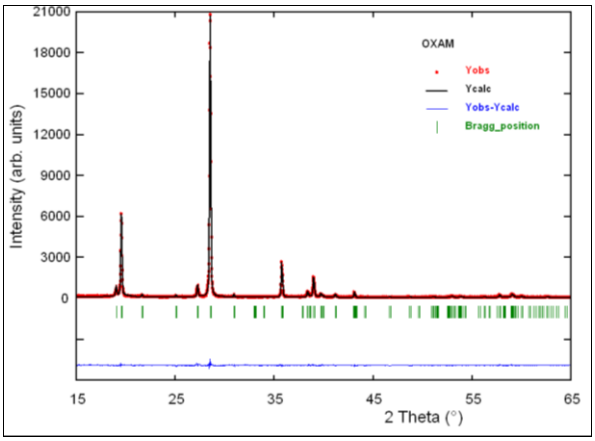


Figura 5. Gráfica del refinamiento Rietveld del ácido 2-amino-2-oxoacético.

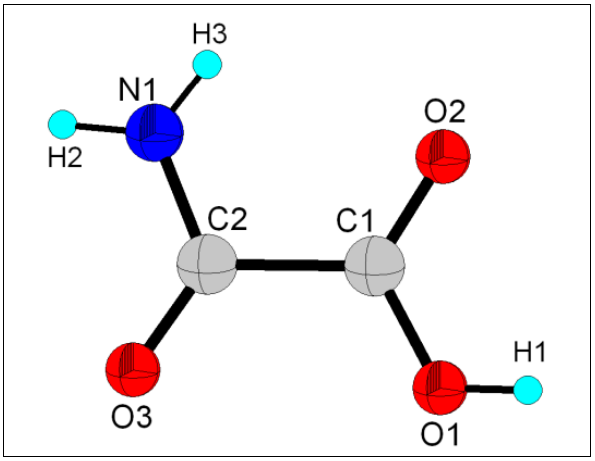


Figura 6. Estructura molecular de ácido 2-amino-2-oxoacético, que muestra el esquema de numeración atómica. Las elipsoides de desplazamiento se obtienen al nivel de probabilidad del 50%., para los átomos de H se muestran como esferas de radio arbitrario.

En la tabla 1 se muestran todas las interacciones intermoleculares de enlaces de hidrógeno, estas son del tipo N—H•••O y O—H•••O y se extienden en el plano *cb* formando sintones del tipo cabeza-cola, tal como se observa en la figura 5. Las estructuras cíclicas se describen por los grafos $R_2^2(8)$ y $R_4^3(14)$ (Etter, M. C. 1990). La estructura se corresponde con la conformación *trans*.

Tabla 1. Interacciones intermoleculares del tipo de enlace de hidrógeno presentes en el empaquetamiento cristalino del ácido 2-amino-2-oxoacético.

X—H•••Y	X—H(Å)	H•••Y(Å)	X•••Y(Å)	X—H•••Y(°)	ρ_{BCP} (a.u.)
O1—H1•••O3$^{(i)}$	0.891(4)	1.657(5)	2.546(2)	174.4(4)	0.0475
N1—H2•••O2$^{(ii)}$	0.876(5)	1.863(5)	2.725(2)	167.4(7)	0.0302
N1—H3•••O3$^{(iii)}$	0.872(6)	2.112(7)	2.732(2)	127.5(4)	0.0174
N1—H3•••O2	0.872(6)	2.359(5)	2.725(2)	105.5(5)	-------

Códigos de simetría: (i) *x*, 1+*y*, *z* ; (ii) *x*, -1+*y*, *z*; (iii) 1/2+*x*, 3/2-*y*, 1/2+*z*

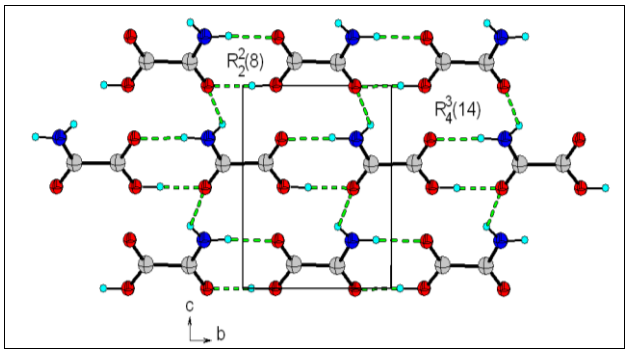


Figura 7. Empaquetamiento cristalino en el plano *cb*.

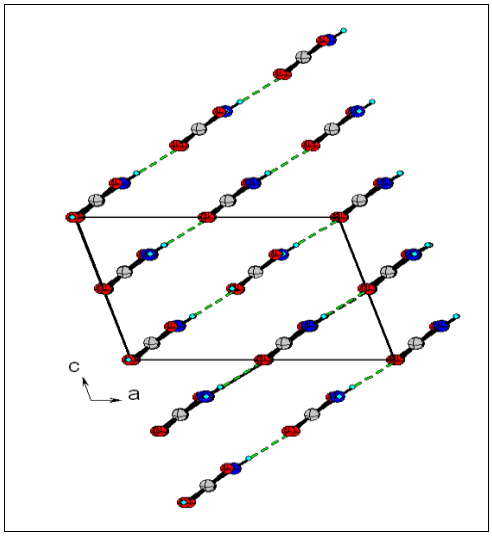


Figura 8. Empaquetamiento cristalinodel ácido 2-amino-2-oxoacético en el plano *ca* muestra las cadenas paralelas a lo largo de la diagonal.

Conclusiones

La caracterización espectroscópica por FT-IR y RMN permitió elucidar estructuralmente el ácido 2-amino-2-oxoacético. Por otro lado, el análisis térmico confirmó la descomposición en una etapa del compuesto.

El análisis por difracción de rayos-X en polvo (DRXP) indica que el compuesto de estudio cristaliza en una celda monoclínica con grupo espacial Cc (N°9).

El estudio por métodos semiempíricos (MP7) de la geometría de la unidad molecular de ácido 2-amino-2-oxoacético coincide con la solución de la estructura por DRXP, indicando la conformación *trans* del ácido. El empaquetamiento cristalino está gobernado por interacciones intermoleculares deenlaces de hidrógeno del tipo O—H···O y N—H···O.

Agradecimientos

Se agradece el financiamiento del CDCHTA-ULA (C-1921-15-08-AA) y el FONACIT (LAB-97000821).

Referencias

Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. (2013). EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Cryst.,* 46**:** 1231-1235.

Boultif A., Löuer D. (2004). Powder pattern indexing with thedichotomy method.*J. Appl. Cryst.***,** 37: 724-731.

Brown J.E., Cook R.J., Lipton A., Coleman R.E. (2012). Serum lactate dehydrogenase is prognostic for survival in patients with bone metastases from breast cancer: a retrospective analysis in bisphosphonate-treated patients. *Clin.Cancer. Res.,* 18: 6348-6355.

Cambridge Structural Database. (2015). Cambridge Cystasllographic Data Centre. Version 5.36.

Delgado G.E., Varela K.N., Mora A.J., Bruno J., Atencion R. (2015). Synthesis, thermal studies, spectroscopy characterization and crystal structure of nicotinamidiumoxamate. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*. 609(1): 218-227.

Etter M.C. (1990). Encoding and decoding hydrogen-bond patterns oforganic-compounds. *Acc. Chem. Res*., 23:120-126.

Groom C.R., Allen F.H. (2014). The Cambridge structural database inretrospect and prospect. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53: 662-671.

Le Bail A. (2005). Whole powder pattern decomposition methods andapplications: A retrospection. *Powder Diffr.,*20: 316-326.

Miskimins W.K., Ahn H.J., Kim J.Y., Ryu S., Jung Y.S., Choi J.Y. (2014). Synergistic Anti-Cancer Effect of Phenformin and Oxamate.*Plos. One.*, 9: e85576.

Papaconstantitinou J., Colowick S. P. (1961). The Role of Glycolysis in the Growth of TumorCells. Effects of oxamic acid on the metabolism of ehrlich ascites tumor cells in vitro. *J. Biol. Chem., JBC.* 236(2):278-284.

Rietveld H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures.*J. Appl. Cryst*. 2: 65-71.

Rodriguez-Carvajal J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B*. 192: 55-69.

Silverstein R., Webster F. (1998). Spectrometric Identification of Organic Compounds.6ta Edición.Ed. John Wiley & Sons, INC.New Cork, USA, p. 230-234.

Smith G.S., Snyder R. (1979). F_N: A criterion for ratingpowderdiffraction patterns and evaluating the reliability of powderpatternindexing. *J. Appl. Cryst.,* 12, 60-65.

Stewart J.J.P. (2013). Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. *J Mol Model*. 19: 1–32.

Wolff P.M (1968). A simplified criterion for the reliability of apowder pattern indexing.*J. Appl. Cryst.,*1:108-113.

Xiaobing L., Wenhua L., Yumin H., Shijun W., Chaonan, Q., Peng H. (2013). Effective Inhibition of nasopharyngeal carcinoma *in vitro* an *in vivo* by targeting glycolysis with oxamate.*Int. J. Oncol.,* 43: 1710-1718.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Electroquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
QM110

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Preparación y caracterización del complejo polianilina-fluconazol, como pigmento en un recubrimiento anticorrosivo

Bustos Terrones Victoria[1], Serratos Álvarez Iris Natzielly[2], Córdoba Herrera Gilberto[2], Vicente Escobar Jonathan Osiris[2], Uruchurtu Chavarín Jorge*[1], Menchaca Campos Carmina[1]

[1]Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Av. Universidad 1009, Col. Chamilpa, Cuernavaca, C.P. 60010, Morelos, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. de química. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, Ciudad de México, C.P. 09340, México.

*Autor para correspondencia: juch25@uaem.mx

Recibido:

21/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Emeraldina base, fluconazol, acoplamiento

Keywords

Emeraldine base, fluconazole, docking

RESUMEN

Se preparó una película protectora del proceso de corrosión del acero al carbono en medio neutro, utilizando la polianilina en su forma emeraldina base (PANIB) como matriz para dispersar un inhibidor (fluconazol). Para comprender el reconocimiento molecular en la formación de este complejo, se modeló computacionalmente la interacción de la emeraldina base con el fluconazol a partir de estudios de acoplamiento (docking). Después de la caracterización de los materiales mediante el modelo mencionado y técnicas como FTIR y DRX, se realizaron pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para evaluar la conducta protectora del complejo polianilina base-fluconazol (PANIB-F). Los resultados del modelo indicaron una débil interacción entre PANIB y el fluconazol, sin embargo, para efectos de protección del metal esto parece ser favorable.

ABSTRACT

A protective film for mild Steel in neutral solution was prepared using polyaniline in its emeraldina base form (PANIB) as a matrix, in which, expired fluconazole as inhibitor was dispersed. In order to investigate the molecular recognition underlying this phenomenon (the formation of the complex), we developed a computational model for the interaction of the emeraldine base with fluconazole by docking analysis. The materials characterization was performed using FTIR and XRD techniques, and the anticorrosion behavior of the PANIB-F complex was studied at room temperature using electrochemical impedance spectroscopy. The docking model results indicated a weak interaction between PANI-B and fluconazole; however, for the metal protection purposes those results were favorable.

Introducción

Durante varias décadas, polímeros intrínsecamente conductores como el polipirrol, politiofeno, poliacetileno y la polianilina entre otros, han atraído el interés de varios grupos de investigadores, debido principalmente a sus propiedades especiales y a sus numerosas aplicaciones en diferentes áreas incluyendo la eléctrica, electrónica, electromagnética, electromecánica, electroquímica, electroluminiscencia, fabricación de sensores y membranas (Bhadra et al., 2009) y como pigmentos anticorrosivos (Montemor, 2014). Este tipo de polímeros son conocidos también como polímeros conjugados debido a su estructura química de conjugación π, enlaces simples y dobles alternados que se influencian mutuamente creando una deslocalización electrónica. Esta característica hace posible su alto nivel de conductividad. De los polímeros intrínsecamente conductores, la polianilina (PANI) es sin lugar a duda, la de mayor interés, por su estabilidad química, la facilidad y bajos costos de su síntesis y la alta conductividad, la cual se logra por un proceso químico o electroquímico de óxido-reducción utilizando especies dopantes. Esta última característica ha permitido que la polianilina pueda ser utilizada en la preparación de recubrimientos anticorrosivos para el acero al carbono y otros sustratos metálicos.

Para entender las estructuras de estos polímeros, imaginemos un segmento de 4 unidades monoméricas. Esta estructura tetramérica puede presentar 3 diferentes estados de oxidación, las cuales, de acuerdo con Green y Woodhead, (1910) son: la leucoemeraldina (forma totalmente reducida) estructurada por fragmentos tipo arilamina; la emeraldina (parcialmente oxidada) formada por fragmentos alternados de arilamina y quinonamina. Esta última estructura puede encontrarse protonada (emeraldina sal) o desprotonada (emeraldina base).

Algunos autores como Deberry, (1985) y Wessling y Posdorfer, (1999) han estudiado la conducta anticorrosiva de la PANI sobre el acero al carbono atribuyéndola a un mecanismo de pasivación debido a la formación de una película de $Fe_3O_4/\gamma\text{-}Fe_2O_3$ entre la cubierta de PANI y la superficie del metal. Otros investigadores (Kilmartin et al., 2002; Cook et al., 2004a; Zaarei et al., 2012) sugieren que la conducta protectora de la PANI se debe a los aniones dopantes, los cuales funcionan como inhibidores del proceso de corrosión, i.e. estos aniones se liberan de la película y mediante una reacción redox con los cationes metálicos forman el complejo hierro-anión dopante, suprimiendo el proceso de corrosión (Gasparac et al., 2000; De Souza et al., 2001; Cook et al. 2004b; Zhonga et al., 2006).

Armelin et al., (2007) y Zaarei et al., (2012), atribuyen los efectos positivos de la forma base de la PANI a: la propiedad adhesiva de la misma sobre la superficie del metal, i.e. funciona como una barrera que restringe el paso de las especies agresivas a través de la cubierta; a su capacidad de óxido-reducción; y a su habilidad para almacenar cargas, concordando con Armelin et al., (2009), quien ha comparado la actividad de ambas formas de PANI reportando mayor protección para el caso de películas en las que se ha adicionado PANIB (figura 1A).

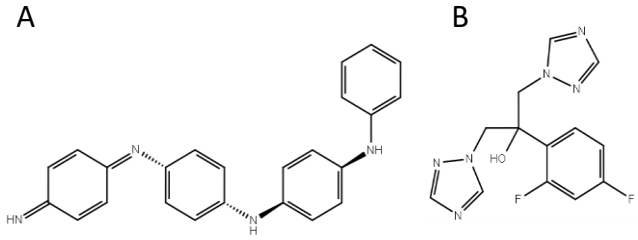


Figura 1. **A**. Estructura química de la emeraldina base. **B.** Estructura del fluconazol. Cada estructura fue construida con el programa Acd/chemsketchfreeware (Hunter, 1997).

En este trabajo se consideró el efecto protector de la PANIB, y se utilizó como matriz dispersando en ella un inhibidor de la corrosión, formando el complejo PANIB-inhibidor, con el propósito de obtener un sistema con características de cicatrización, i.e., cuando el metal protegido se encuentra en riesgo de ataque corrosivo, el inhibidor atrapado en la red polimérica se libera proporcionando protección al sustrato metálico.

Bustos et al., (2015) probaron la conducta protectora del Fluconazol (F, figura 1B) sobre el proceso de corrosión del acero al carbono, en una solución electrolítica de cloruro de sodio y sulfato de amonio en la que se registró un pH de 6.4. Por lo que el objetivo en este trabajo, es evaluar la efectividad de un recubrimiento que se ha preparado con el complejo PANIB-F como aditivo. Sin embargo, es de esperarse que la disponibilidad de la molécula de F en la película protectora dependa de las interacciones entre éste y la matriz, entendiéndose que una interacción débil favorece el desprendimiento de la molécula del inhibidor. Por ello, parte esencial del presente trabajo fue el modelar computacionalmente la interacción de la polianilina, en sus formas emeraldina sal (PANIS, cuyos resultados no se presentan en este trabajo) y emeraldina base (PANIB) con la molécula de fluconazol, a partir de estudios de acoplamiento (docking). Con esta

simulación se determinaron las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas en la energía de unión y los resultados obtenidos fueron determinantes en la preparación del complejo PANIB-F (atracciones no electrostáticas que participan débilmente en la interacción de las moléculas). Con esta formulación, se propone que el efecto barrero de la polianilina base y la capacidad de inhibición del fluconazol, darán mejor protección al sustrato metálico, actuando como un sistema de cicatrización.

Metodología

Materiales

Las probetas de acero al carbono utilizadas se pulieron con papel abrasivo de diferentes tamaños de grano hasta llegar a 1200. El cloruro de sodio [NaCl] sulfato de amonio [$(NH_4)_2SO_4$], anilina $C_6H_5NH_2$ y persulfato de amonio [$(NH_4)_2S_2O_8$] se obtuvieron de Sigma-Aldrich, con los números de lote SLBJ2691V, NKBP2553V, SHBC4016V Y SLBK1506V respectivamente. El ácido clorhídrico HCl (36.5-38%) se obtuvo de Meyer con No. Lote C0914593.

Síntesis de polianilina

La PANI se sintetizó mediante polimerización química oxidativa de la anilina en presencia de ácido clorhídrico. Para ello 2.5 mL de anilina se disolvieron en 30 mL de HCl 2M. Una vez disuelta la anilina se adicionaron lentamente y bajo agitación, 100 mL de una solución 0.2M de persulfato de amonio (como iniciador y oxidante). La mezcla de reacción permaneció en agitación y a una temperatura menor de 4 ^oC por espacio de 8 h aproximadamente. Por filtración se obtuvo un precipitado de PANIS, la cual se lavó con abundante agua destilada y finalmente con metanol y se secó a 60 ^oC durante 48 h. La desprotonación fue realizada con 500 mL de hidróxido de amonio 0.1M a temperatura ambiente durante 8h. Después de filtrar, lavar y secar, se obtuvo un precipitado azul obscuro de PANIB (Piromruen et al., 2014).

Obtención del inhibidor y preparación del complejo PANIB-F

El fluconazol, un antifúngico del tipo triazol que se utiliza en el tratamiento de criptococosis, histoplasmosis (Kunze et al., 1996) y la profilaxis de las infecciones donde otros antifúngicos han fracasado o no son tolerados por el paciente, incluyendo candidiasis, onicomicosis y meningitis por criptococos (Rossi, 2006), fue extraído de un medicamento caduco (afungil del laboratorio Senosiain) usando metanol como solvente y evaporándolo posteriormente para obtener un polvo blanco. La preparación del complejo PANIB-F se obtuvo mediante impregnación húmeda de una solución metanólica del fluconazol sobre los polvos de PANI-B en una proporción 1:2.

Caracterización

Los espectros FTIR se obtuvieron en un espectrofotómetro Bruker ALPHA, en el rango medio del infrarojo (4000-400 cm^{-1}), con 4 cm^{-1} de resolución y un promedio de 24 scans. Los estudios de DRX se llevaron a cabo en un equipo D2-PHASER Bruker, usando radiación Cu-Kα (λ=0.15406 nm), operando a 40 kV y 30mA.

Para la simulación, las estructuras de la PANIB y el F fueron construidas y optimizadas con el programa Gaussian 09 (Frish et al., 2013), utilizando un funcional híbrido B3LYP a nivel 6-31G(d). Para los estudios de docking se utilizó el programa Autodock Vina (Trott y Olson, 2010). Posteriormente se realizó una depuración para seleccionar a los mejores modelos bajo un criterio energético de interacción. A estos modelos se les realizaron determinaciones de tipo electrostático, considerando las condiciones experimentales de las pruebas electroquímicas.

Cálculos de la energía libre de unión emeraldina-inhibidor (complejo PANIB-F): contribución electrostática y no electrostática

Para evaluar la energía libre de unión para la PANIB-F, se determinaron separadamente las contribuciones de tipo electrostático y no electrostático. Estas contribuciones participan en la formación del complejo PANIB–F, y se calcularon como se muestra a continuación:

$$\Delta G_u = \Delta G_{u,elec} + \Delta G_{u,noelec} \qquad \text{Ec. (1)}$$

y a su vez

$$\Delta G_{u,elec} = \Delta G_{u,sol} + \Delta G_{u,coul} \qquad \text{Ec. (2)}$$

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, $\Delta G_{u,noelec}$. 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 solvatar al sistema y la energía coulómbica, $\Delta G_{u,coul}$ (la energía de interacción entre las cargas de la PANIB y las cargas de F).

Para la contribución electrostática se utilizó el programa Adaptative Poisson-Bolztmann Solver (APBS) a través de resolver la ecuación no lineal de Poisson-Bolztmann a pH 6.4 (Baker et al., 2001). La contribución al ΔG_u por parte de las interacciones no electrostáticas (ΔG_{u_noelec}) se evaluó 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: $\Delta G_{u_noelec} = \gamma \Delta ASA_{interfase}$ (Friedman y Honig, 1995). Se empleó el programa Visual Molecular Dynamics (VMD) (Humphrey et al., 1996) para calcular el área de la interfase que queda oculta del solvente en el complejo, a partir de los archivos del complejo y de las moléculas aisladas:

$$\Delta G_{u_noelec} = \gamma \, (ASA_{PANIB\text{-}F} - ASA_{PANIB} - ASA_F) \qquad \text{Ec. (3)}$$

Integrando las contribuciones electrostáticas y no electrostáticas se determinó el ΔG_u con la Ec (1).

Pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un equipo Gambry interfase 1000E, utilizando una celda clásica de 3 elementos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl; un electrodo de grafito como electrodo auxiliar y la probeta de acero al carbono como electrodo de trabajo, con un área expuesta de 0.785 cm^2; la técnica de evaluación fue la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS). Las mediciones se realizaron en un rango de frecuencias de 10 kHz a 0.01 Hz con una amplitud de 15 mV. El medio agresivo se preparó con 0.4% de sulfato de amonio y 2.65% de cloruro de sodio, obteniendo un pH final de 6.4.

La conducta protectora del complejo PANIB-F se evaluó preparando un recubrimiento con 3% en peso. Para ello se dispersó la cantidad necesaria del complejo PANIB-F, en una resina cuyo componente principal es la nitrocelulosa (barniz de uñas). La aplicación (dos capas) de la película se realizó con un pincel de cerdas finas, logrando un espesor de 112 (±3) µm. Para efectos comparativos se realizó la misma prueba a una probeta desnuda y otra cubierta con una película sin el aditivo (complejo PANIB-F), en la que se registró un espesor de película de 110 (±4) µm. Las probetas estuvieron inmersas en el electrolito durante todo el tiempo que duró la experimentación (192 h).

Resultados y discusión

Caracterización

En la figura 2 se muestra el espectro IR de la emeraldina base. Las bandas que se observan a 3270 y 3054 cm^{-1} han sido asignadas a las vibraciones en modo stretching de los enlaces N-H y C-H del anillo aromático respectivamente (Gemeay et al., 2005). En 1500 y 1590 cm^{-1}se observan dos bandas de absorción que se atribuyen a las vibraciones stretching de los dobles enlaces C=N y C=C del anillo aromático de las formas quinoide y benzoquinoide respectivamente (Ayad et al., 2013). Alrededor de 1305 cm^{-1} se encuentra una banda de absorción asignada a las vibraciones stretching de los enlaces C-N-H, y a 1145 cm^{-1} se observa la banda asignada a la deformación fuera del plano de los enlaces C-H en los grupos aromáticos sustituidos (Siva et al., 2014). Las bandas de absorción que aparecen a 827 y 693 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones bending fuera del plano, de los enlaces C-H, 1-4 del anillo bencénico disustituido (Ayad et al., 2013).

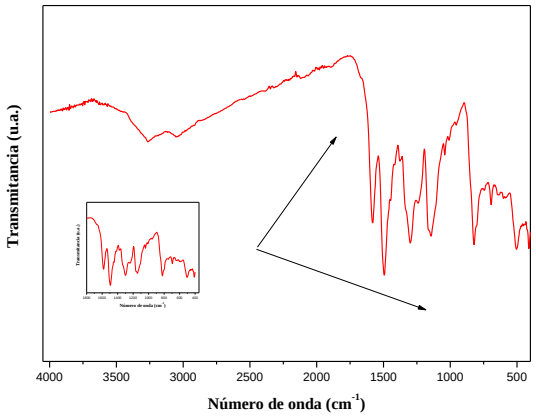


Figura 2. Espectros IR de PANI-B.

La figura 3, muestra el espectro IR de los grupos funcionales presentes en la molécula de fluconazol (Jafarzadeh et al., 2015). La banda de absorción a 3108 cm^{-1} se asocia a las vibraciones stretching de los enlaces C-H en los anillos triazol. En 3062 y 3019 cm^{-1} observamos la banda asignada a la absorción del enlace C-H del grupo 2,4 difluorobenceno, y las asociadas al doble enlace C=C de este mismo grupo aparecen a 1620 y 1592 cm^{-1}. Las absorciones registradas en 1370 y 1249 cm^{-1} corresponden al doble enlace C=N de los anillos triazol. Podemos también ubicar las bandas de absorción para las vibraciones stretching de los enlaces C-F y C-OH a 1276 y 1019 cm^{-1} respectivamente (Dugarte et al., 2014).

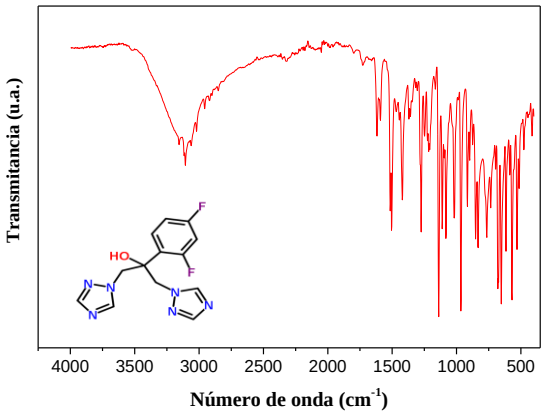


Figura 3. Espectro IR del fluconazol.

El difractograma de la figura 4, muestra una línea ancha en 10˚ de 2Θ atribuida a la forma base de la emeraldina, también se observan líneas de difracción en 2Θ= 15˚, 20˚ y 25˚, las cuales se relacionan con el arreglo paralelo y perpendicular de las cadenas de polianilina, aunque la anchura de las señales muestra una estructura amorfa predominante (Poget et al., 1991; Ayad et al., 2013).

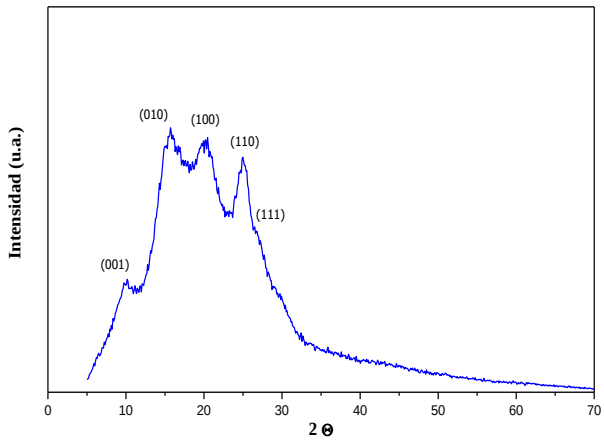


Figura 4. Difracción de rayos X de PANI-B.

Las delgadas líneas de difracción del espectro mostrado en la figura 5, evidencian la cristalinidad de las partículas de fluconazol. El difractograma muestra las principales líneas de difracción entre 10˚ y 30˚ de 2Θ, lo cual es consistente con lo reportado por Dugarte et al., (2014).

La figura 6 nos muestra que durante la preparación del complejo PANIB-F no se altera la morfología del polímero, ya que se observa que predomina la difracción de la PANI-B sobre la del fluconazol.

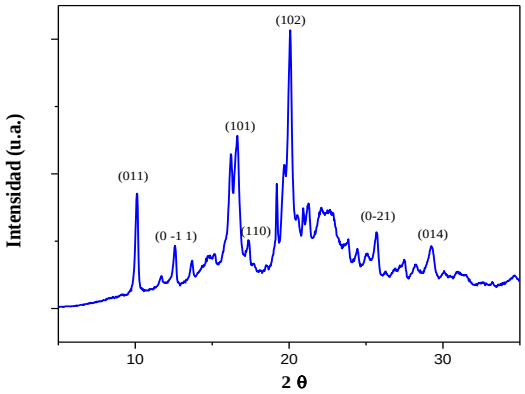


Figura 5. Difracción de rayos X del fluconazol.

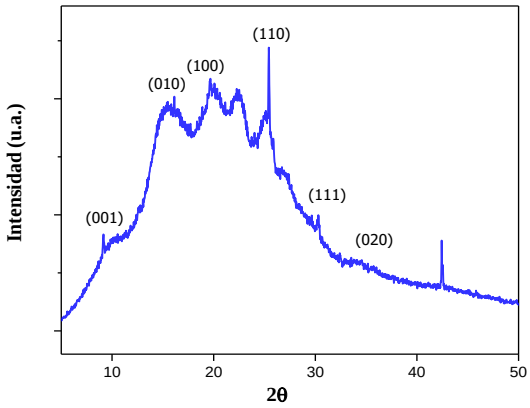


Figura 6. Difracción de rayos X del complejo PANIB-F.

Estudios de docking: Interacción entre emeraldina base y fluconazol (PANIB/F)

En la figura 7 se muestra el mejor modelo obtenido por docking de la emeraldina base y el fluconazol. Los valores de las contribuciones al ΔG_u principalmente de los dos mejores modelos, son mostrados en la tabla 1.

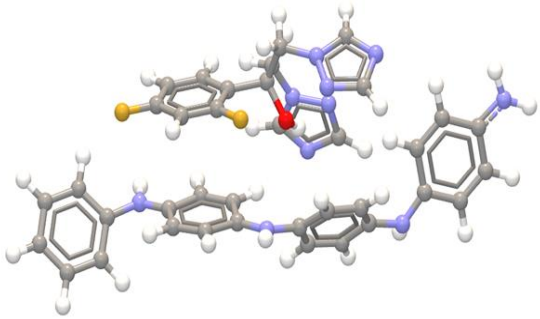


Figura 7. Estudio de docking de la interacción emeraldina base y fluconazol obtenido por Autodock Vina (Trott y Olson, 2010).

Tabla 1. Energías de unión (ΔG_{calc}) para el sistema emeraldina base-fluconazol determinadas por APBS (Baker et al., 2001) y VMD (Humphrey et al., 1996).

Sistema	ΔG_{solv} (kJ/mol)	ΔG_{coul} (kJ/mol)	ΔG_{noelec} (kJ/mol)	ΔG_u* (kJ/mol)
Modelo 1	7.0	43.0	-7.2	42.8
Modelo 2	5.1	81.8	-7.2	79.7

* $\Delta G_{calc}=\Delta G_{solv}+\Delta G_{coul}+\Delta G_{noelec}$

En todos los casos, las energías de unión de los modelos (datos no mostrados en este trabajo) son conducidas ligeramente por interacciones no electrostáticas estimadas a pH 6.4. Es importante mencionar que el ΔG_u fue desfavorable.

En la figura 8 se muestran los potenciales electrostáticos de las especies libres y en la asociación, obtenidos con el programa APBS (Baker et al., 2001) y visualizados a través de VMD (Humphrey et al., 1996).

Estos resultados de la visualización del potencial electrostático validan los valores positivos de la contribución electrostática al ΔG_u, es decir, existe una repulsión de cargas positivas por lo que la unión es muy débil, esto claramente se observa en la figura 3C donde el potencial electrostático genera un ambiente repulsivo (color azul). Este comportamiento es reflejado en los valores del ΔG_u de dicha unión.

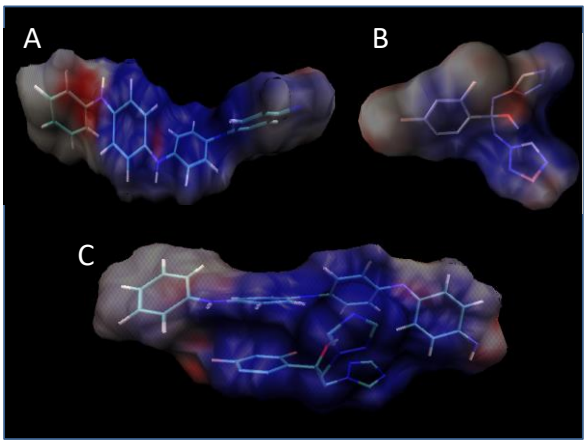


Figura 8. Visualización de los potenciales electrostáticos: **A**. Emeraldina base. **B.** Fluconazol. **C.** Complejo. Las moléculas se realizaron con el programa VMD (Humphrey et al., 1996).

Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Las figuras 9, 10 y 11 muestran los gráficos de Bode registrados en los tiempos: 0, 72 y 192 h, para el metal desnudo, la película sin PANIB-F y la película con PANIB-F respectivamente, durante las mediciones de las probetas inmersas en la solución electrolítica durante el tiempo que duró la prueba.

En la tabla 2 se presentan los valores de las impedancias totales de los sistemas para cada una de las mediciones registradas en el tiempo.

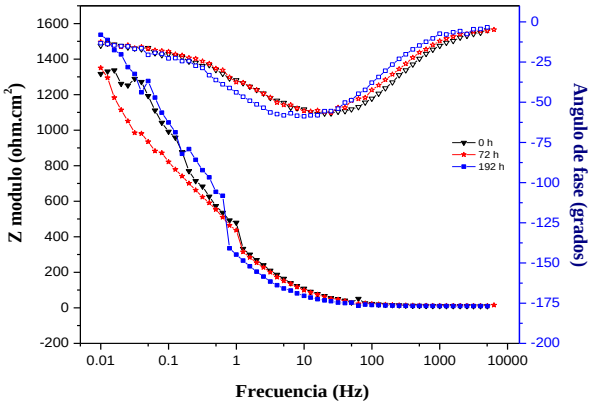


Figura 9. Gráficos de Bode registrados para el acero desnudo en solución electrolítica de pH 6.4.

A partir de la gráfica 9 y de la tabla 2, observamos que la impedancia del acero desnudo cambia muy poco, pasando de 918.9 a 1189 ohm.cm². Este ligero aumento se debe a la formación de una capa pasiva producto de la disolución del metal en el medio.

Tabla 2. Registro de impedancias de los sistemas evaluados en una solución electrolítica de pH 6.4.

Tiempo de registro /Sistema	Acero desnudo	Resina sin PANIB-F	Resina con PANIB-F
0h (ohm.cm²)	918.9	3.54E9	4.48E9
2h (ohm.cm²)	908.7	1.93E9	4.75E9
5h (ohm.cm²)	1067	5.18E8	3.03E9
24h (ohm.cm²)	1027	1.56E8	2.12E9
48h (ohm.cm²)	1034	6.53E7	2.06E9
72h (ohm.cm²)	1330	1.26E7	1.73E9
96h (ohm.cm²)	1228	1.66E6	1.02E9
192h (ohm.cm²)	1189	2.69E4	2.11E8

En las siguientes figura 10 y 11 se aprecia un valor inicial de impedancia para ambas películas del orden de los gigaohms.cm², sin embargo, para la película sin PANIB-F se observa una degradación más acelerada que en el caso de la película con PANIB-F, la cual aun después de 192 h de inmersión (tabla 2) sigue proporcionando una alta protección al sustrato metálico, lo que atribuimos al efecto sinérgico entre la propiedad de barrera de la forma no conductora de la polianilina (PANIB) y el efecto inhibidor del fluconazol, que como se puntualizó en los resultados del estudio de las energías de unión (tabla 1), presentan interacciones sumamente débiles que favorecen la liberación del inhibidor, bloqueando el paso de las especies agresivas.

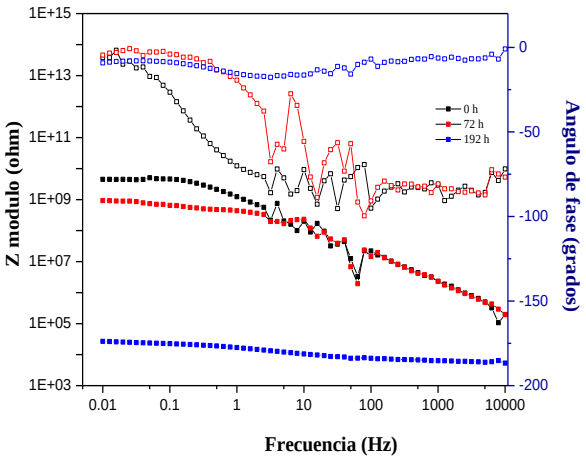


Figura 10. Gráficos de Bode registrados para el acero al carbono cubierto con resina sin complejo PANIB-F en solución electrolítica de pH 6.4.

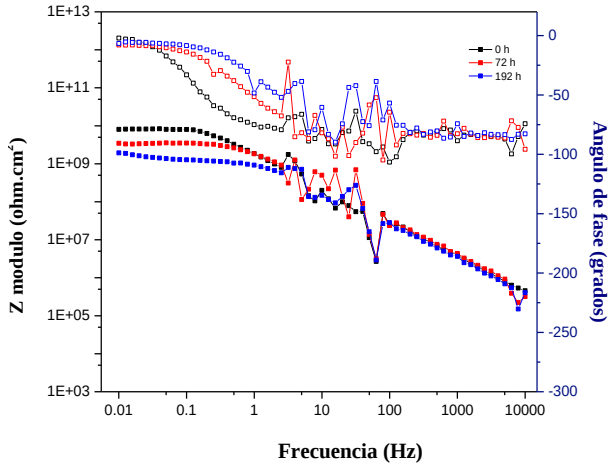


Figura 11. Gráficos de Bode para el acero al carbono cubierto con resina y complejo PANIB-F en solución electrolítica de pH 6.4.

Conclusiones

La presencia del complejo PANIB-F en la formulación de la película anticorrosiva, proporciona una buena protección al acero al carbono frente al proceso de corrosión atmosférica (por las condiciones del medio agresivo), gracias a la propiedad de barrera electrónica (como lo demuestran las altas impedancias de la tabla 2) de la PANIB y al efecto inhibidor del fluconazol, el cual al permanecer unido a la matriz polimérica mediante interacciones electrostáticas débiles (tabla 1), cuando se encuentra con el medio agresivo, compite con las especies agresivas por los sitios activos del metal y lo protege.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONACyT por la beca de doctorado, al Dr. René Guardián Tapia por el apoyo técnico en Rayos X. Se agradece también al laboratorio de supercómputo y visualización en paralelo, las facilidades para el desarrollo de los cálculos computacionales en el Cluster Yoltla de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa.

Referencias

Armelin E., Alemán C., Iribarren J. I. (2009). Anticorrosion performances of epoxy coatings modified with polyaniline: a comparison between the emeraldine base and salt forms. *Prog. Org. Coat.,* 65: 88-93.

Armelin E., Ocampo C., Liesa F., Iribarren J. I., Ramis X., Alemán C. (2007). Study of epoxy and alkyd coatings modified with emeraldine base form of polyaniline. *Prog. Org. Coat.,* 58: 316-322.

Ayad M., El-Hefnawy G., Zaghlol S. (2013). Facile synthesis of polyaniline nanoparticles; its adsorption behavior. *Chem. Eng. J.,* 217: 460-465.

Baker N. A., Sept D., Joseph S., Holst M. J., McCammon J. A. (2001). Electrostatics of nanosystems: application to microtubules and the ribosome. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 98: 10037–10041.

Bhadra S., Khastgir D., Singha N.K., Lee J.H. (2009). Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Progress in Polymer Science 34: 783-810.

Bustos T. V., Menchaca C. C., Romero R. M., Esparza J. M., Dominguez O. A., Uruchurtu Ch. J. (2015). Electrochemical evaluation of an antifungal drug as corrosion inhibitor of mild steel in neutral chloride media. *Innovations in Corrosion and Materials Science*, 5 (1): 1-5.

Cook A., Gabriel A., Laycock N. (2004a). On the Mechanism of corrosion protection of mild steel with polyaniline. *J. Electrochem. Soc*., 151 (9): B529-B535.

Cook A., Gabriel D., Siew D., Laycock N. (2004b). Corrosion protection of low carbon steel with polyaniline: passivation or inhibition. *Curr. Appl. Phys*., 4: 133–136.

Deberry D.W. (1985). Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *J. Electrochem. Soc*., 132 (5): 1022-1026.

De Souza S., Pereira Da Silva J.E., Córdoba de Torresi S. I., Temperini M.L.A., Torresi R.M. (2001). Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection. *Electrochem. Solid-StateLett*., 4: B27–B30.

Dugarte A., Contreras J., Días de Delgado G., Delgado J. M., Pinto J.L., Henao J.A. (2014). X-ray power diffraction data of the antifungal agents, clotrimazole and fluconazole monohydrate. *Powder Diffraction* 29 (3): 289-294.

Friedman R.A., Honig B.A. (1995). Free energy analysis of nucleic acid base stacking in aqueous solution. *Biophys. J.*, *69*: 1528–1535.

Frisch M.J.T.G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G. Barone V., Mennucci B., y Petersson G.A. (2013). Gaussian 09, Rev. D. 0.1; Gaussian, Inc. Wallingford, CT.

Gasparac R., Martin C.R. (2001). Investigations of the mechanism of corrosion inhibition by polyaniline. polyaniline-coated stainless steel in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Soc*., 148: 138–145.

Gemeay A.H., Mansour I.A., El-Sharkawy R.G., Saki A.B. (2005). Preparation and characterization of polyaniline/manganese dioxide composites via oxidative polymerization: Effect of acids. *Eur. Polym*., 41: 2575-2583.

Green A.G., Woodhead A.E. (1910). Aniline-black and allied compounds. Part I. *J. Chem. Soc*., 97: 2388-2403.

Hunter A.D. (1997). Acd/chemsketch 1.0 (freeware); acd/chemsketch 2.0 and its tautomers, dictionary, and 3d plug-ins; acd/hnmr 2.0; acd/cnmr 2.0.*J. Chem. Educ.*, 8: 905. http://www.acdlabs.com/resources/freeware/chemsketch.

Humphrey W., Dalke A., Schulten K. (1996) VMD - Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graph.*, *14*: 33-38.

Jafarzadeth M., Soleimani E., Sepahvand H., Adnan R. (2015). Synthesis and characterization of fluconazole-functionalizad magnetic nanoparticles as a catalyst for the synthesis of 3-aryl and 3-amino-imidazo-[1,2-a] pyridines. *RSC adv*. 5: 42744-42753.

Kilmartin P., Trier L., Wright G. (2002). Corrosion inhibition of polyaniline and poly (o-methoxyaniline) on stainless steels. *Synth. Met*., 131: 99-109.

Kunze K.L., Wienkers L.C., Thummel K.E., Trager F.W. (1996). Warfarin-Fluconazole I, Inhibition of the human Cytochrome P450-Dependent Metabolism of Warfarin by Fluconazole: In Vitro Studies., *Drug Metabolism and Disposition*, 24.4: 414-421.

Montemor M.F. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surf. Coat. Technol.,* 258: 17-37.

Piromruen P., Kongparakul S., Prasassarakich P. (2014). Synthesis of Polyaniline/montmorillonite nanocomposites with an enhanced anticorrosive performance. *Prog. Org. Coat.,* 77: 691-700.

Pouget J.P., Josefowiez M.E., Epstein A.J., Tang X., MacDiarmid A. G. (1991) X-ray structure of polyaniline. *Macromolecules*, 24: 779-789.

Rossi S. (Ed.) (2006). Australian Medicines Handbook 2006, Australian Medicines Handbook, Adelaide, ISBN 0-9757919-2-3.

Siva T., Kamaraj K., Sathiyanarayanan S. (2014). Epoxy curing by polyaniline (PANI)-Characterization and self-healing evaluation. *Prog. Org. Coat.,* 77: 1095-1103.

Trott O., Olson A.J. (2010). Autodock Vina: Improving the speed and accuracy of docking with a new scoring function, efficient optimization, and multithreading. *J. Comput. Chem.,* 31: 455–461.

Wessling B., Posdorfer J. (1999). Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): corrosion test results. *Electrochim. Acta.,* 44: 2139–2147.

Zaarei D., Sarabi A.A., Sharif F., Gudarzi M.M., Kassiriha S.M. (2012). A new approach to using submicron emeraldine-base polyaniline in corrosion-resistant epoxy coatings. *J. Coat. Technol. Res*., 9: 47-57-

Zhonga L., Zhua H., Hua J., Xiao S., Gana F. (2006). Apassivation mechanism of doped polyaniline on 410 stainless in deareated H_2SO_4 solution. *Electrochim. Acta.,* 51:5494–5501.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Evaluación electroquímica del efecto antioxidante de extractos de semillas de naranja y limón sobre la oxidación de adenina y guanina

Hernández Núñez Issamar Primavera[2], Alarcón Ángeles Georgina[1]*, Gómez Hernández Martín[1], Alvarado Hurtado Luz María[2], Ortega Almanza Leticia[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Sistemas Biológicos. Prolongación Canal de Miramontes 3855 Ex Hacienda San Juan de Dios, Tlalpan, Ciudad de México, C.P. 14387, México.
[2]Universidad Autónoma de Coahuila, Facultad de Ciencias Biológicas, Carretera Torreón-Matamoros Km 7.5, Torreón. C.P. 27275, México.

*Autor para correspondencia: galarcon@correo.xoc.uam.mx

Recibido:

12/Junio/2016

Aceptado:
5/Septiembre/2016

Palabras clave

Extracto de semillas, Efecto antioxidante, Guanina, Adenina, SPE

Keywords

Seed extract, Guanine, Adenine

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la capacidad antioxidante de los extractos acuosos de las semillas de limón y naranja mediante sonicación. Su efecto antioxidante se evaluó por medio de voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) utilizando electrodos impresos de grafito. El efecto antioxidante de ambos extractos se midió basándose en la señal electroquímica de adenina y guanina en presencia y ausencia de radical hidroxilo (·OH). Los extractos mostraron su capacidad antioxidante, ante la inhibición de la oxidación de las bases púricas. Por lo que, en presencia del extracto, se logró proteger a la adenina y guanina del daño oxidativo causado por los radicales libres (·OH), para llevar a cabo los análisis se utilizó como referencia al ácido ascórbico.

ABSTRACT

The antioxidant capacity of aqueous seed extracts of orange and lime obtained via sonication were evaluated in this work. The antioxidant effect was evaluated by differential pulse voltammetry (DPV) using graphite screen printed electrodes. The antioxidant capacity of both extracts was measured based on the electrochemical signal of adenine and guanine in presence and absence of hydroxyl radical (·OH). Both extracts proved having antioxidant capacity, by inhibiting the oxidation of purine bases. In presence of ·OH, they also showed to protect adenine and guanine from avoiding the formation of oxidation products. Ascorbic acid was used as reference.

Introducción

En la actualidad, las propiedades antioxidantes de hierbas, especias y frutos son de gran interés debido a que se sabe que son capaces de estabilizar o desactivar radicales libres (Sandesh et al., 2014; Ajila y Brar, 2012; Singh et al., 2012; Abassi et al., 2015; Fuchs et al., 2004).

Los radicales libres se generan naturalmente en las células y pueden dañar moléculas como DNA, por lo que se han relacionado con enfermedades degenerativas, como diabetes, cataratas, arterioesclerosis, inflamación crónica, cáncer, entre otras (Kim y Son, 2011; Ajila y Brar, 2012; Singh et al., 2012; Abassi *et al*., 2015; Fuchs *et al*., 2004).

En general todos los seres vivos tienen un sistema de antioxidantes para inhibir a los radicales, así como un mecanismo para remover moléculas dañadas por daño oxidativo, sin embargo, este sistema puede ser ineficiente y, por lo tanto, se recomienda la ingesta de antioxidantes mediante la alimentación. Se ha estudiado la extracción de antioxidantes naturales que puedan proteger al cuerpo de radicales libres y retardar el progreso de las enfermedades degenerativas (Kim y Son, 2011; Oboh et al., 2015).

La extracción por medio de sonicación es ideal para la obtención de antioxidantes, debido a que son moléculas susceptibles a la oxidación por distintos factores como luz, calor y oxígeno. El método de acción es por medio de la creación de burbujas generadas por la propagación de las ondas acústicas, el choque de estas burbujas rompe las paredes celulares, incrementando la liberación de compuestos extraíbles (Singanusong et al., 2015; Annegowda et al., 2012).

Es posible encontrar antioxidantes en distintas partes de un fruto o vegetal, como raíces, hojas, semillas, entre otros. Es por ello que es posible utilizar subproductos para su obtención. Existen estudios previos de la cuantificación de la capacidad antioxidante de distintos frutos y partes de ellos, como semillas, cascara, hojas, e incluso aceites esenciales (Sandesh et al., 2014; Misharina y Samunseko, 2008; Sofi et al., 2015; Kim y Son, 2011).

En este trabajo se evaluó el efecto antioxidante de extractos de semilla de naranja y limón sobre las bases púricas de DNA. El estudio se basó en el daño inducido por radicales ·OH, generados por la reacción Fenton, en Adenina y Guanina, comparándose con el efecto antioxidante del ácido ascórbico.

Metodología

Reactivos

Guanina (Sigma), adenina (Sigma), ácido ascórbico (Sigma), $FeSO_4$ (Baker Analyzed), EDTA (Baker Analyzed), H_2O_2 (T. Baker).

Las semillas de limón se extrajeron directamente del fruto, en el caso de la naranja se obtuvieron de un puesto de jugos. Posteriormente, se lavaron con agua potable y se secaron durante dos días a temperatura ambiente, posteriormente se secaron en una estufa a vacío durante 24 horas a 70°C.

Se preparó una solución de 1 g de semillas de limón trituradas en 25 ml de agua Millipore. Posteriormente, la mezcla se sonicó durante dos horas, se filtró a través de una membrana de 1 micra. Se repitió el procedimiento anterior con semillas de naranja.

Los radicales hidroxilos (·OH) fueron generados a partir de la reacción Fenton con soluciones 10 mM de H_2O_2, EDTA y $FeSO_4$, manteniendo una relación 6:3:1.

Equipo

Los experimentos se realizaron empleando un equipo Potenciostato Autolab, electrodos serigrafiados de grafito de la marca Dropsens. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando sustancias químicas grado reactivo analítico y agua desionizada. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura y presión atmosférica. Todos los experimentos se repitieron usando una solución de ácido ascórbico 100 µM, para ser utilizado como referencia.

Los voltamperogramas fueron obtenidos en el software Nova 1.6 por Voltamperometría Diferencial de Pulso (DPV) en una ventana de potencial de -0.1 a 1.2 V.

Solución de semilla de naranja y limón

Se prepararon soluciones de las semillas de naranja de concentraciones: 6.68×10^{-3}, 13.36×10^{-3} y 20.04×10^{-3} g mL^{-1}. Se diluyó la solución en NaCl 1mM y se completó 1.5 ml con buffer de acetatos pH 4.86. Se repitió el mismo procedimiento con el extracto de semillas de limón en concentraciones de 6.678×10^{-3}, 13.35×10^{-3} y 20.03×10^{-3} g mL^{-1}.

Solución de semillas, adenina y guanina

A las soluciones anteriores se les agregó adenina y guanina, obteniendo una solución de concentración de 100 µM de ambas bases y se obtuvo la respuesta electroquímica a través de DPV. Se repitió el mismo

procedimiento con las semillas de limón. Y se determinó la concentración óptima del extracto.

Solución de semillas y reacción Fenton

Se preparó un sistema, con una concentración de $6.68x10^{-3}$ g mL^{-1} de semilla de naranja agregando NaCl 1 mM, reactivo Fenton y buffer pH 4.86. Se mantuvo en agitación durante 3 minutos a 400 rpm.

Se repitió el procedimiento anterior con la solución de semillas de limón.

Solución de semillas, reacción Fenton, adenina y guanina 100 µM

Se realizó el procedimiento anterior agregando adenina y guanina para que tuvieran una concentración final de 100 µM. El tiempo de reacción, así como la concentración de OH, y el extracto de semilla fueron optimizados previamente.

Para todos los estudios se utilizó una concentración del extracto de semilla de 6.678 $x10^{-3}$ gml^{-1} y tiempo de reacción de 3 min.

Resultados y discusión

Caracterización extracto de semillas de naranja y limón

El extracto de semilla de naranja y el de semilla de limón muestran 3 señales de oxidación: 0.120 V, 0.793 V en ambos extractos, y una tercera en semilla de naranja 0.376 V (Figura 1 Aa) y en limón 0.233 V (Fig. 1 Ab). Ambos extractos funcionan como antioxidantes, ya que, se encuentran en potenciales de oxidación más negativos que las bases púricas, por lo que requiere de menor energía que los analitos de interés (adenina y guanina) para oxidarse (Figura 1 B).

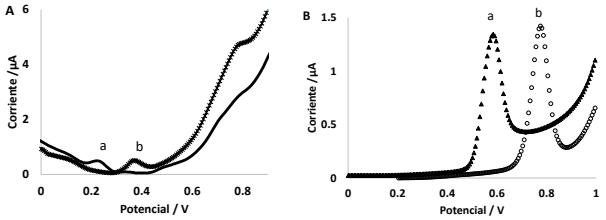


Figura 1. A. Extracto de semilla de naranja (a) y limon (b) $6.682x10^{-3}$ g ml^{-1}. **B.** (a) guanina y (b) adenina 10µM.

Efecto de extracto de semillas sobre adenina y guanina

Al agregar extracto de semillas de naranja la señal típica de guanina y adenina se corre a un potencial de oxidación mayor: 0.78 V y 1.1 V, respectivamente, incluso mayores que cuando se encuentra en presencia de ácido ascórbico: 0.72 y 1.04 V. Mientras que, con el extracto de semillas de naranja ($6.682x10^{-3}$ g ml^{-1}) la señal de guanina aumenta en un 93.49% y adenina 46.32% a comparación de cuando se encuentra con ácido ascórbico (Figuras 2A y 2B).

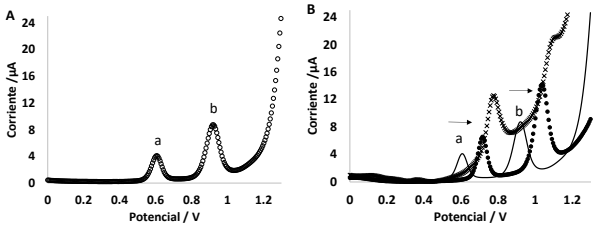


Figura 2. A. Adenina y guanina 100 µM, **B**. Adenina y guanina en presencia de: extracto de semillas de naranja (x) $6.682x10^{3}gmL^{-1}$, ácido ascórbico 100 µM (•).

De acuerdo con los resultados, las semillas de naranja tienen un poder antioxidante mayor respecto a el ácido ascórbico, ya que para oxidar las bases púricas se requiere de mayor energía, aunado a ello, se observó un incremento significativo en la corriente, lo que indica que se mejora la estabilidad de las especies, al evitar la oxidación *in situ* producida por factores ambientales como oxígeno.

Por otra parte, cuando la guanina y la adenina se encuentran en presencia del extracto de semilla de limón, ambas especies son desplazadas hacia potenciales mayores y presentan una intensidad de corriente mayor, incluso mayores que cuando se encuentran en presencia de ácido ascórbico 100 µM (Figura 3), ubicándose en 0.8045 y 0.125 V e incrementando su corriente en un 34.64% y 9.81% respectivamente. La concentración del extracto de semilla fue evaluada y se determinó que no existen diferencias significativas.

Tanto el desplazamiento como el incremento en la señal analítica son indicativos de que ambos extractos tienen una capacidad antioxidante incluso mayor que el ácido ascórbico. Una explicación a este fenómeno está relacionada con la diversidad de sustancias (nomilin, limonin) presentes en las semillas de los frutos, las cuales poseen en su estructura grupos funcionales como fenol e hidroxilo, lo que otorga su carácter antioxidante.

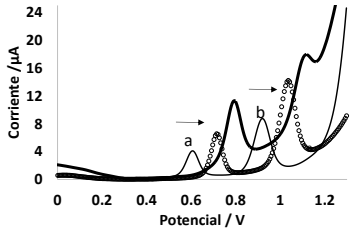


Figura 3. Adenina y guanina 100 µM, en presencia de: extracto de semillas de limon (■) 6.682x10^{-3} g ml^{-1}, ácido ascórbico 100 µM (●).

Oxidación de bases púricas por ·OH y su protección por extractos de semilla de naranja y limón

Para corroborar la eficiencia de la capacidad antioxidante de los extractos de las semillas, se analizó su efecto sobre la oxidación de las bases púricas en presencia de radicales libres.

Las siguientes observaciones fueron encontradas:

Existe una interacción entre el extracto y el radical. Lo que causa que la señal analítica, producida por la reacción Fenton (Figura 4Aa), y asociada con la producción de radicales libres, sea nula (Figura. 4Ac).

La interacción genera la disminución de las señales asociadas con la semilla de naranja (Figura 4Ab y 4Ac) y limón (Figura 4Bc).

Por lo anterior, se puede deducir que los extractos inhiben la generación y/o estabilizan los radicales hidroxilos.

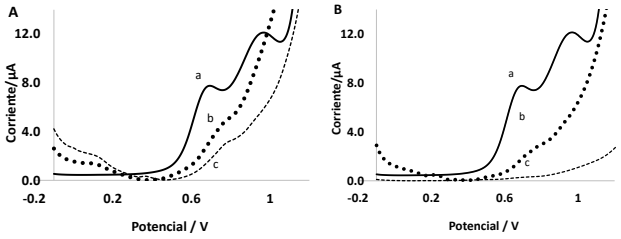


Figura 4. A. Reacción Fenton (a). Extracto semilla de naranja (b). Reacción Fenton con extracto semilla de naranja 6.678x10^{-3} g ml^{-1} (c). **B.** Reacción Fenton (a). Extracto semilla de limón (b). Reacción Fenton con extracto semilla de limón 6.678x10^{-3} g ml^{-1} (c).

Con el fin de caracterizar el efecto producido por los radicales libres sobre las bases púricas, se obtuvo el DPV a partir de la interacción de los ·OH con la mezcla de adenina y guanina con cada una de las semillas, su efecto antioxidante se muestra en la Figura. 5.

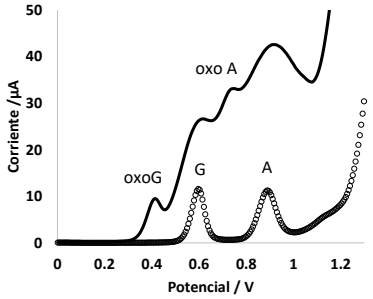


Figura 5. Adenina y guanina 100 µM, interacción de adenina y guanina con radicales libres producidos a partir de la reacción Fenton.

En la figura 5, es posible apreciar el cambio en la señal electroquímica de la guanina (G) y la adenina (A), debido a la interacción con los radicales libres, es evidente la formación de una nueva especie alrededor de 0.4 V, ésta es producto del daño oxidativo causado por los radicales libres, y esta asocia con la 8-oxoguanina (oxoG) (Oliveira-Brett, et al., 2013), es decir un producto de degradación oxidativa de la guanina, Por otra parte, es importante resaltar que la señal característica de la adenina no se observa, por lo que se deduce que la adenina ha reaccionado con los radicales libres, cabe señalar que, algunos estudios reportan como un producto de degradación oxidativa (2,8-oxoadenina) de dicha base la presencia de una especie alrededor de 0.7V, lo que coincide con el pico observado en el DPV figura. 6. Es claro entonces que los DPVs obtenidos permiten caracterizar el daño oxidativo producido por los radicales libres sobre las bases puricas.

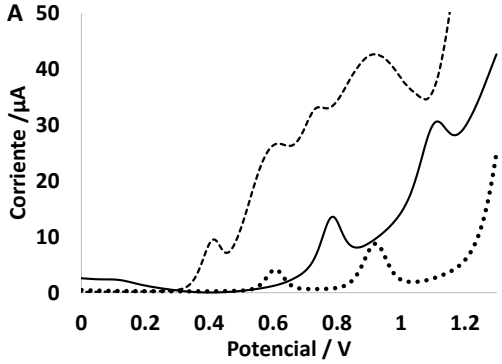


Figura 6. A y G 100 µM (•) en SBF, Interacción A y G con radicales libres (--), Interacción A y G con radicales libres(--) en presencia de extracto de semilla denaranja 6.682x10^{-3} gml^{-1} (linea continua).

Para probar la capacidad antioxidante de los extractos de semillas, se hizo reaccionar las bases púricas con los radicales libres en presencia del antioxidante. La Fig. 6, muestra la eficiencia del extracto al evitar el daño oxidativo de los radicales libres sobre guanina y adenina, como se observa en el DPV, ambas señales electroquímicas se mantienen inalteradas, además la señal tanto de la reacción Fenton como de los productos de degradación es nula, como era de esperarse, ya que como se mostró (Figura 7), el extracto de semilla reacciona con los radicales libres y por lo tanto inhibe cualquier daño oxidativo sobre las bases púricas.

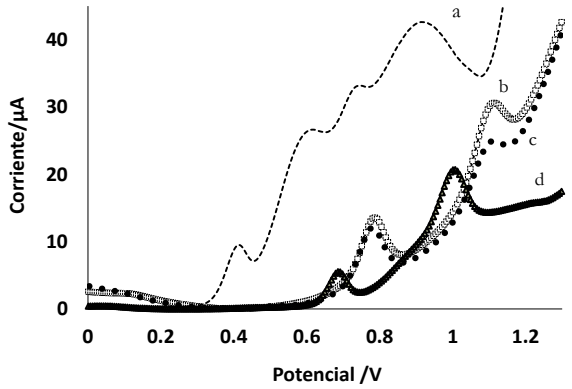


Figura 7. Adenina y guanina 100 µM con reacción Fenton en presencia de: (a) Ácido ascórbico 100 µM (b) Extracto de semilla de naranja $6.682x10^{-3}$, (c) Extracto de semilla de limón $6.682x10^{-3}$ g ml^{-1}.

En comparación con la capacidad antioxidante del ácido ascórbico aun cuando este inhibe la reacción entre los radicales libres y las bases púricas, resulto ser más débil su efecto antioxidante ya que como se observa en la Fig 7. la alteración de las especies es menor cuando se tiene los extractos que cuando se tiene el ácido ascórbico.

Conclusiones

Los extractos de semilla de naranja y limón tienen un efecto antioxidante mayor que el ácido ascórbico sobre la oxidación electroquímica de las bases púricas.

El extracto de semilla de naranja tiene una capacidad antioxidante mayor que el de limón, ya que aumenta la intensidad de corriente de guanina en un 11.53% y adenina 14.52% en comparación con el de limón. Cabe señalar que las bases púricas se desplazan a potenciales más positivos comparados con el ácido ascórbico

Además, la señal de los radicales ·OH, al encontrarse en presencia de los extractos, desaparece, lo mismo sucede cuando se encuentran en presencia de ácido ascórbico, por lo que este tipo de antioxidantes inhibe la actividad de los radicales libres. Por lo tanto, el daño oxidativo sobre las bases púricas se inhibe por completo cuando se tienen los extractos de semilla. Así que el extracto de semillas de limón o bien naranja puede funcionar como un buen antioxidante y puede ser incluido en la dieta del hombre para contrarrestar los efectos del estrés oxidativo causado por diversos factores.

Agradecimientos

GAA y MGH desean agradecer al SIN por el reconocimiento y estimulo otorgado.

Referencias

Abbasi A.M., Shah M.H. y Khan M.A. (2015). Phytochemicals and Nutraceuticals. Springer International Publishing Switzerland, pp.31-65.

Ajila C.M., Brar S.K. (2012). Role of Dietary Antioxidants in Cancer. Nutrition, Diet and Cancer. Springer, pp. 377-412.

Annegowda H., Bhat R., Min-Tze L., Karim A., Mansor S. Influence of sonication treatments and extraction solvents on the phenolics and antioxidants in star fruits. 2012. J. Food Sci Technol. 49(4): 510-514.

Fuchs J., Podda M., Packer L. (2004). Redox-Genome Interactions in Health and Disease. Marcel Dekker, pp. 152.

Hlavatá L., Vyskocil V., Beníková K., Borbélyová M., Labuda J. (2014). DNA-based biosensors with external Nafion and chitosan membranes for the evaluation of the antioxidant activity of beer, coffee, and tea. *Cent.Eur.J.Chem.,* 12: 604 - 611.

Kim Y., Son D. (2011). Antioxidant Effects of Solvent Extracts from the Dried Jujube (*Zizyphus jujube*) Sarcocarp, Seed and Leaf via Sonication. *Food Sci. Biotechnol*. 20(1): 167- 173.

Misharina T., Samusenko A. (2008). Antioxidant Properties of Essential Oils fron Lemon, Grapefruit, Coriander, Clover, and Their Mixtures. *Applied Biochemistry and Micriobiology*. 45(4): 438 – 442.

Oboh G., Bello F., Ademosun A., Akinyemi A., Adewuni T. (2015). Antioxidant, hypolipidemic, and anti-angiotensin-1-converting enzyme properties of lemon (*Citrus limon*) and lime (*Citrus aurantifolia*) juices. *Comp Clin Pathol.* 24:1395-1406.

Oliveira-Brett A.M., Diculescu V., Piedade J.A.P. (2002). Electrochemical oxidation mechanism of guanine and adenine using a glassy carbon microelectrod. *Bioelectrochem.* 55(1): 61-62.

Sandesh P., Velu V., Singh R. (2014). Antioxidant activities of tamarind (*Tamarindus Indica*) seed coat extracts using in vitro and in vivo models. J Food Sci Technol. 53(1):104-117.

Singanusong R., Nipornram S., Tochampa W., Rattanatraiwong P. 2015. Low Power Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds from Mandarin (Citrus reticulate Blanco cv. Sainampueng) and Lime (Citrus aurantifolia) Peels and the Antioxidant. Food Anal. Methods. 8(5): 1112-1123.

Singh A., Jain A., Sarma B.K., Jha A. y Singh H.B. 2012. Natural Antioxidants and Their Role in Cancer Prevention. En: Nutrition, Diet and Cancer, Shankar S. y Srivastava R.K. (eds). Springer. Netherlands, pp. 563-583.

Sofi F., Raju C., Lakshmisha I., Sing R. (2016). Antioxidant and antimicrobial properties of grape and papaya seed extracts and their application on the preservation of Indian mackerel (Rastrelliger kanagurta) during ice storage. J Food Scie Technol. 53(1): 104 – 117.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Fisicoquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
QM125

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estructura de fluidos coloidales binarios

Gómez de Santiago Miguel[1*], Ledesma-Motolinía Mónica[2], Cobián-Suárez Marcel[2], Haro Pérez Catalina[1]

[1]Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, 02200 Ciudad de México, México.
[2]Programa de Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo 180, 02200 Ciudad de México, México.

*Autor para correspondencia: mikes13719@gmail.com

Recibido:

21/Mayo/2016

Aceptado:

31/Julio/2016

Palabras clave

Mezclas coloidales binarias,
Teoría de líquidos,
Factor de estructura estático

Keywords

Binary colloids,

Theory of liquids,

Static structure factor

RESUMEN

Para probar la validez de la Teoría de Líquidos para mezclas coloidales, se midieron mediante dispersión estática de luz el factor de estructura de una mezcla de microgeles de PNIPAM y el resultado fue comparado con los cálculos teóricos. Para este análisis se generaron dos sistemas monodispersos y posteriormente estos se juntaron para poder crear un sistema binario. Para fijar los parámetros utilizados en los cálculos teóricos, se analizaron por separado cada uno de los sistemas con teoría de líquidos resolviendo las ecuaciones integrales de Ornstein-Zernike con la cerradura HNC (relación de cierre hiperreticulada) y se obtuvieron los valores de concentración de partículas y carga de cada especie. Una vez fijados los parámetros, se aplicó la teoría de líquidos para predecir la estructura de una mezcla que posee una fracción molar de 0.5 y se encontró un buen acuerdo entre la predicción teórica y el experimento.

ABSTRACT

In order to probe the validity of Theory of Liquids for colloidal mixtures, we measured the static structure factor of a binary system composed of two types of PNIPAM microgels and the result was compared with calculations. To achieve that we first characterized separately each microgel system and then they were mixed to obtain the colloidal mixture. The input parameters used in the calculations to predict the structure of the mixture were found previously by analysing the two monodisperse systems by solving the Ornstein-Zernike integral equation with the HNC closure relation (hypernetted closure relation). Once the parameters are known, the theory of liquids was used to predict the structure of a mixture having a molar fraction of 0.5 and the results compared to experiments, finding a good agreement.

Introducción

Una solución coloidal es un fluido que consiste fundamentalmente de dos partes: medio dispersante y partículas dispersadas en éste que van desde varios nanómetros hasta varias micras. La característica esencial de dichas soluciones es que las partículas inmersas en el medio presentan un movimiento aleatorio a causa de la interacción con el medio dispersante. La crema, la mantequilla, el queso y los refrescos, entre otros sistemas son ejemplos de sistemas coloidales que forman parte de nuestros alimentos. Otros coloides son las pinturas, los cosméticos, y algunos medicamentos (Quesada, 1999).

Cuando en un sistema todas las partículas tienen el mismo tamaño o el peso molecular está bien definido, se llama monodisperso. Pero si las partículas no son del mismo tamaño se subdivide el sistema en partes cada una formada por partículas uniformes. Una poderosa herramienta para describir la interacción entre las partículas y la configuración espacial de un conjunto de partículas es la función distribución radial *g(r),* la cual es directamente proporcional a la probabilidad de encontrar a una partícula a una distancia r de otra partícula de referencia situada en el origen. El factor de estructura estático *S(q)*, se relaciona con la función de distribución radial *g(r)* a través de una transformada de Fourier.

El comportamiento de los coloides se vuelve aún más complejo si consideramos partículas blandas, tales como estrellas de polímeros, dendrímeros o microgeles. Estos últimos pueden ser considerados como intermedios entre polímeros y coloides. El microgel por ejemplo, es una red de polímero coloidal que en contraste con los coloides permite que el disolvente penetre, el microgel se hincha hasta que la presión osmótica es equilibrada por las fuerzas elásticas derivadas del estiramiento de los segmentos de polímero hinchado. Como la presión osmótica cambia con la concentración, el tamaño de los microgeles puede cambiar de forma significativa con la densidad de reticulación. Por otra parte, ya que el comportamiento de solvatación del polímero del que está hecho el microgel gobierna el comportamiento de hinchado, uno puede encontrar una serie de microgeles que serán sensibles a la temperatura, pH, concentración de sal y así sucesivamente. Esta capacidad de ajuste y en particular el hecho de que coloides suaves pueden ser fácilmente embalados a concentraciones muy elevadas conduce a una gran cantidad de fases que no se observan en dispersiones de coloides estándar que poseen una interfaz definida. Además, los sistemas de microgel también son interesantes para estudiar el comportamiento de la fase coloidal estándar, ya que nos dan la oportunidad de variar la fracción de volumen sin tener que cambiar la concentración de partículas. Esto puede ser logrado por ejemplo mediante el uso de un microgel sensible a la temperatura, donde el volumen de las partículas está convenientemente sintonizado por la temperatura. Los estímulos a los que responden los materiales poliméricos son químicos y / o físicos. Idealmente, la respuesta es reversible, es decir, una vez que se retira el estímulo, el material sensible vuelve a su estado inicial. Entre todos los polímeros sensibles y sistemas basados en polímeros el poli (N - isopropilacrilamida) (PNIPAM) es el más estudiado. El microgel de PNIPAM y sus derivados han sido estudiados utilizando diversas herramientas, tales como dispersión de luz láser (LS), dispersión de neutrones de ángulo pequeño (SANS), rayos X (SAXS), y microscopía electrónica de barrido (SEM), entre otras técnicas. Específicamente, PNIPAM es completamente soluble en agua, y se hincha (conformación extendida) a temperaturas <32 °C y colapsa a una conformación globular a temperaturas > 32 °C (X. Zhang et al., 2014).

Metodología

Teoría de Líquidos

El potencial de pares de partículas que se utiliza en nuestro caso consta de un potencial tipo esfera dura para distancias menores que el radio y un potencial tipo Yukawa repulsivo para distancias mayores al diámetro, para poder modelar la repulsión electrostática originada por los grupos ionizados presentes en los microgeles. Este potencial define la interacción directa entre partículas. Para tener en cuenta el efecto del colectivo de partículas, se recurre a la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ) (D´Aguanno y Rodolfo Klein, 1996).

La descripción de la estructura microscópica de un fluido multicomponente uniforme está dada en términos de las funciones de correlación total $h_{\alpha\beta}(r_{ij}) = g_{\alpha\beta}(r_{ij}) - 1$, en donde las funciones $g_{\alpha\beta}(r_{ij})$ son distribuciones radiales parciales para cada una de las especies α y β y $r_{ij} = |r_i - r_j|$ es la distancia que hay entre la partícula i de la especie α y la partícula j de la especie β. En este caso las ecuaciones de Ornstein-Zernike (OZ) quedan de la siguiente forma:

$$h_{\alpha\beta}(r_{12}) = c_{\alpha\beta}(r_{12}) + \sum_{n=1}^{M} \rho_n \int c_{\alpha\gamma}(r_{13}) h_{\gamma\beta}(r_{32}) d^3 r_3 \quad (1)$$

las cuales esencialmente se definen como funciones de la correlación directa $c_{\alpha\gamma}(r_{ij})$, y en donde ρ_n es la

densidad numérica de la especie n, M es el número de especies, y $h(r_{ij})$ es la función de correlación total.

Como tenemos dos funciones desconocidas, y una relación matemática entre ambas ecuaciones, para tener un conjunto cerrado de ecuaciones integrales, es necesario introducir una segunda relación entre ellas, que se le conoce como relación de cierre (o cerradura). En este trabajo se utiliza la cerradura hiperreticulada (Hypernetted-Chain HNC) (Sanat Kumar et al., 2014). La misma es resultado del trabajo de varios autores, cuyo esfuerzo inicial es atribuido a Rushbrooke y a Scoins. Su expresión es:

$$g(r) = e^{\beta V_{\alpha\beta}(r) + h_{\alpha\beta}(r) - c_{\alpha\beta}(r)} \quad (2)$$

Sabiendo esto, se tiene que la función de distribución radial está dada por

$$g_{NN}(r) = \int d\alpha \int d\beta \, F(\alpha)F(\beta)g_{\alpha\beta}(r) \quad (3)$$

donde la función de distribución radial de las parciales es

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{1}{NnF(\alpha)F(\beta)} \langle \sum_{i=1}^{N_\alpha} \sum_{j=1}^{N_\beta} \delta(r + r_j^\beta - r_i^\alpha) \rangle \quad (4)$$

y los factores de estructura estáticos parciales son

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{\delta_{\alpha\beta}}{F(\alpha)} + n\tilde{h}_{\alpha\beta}(k). \quad (5)$$

En esta última expresión, $\tilde{h}_{\alpha\beta}(k)$ es la transformada de Fourier de

$$h_{\alpha\beta}(r_{ij}) = g_{\alpha\beta}(r_{ij}) - 1.$$

Sistema Experimental

Los dos tipos microgeles de PNIPAM utilizados fueron sintetizados por el método de polimerización en emulsión tal y como se describe en (H. Senff et al., 1999). En la síntesis se mezcla el monómero N-isopropilacrilamida, NiPAM (7,9 g), el agente de reticulación N, metilenbisacrilamida, BIS (0,15 g), y el estabilizador dodecilsulfato de sodio, SDS (0,15 g) en 450 ml de agua pura. En paralelo, se prepara una solución de iniciador de peroxodisulfato de potasio en 50 ml de agua pura. En el caso de la síntesis S1, se disolvieron 0.6 g de KPS y en la síntesis S2 se disolvieron 0.1 g de KPS. Después de burbujear ambas soluciones con nitrógeno durante 30 min, el iniciador se inyecta en la mezcla que contiene el monómero, que ha sido calentado previamente a 70 ◦C. El proceso de polimerización termina después de 5 h y, por último, la dispersión se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se filtra a través de lana de vidrio. Finalmente, el sistema es dializado y el proceso de limpieza se concluye realizando sucesivas centrifugaciones, donde entre cada paso de centrifugación el sobrenadante que posee cadenas poliméricas o pequeñas partículas es retirado y reemplazado por agua ultrapura. A continuación, se prepararon dos sistemas, uno formada por microgeles de la síntesis S1 y otro formado por microgeles de la S2 a concentraciones de partículas muy similares y se preparó un tercer sistema, mezclando volúmenes iguales de los sistemas S1 y S2 para formar el sistema binario con una fracción molar de partículas cercana a 0.5. Cada uno de los 3 sistemas, S1, S2 y S12 fue colocado en celdas de cuarzo con resinas intercambiadoras de iones y sellados con el fin de minimizar la concentración de iones en el medio y poder trabajar con muestras casi desionizadas.

Resultados y discusión

Para este análisis se generaron dos sistemas monodispersos y posteriormente estos se juntaron para poder crear un sistema binario. Para mayor claridad, la composición de estos sistemas se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Componentes de sistema S1 y S2 junto con su nombre y sus siglas.

Componentes	Sistema S1 (500 ml)	Sistema S2 (500 ml)
NIPAM (N-Isopropoilacrilamida)	8 gr	8 gr
BIS (Bisacrilamida)	0.15 g	0.15 g
KPS (Persulfato de Potasio)	0.6 g	0.1 g
SDS (Dodecil Sulfato de Sodio)	0.15 g	0.15 g
Radio (25 °C)	133.5 nm	119nm

En la figura 1 se muestran los factores de estructura que se obtienen con el microgel de PNIPAM que se han caracterizado mediante experimentos de dispersión estática de luz. Con respecto a la altura del pico principal, se puede decir que está ligada al grado de correlación entre las posiciones de las partículas. Cuando las partículas sufren fuertes interacciones y sus movimientos están correlacionados, aumenta el grado de interferencia constructiva de la luz dispersada por ellas, lo que se traduce en un primer pico de *S(q)* muy bien definido. Por eso, resulta lógico que al aumentar la concentración de partículas (y disminuir por tanto la distancia entre ellas) la altura del primer pico aumente y se desplace hacia valores mayores de q.

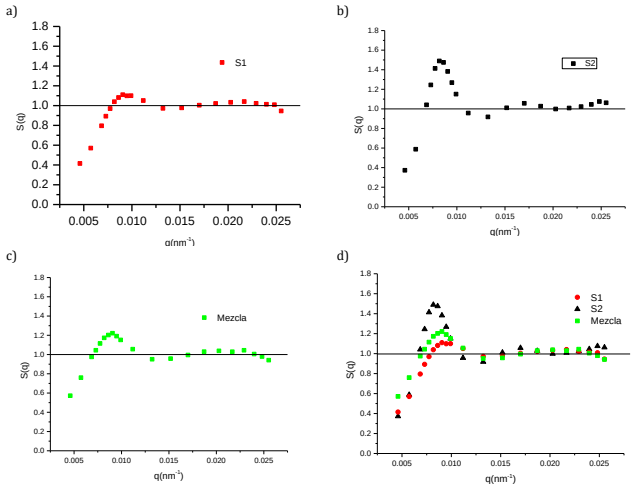


Figura 1. Factor de estructura de los sistemas S1, S2 y la mezcla de las dos, y una comparación entre ellas.

Una vez que se tienen factores de estructura experimentales, se puede intentar extraer cierta información sobre el potencial de interacción. Una posibilidad es dejando ciertos parámetros libres, que se determinan ajustando las curvas teóricas de *S(q)* a las experimentales. En particular, se puede utilizar la carga como parámetro ajustable. Este procedimiento se conoce con el nombre de problema (o método) directo.
Si se desea ajustar las curvas experimentales de *S(q)*, es necesario disponer de algún método que permita calcular factores de estructura al variar los parámetros que caracterizan el potencial de interacción. Como se ha mencionado anteriormente se ocupa la ecuación de Ornstein-Zernike en combinación con las funciones de cerradura hiperreticulada (Hypernetted-Chain HNC). Para realizar el ajuste de los datos experimentales, se fijaron los radios, la concentración de sal y se varió la carga por partícula. La concentración de partículas también se varió respecto de un valor estimado inicial hasta reproducir la posición del máximo principal. Los parámetros del potencial y concentraciones que mejor reproducen la estructura del sistema S1 y S2 se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de los sistemas teóricos.

Sistema	Z (electrones/partícula)	Radio (nm)	n (pp/μm³)	ϕ
R133.5 Z113	113	133.5	1.7	1.2%
R119 272	272	119	1.6	1.6%

Los ajustes obtenidos se muestran junto con los datos experimentales para los sistemas monocomponentes en la figura 2, donde se observa que la relación de cerradura HNC proporciona buenos datos estructurales para concentraciones típicas en las que se realizaron los experimentos.

Una vez conocidos estos parámetros, se mantienen fijos y utilizando la teoría de mezclas se calculó el factor de estructura promedio para una mezcla binaria formada por microgeles del tipo S1 y S2 con la misma fracción molar X=0.5. En este caso la fracción de llenado de la mezcla es 1.4% Y el número total de partículas es 3.3 pp/μm³ de las que 1.7 pp/μm³ son del tipo S1 y 1.6 pp/μm³ del tipo S2. En este caso, como se aprecia fácilmente, el pico principal de la mezcla calculado teóricamente está ligeramente desplazado hacia la izquierda en comparación al experimental. Esto se puede atribuir a distintos factores, entre ellos la contaminación iónica ya que el alcance de la interacción electrostática depende fuertemente de la concentración de iones en el medio. Sin embargo, a pesar de esta pequeña discrepancia, el nivel de acuerdo entre teoría y experimento es bueno, teniendo en cuenta que, para este último caso, todos los parámetros han sido previamente fijados cuando se realizó el ajuste de los datos experimentales para el sistema S1 (Figura 2 A) y para el sistema S2 (Figura 2 B).

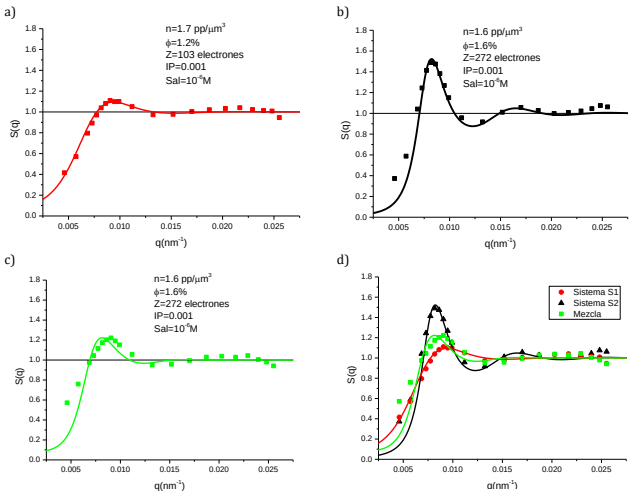


Figura 2. Comparación de los factores de estructura experimentales y teóricos.

Conclusiones

Para finalizar, para probar la validez del esquema teórico utilizado, se midieron mediante dispersión estática de luz el factor de estructura de una mezcla de microgeles de PNIPAM y posteriormente se compararon con la teoría. Las medidas se realizaron a 25 °C con un dispersor de luz 3D-LS (LS Instrument) provisto de una láser de He-Ne 632.8 nm, donde los detectores son

fotodiodos de avalancha (APD). Para este análisis se generaron dos sistemas monodispersos y posteriormente estos se juntaron para poder crear un sistema binario. Para fijar los parámetros utilizados en los cálculos teóricos, primero se analizaron por separado cada uno de los sistemas con teoría de líquidos y ecuaciones integrales y se obtuvieron los valores de concentración de partículas y carga de cada especie. En el caso de sistemas monocomponentes, el acuerdo entre teoría y experimento es muy bueno. Posteriormente, fijados los parámetros de carga, tamaño y concentración de cada una de las especies, se calculó el factor de estructura de la mezcla coloidal correspondiente a una fracción molar de 0.5. En este caso, el acuerdo sigue siendo aceptable, aunque se aprecia fácilmente que el pico principal de la mezcla calculado teóricamente está ligeramente desplazado hacia la izquierda en comparación al experimental. Esto se puede atribuir a distintos factores, entre ellos la contaminación iónica ya que el alcance de la interacción electrostática depende fuertemente de la concentración de iones en el medio.

Agradecimientos

Gómez de Santiago y Haro-Pérez agradecen el apoyo económico aportado por Conacyt mediante el Proyecto 166645.

Referencias

D. Aguanno y Rodolfo Klein, (1996). Integral-equation theory of polydisperse Yukawa systems, *Phys. Rev. E*. 54: 4411-4419.

H. Senff, W. Richtering, (1999). Temperature sensitive microgel suspensions: Colloidal phase behaviour and rheology of soft spheres. *J. Chem. Phys.,*111: 1705.

Quesada Pérez D. Manuel. (1999). Estructuras en líquidos coloidales: Interacción entre partículas y carga efectiva. Tesis de Doctorado, Universidad de Granada, España.

Sanat Kumar, Manjori Mukherjee, Pankaj Mishra, (2014). Structures and partial clustering in binary mixtures of colloidal particles interacting via repulsive power law potentials, *J. Mol. Liq*. 197: 84–92.

X. Zhang, Y. Zhang, H. Chen, and L. Guo, (2014). Effect of pH on rheology of aqueous Al2O3/SiC colloidal system, *J. Adv. Ceram*., 3: 125-131.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Cinética de reacciones químicas a través de observables

Fernández Sánchez Lilia[1*], Corral López Elpidio[2], Soto Téllez María de la Luz[2],
Hernández Martínez Leonardo[2], Estrada Guerrero José María Daniel[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: lfs@correo.azc.uam.mx

Recibido:

22/Mayo/2016

Aceptado:

31/Julio/2016

Palabras clave

Observables, cinética, estadística

Keywords

Observable, kinetic, statistical

RESUMEN

El concepto de observable en la cinética química es un tema poco abordado en los cursos y textos del tema. Este artículo muestra ejemplos en donde la velocidad de reacción se monitorea a través de métodos indirectos de medir la concentración en el tiempo. Consiste en medir el valor de una propiedad física llamada observable que es proporcional a la concentración de alguno de los reactantes o productos. Esta propiedad puede ser tratada con métodos estadísticos no aplicados en los textos de cinética por lo que será un procedimiento alternativo al tradicional, en donde los datos se aplican directamente al método cinético requerido. El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos.

ABSTRACT

The concept of observable in chemical kinetics is a subject rarely addressed in the courses and texts the subject. This article shows examples where the reaction rate is monitored through indirect methods of measuring the concentration in time. It consists in measuring the value of a physical property called observable which is proportional to the concentration of any of the reactants or products. This property can be treated with statistical methods are not applied kinetic texts so it will be an alternative to the traditional procedure, where data are applied directly to the required rate method. The kinetic treatment with observable and statistical adjustments, develop skills for data processing and use of indirect physicochemical methods.

Introducción

La cinética química estudia la velocidad o rapidez con la que ocurre una reacción (Laidler y Meiser, 1997; Chang, 2002; Brown *et al.*, 1998; Ball, 2004). La velocidad *r* es la variación de una propiedad del sistema de reacción que cambia con el tiempo $r = \Delta x/\Delta t$, donde *x* es la propiedad del sistema (concentración, cantidad de moles, presión, conductividad, absorbancia, etc.).

El método químico directo de medir la concentración consiste en realizar titulaciones en reacciones lentas. Los métodos físicos son generalmente más exactos y menos laboriosos que los químicos. En ellos se suele medir una propiedad física del sistema reactivo en función del tiempo que es directamente proporcional a la concentración llamada observable (Harris, 1973) y designada en términos generales como λ. Esto permite seguir la reacción continuamente según se va produciendo.

Las reacciones 1 tiene lugar en fase gaseosa con un cambio en el número total de moles puede seguirse midiendo la presión *P* del gas o el volumen *V*

$2H_2O_{2(\ell)} + I^-_{(ac)} \rightarrow 2H_2O_{(\ell)} + O_{2\,(g)} + I^-_{(ac)}$ Rn. 1

Las reacciones que presentan color en un reactivo o producto pueden seguirse espectrofotométricamente, el observable es la absorbancia *A*. Reacción 2

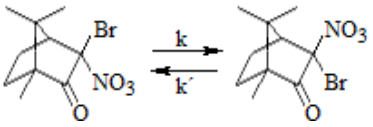
Cr^{3+} (amarillo) → Cr^{3+}• EDTA (azul) Rn. 2

Medir la conductividad de una reacción también es un método indirecto para evaluar la concentración, siendo la conductividad el observable. Reacción 3

$C_4H_9Cl_{(ac)} + H_2O_{(\ell)} \rightarrow C_4H_9OH_{(ac)} + H^+_{(ac)} + Cl^-_{(ac)}$ Rn. 3

Solución no conductora → Solución conductora

La rotación óptica α en compuestos ópticamente activos, es un observable, que puede emplearse en la ecuación de velocidad integrada para dar seguimiento a la cinética. Reacción 4



Rn. 4

Mutarrotación del ¶-bromonitroalcanfor

El tratamiento matemático considerado en la literatura (Harris, 1973; Barceló & Solís, 2010) tiene la condición de poner las expresiones de concentración en términos de observables λ en forma de cociente para eliminar los factores de proporcionalidad. En este artículo se derivan las ecuaciones de velocidad en términos de observables relacionando la gráfica de la curva de concentración molar en función del tiempo con la gráfica de observable en función del tiempo Figura 1 y Figura 2.

En la figura 1 por correlación se observa que la concentración inicial de A ($C_{A,0}$) es proporcional a la diferencia del valor del observable al inicio de la reacción ($\lambda A,_0$), y en el tiempo infinito cuando la reacción ya no avanza ($\lambda A,_\infty$). En la Ecuación 1 se muestra la equivalencia para el consumo del reactivo A. De la misma Figura se observa que la concentración de A en el tiempo ($C_{A,t}$ *o* C_A) es proporcional a la diferencia entre el observable en el tiempo ($\lambda A,_t$) y el observable en el tiempo infinito ($\lambda A,_\infty$). En la Figura 2 y Ecuación 2 se muestra la equivalencia para el consumo de A.

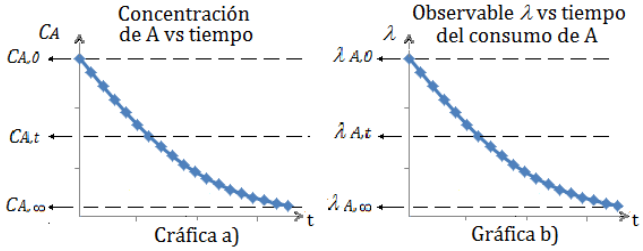


Figura 1. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del reactivo A en el tiempo en términos del observable λ. *CA.*

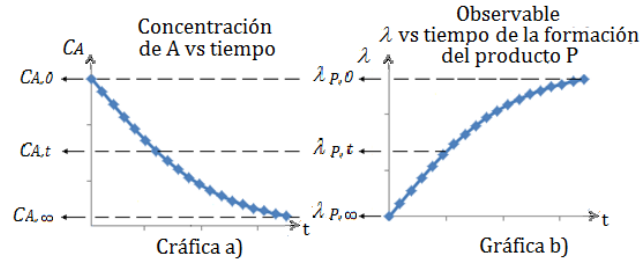


Figura 2. Gráfica a) Concentración del reactivo A en el tiempo. Gráfica b) Concentración del producto A en el tiempo en términos del observable λ.

$C_{A,0} \propto \lambda A,_0 - \lambda A,_\infty$ Ec. 1

$C_{A,t} = C_A \propto \lambda A,_t - \lambda A,_\infty$ Ec. 2

En las Ecuaciones 3 y 4 se muestra la equivalencia entre la concentración de A en el tiempo cero y en el tiempo t para el producto P en función de observables.

$C_{A,0} \propto \lambda P,_\infty - \lambda P,_0$ Ec. 3

$C_{A,t} = C_A \propto \lambda P,_\infty - \lambda P,_t$ Ec. 4

La figura 3 muestra las gráficas a) y b) que relacionan a la conversión *X* del reactivo A y su relación con su

observable λ en una reacción bidireccional o reversible, cuya conversión final está en equilibrio dinámico *Xe*.

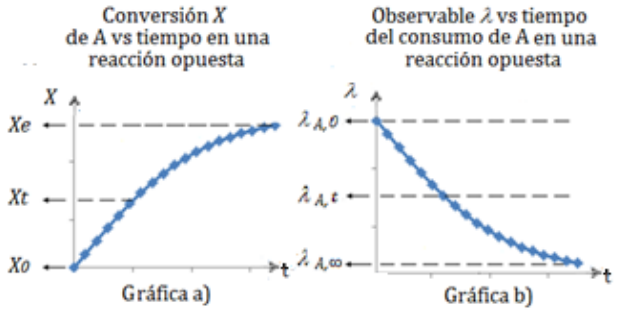


Figura 3. Gráfica a) Concentración del reactivo A en términos de la conversión *X*. Gráfica b) Conversión del producto A en el tiempo en términos del observable *λ*, para una reacción opuesta o bidireccional.

La Ecuación 5 muestra la relación entre la conversión *X* del reactivo A, a cualquier tiempo y el observable. La Ecuación 6 muestra la relación entre la conversión en el equilibrio *Xe* y el observable.

$$X \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,t} \qquad \text{Ec. 5}$$

$$Xe \propto \lambda_{A,0} - \lambda_{A,e} \qquad \text{Ec. 6}$$

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción A → P o A↔P, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P

Tabla 1. Ecuaciones de velocidad para la reacción A→P o A↔P, en términos de la concentración y en términos del observable del reactivo A o del producto P.

Orden	Ecuación de velocidad integrada en función de:		
	La concentración A o conversión *X*	Del observable del reactivo A	Del observable del producto P
Uno	$Ln(C_A/C_{A,0}) = -kt$	$Ln[(\lambda_{A,0}-\lambda_{A,\infty})/(\lambda_{A,t}-\lambda_{A,\infty})]=kt$	$Ln[(\lambda_{P,\infty}-\lambda_{P,0})/(\lambda_{P,\infty}-\lambda_{P,t})] = kt$
Uno reversible	$Ln[Xe/(Xe-X)] = (k\,C_{A,0}/Xe)\,t$	$Ln[(\lambda_{A,0}-\lambda_{A,e})/(\lambda_{A,t}-\lambda_{A,e})^*] = (k\,C_{A,0}/Xe)\,t$	$Ln[(\lambda_{A,e}-\lambda_{A,0})/(\lambda_{A,e}-\lambda_{A,t})] = (k\,C_{A,0}/Xe)\,t$
Dos	$(C_{A,0}-C_A)/C_A = C_{A,0}\,kt$	$(\lambda_{A,0}-\lambda_{A,t})/(\lambda_{A,t}-\lambda_{A,\infty}) = C_{A,0}\,kt$	$(\lambda_{P,t}-\lambda_{P,0})/(\lambda_{P,\infty}-\lambda_{P,t}) = C_{A,0}\,kt$

*$Xe - X = \lambda_{A,t} - \lambda_{A,e}$ $Xe =$

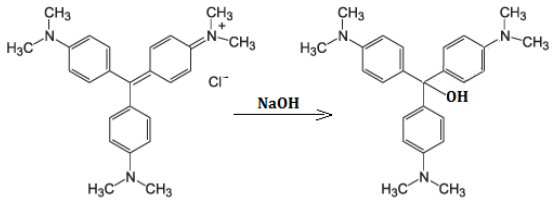
La ecuación de velocidad para cualquier reacción química debe determinarse de forma experimental lo que lleva a errores inherentes a la experimentación: por el método empleado, el instrumento y el observador. La aplicación de un ajuste estadístico en observables, como se ha reportado en otros artículos sobre la pertinencia de ajustar datos experimentales (Fernández et al., 2015) tiene como objetivo obtener resultados más cercanos a los esperados.

Metodología

Los datos del observable y tiempo que se reportan para las siguientes reacciones

A) Mutarrotación del π–bromonitroalcanfor llevada a cabo en cloroformo a 14°C. Reacción 4

B) Cinética de una reacción química seguida colorimétricamente para verificar un mecanismo de reacción. Hidroxilación del cristal violeta CV. Reacción 5

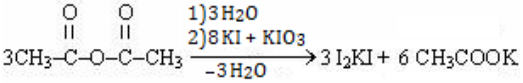


Rn. 5

C) Cinética de una reacción catalizada de agua oxigenada H_2O_2. Reacción 6

$$2H_2O_{2\,(l)} + I^-_{(ac)} \rightarrow 2H_2O + O_2 + I^-_{(ac)} \qquad \text{Rn. 6}$$

D) Cinética de una reacción de pseudoprimer orden seguida por el método colorimétrico. Reacción 7



Rn. 7

Los valores para: A) se obtuvieron de la literatura (Chang, 2002) Tabla 2. Para B) Tabla 4, C) Tabla 5 y D) Tabla 8, se tomaron de los resultados de los alumnos del Laboratorio de Cinética y Catálisis del "Manual de Prácticas de Cinética y Catálisis" (Ávila et al., 2012).

Resultados y discusión

A) La Tabla 2 presenta los datos de rotación óptica *α* y tiempo de la mutorrotación del π-bromonitroalcanfor.

Tabla 2. Datos de tiempo y ángulo de rotación óptica *α* de una reacción bidireccional. Mutarrotación del π-bromoalcanfor.

Tiempo [horas]	Rotación óptica *α* [grados]
En el tiempo cero α_0	189
3	169
5	156
7	146
24	84.5
72	37.3
En el equilibrio α_e	31.3

La mutarrotación es un ejemplo de reacción bidireccional de orden 1 en ambos sentidos (A↔B). Se sigue polarimetricamente por el cambio de los ángulos de rotación óptica α.

Aplicando los datos a la ecuación de velocidad integrada en términos del observable α para la cinética bidireccional Ecuación 7, se obtiene el valor de la constante K ($k+k'$) con un coeficiente de correlación de 1. Tabla 3.

$$\text{Ln}\,[(\alpha_0-\alpha_e)/(\alpha_t-\alpha_e)] = Kt \qquad \text{Ec. 7}$$

Tabla 3. Ecuación de velocidad integrada 7 en términos del observable α, el valor de K y el coeficiente de regresión.

Ecuación de regresión lineal de la velocidad integrada Ec. 7	$K = k + k'$	Coeficiente de regresión R^2
$y = 0.0454t + 0.0015$	0.0454	1

La figura 3 muestra el gráfico que ajusta la Ecuación 7

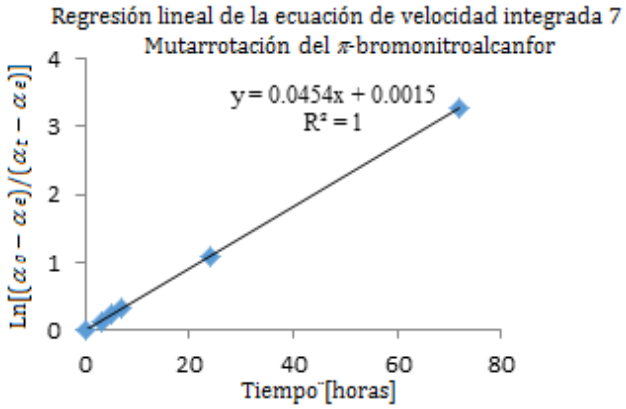


Figura 3. Recta ajustada de la cinética seguida con observable α de la mutarrotación del π bromonitroalcanfor.

B) La Tabla 4 presenta los datos de absorbancia y tiempo de la hidroxilación del CV con la base NaOH

TABLA 4 $C_{CV} = 5 \times 10^{-4}\ M$, $C_B = 2{,}5\ M$

CORRIDA 1, CV + 1 gota de base			*CORRIDA 2*, CV + 2 gota de base		
Tiempo (min)	Abs	Pend. inicial	Tiempo (min)	Abs	Pend. inicial
0	2,492	m^0_1	0	2,504	m^0_2
4	2,084	-0,102	4	1,696	-0,202
8	1,782		8	1,148	
12	1,52		12	0,760	
16	1,205		16	0,511	
20	1,076		20	0,358	
24	0,923		24	0,264	
28	0,872		28	0,208	

En la Figura 4 se muestra el gráfico de absorbancia vs tiempo de la disminución del color del CV cuando 2.5 mL van reaccionando con la base NaOH (1 y 2 gotas).

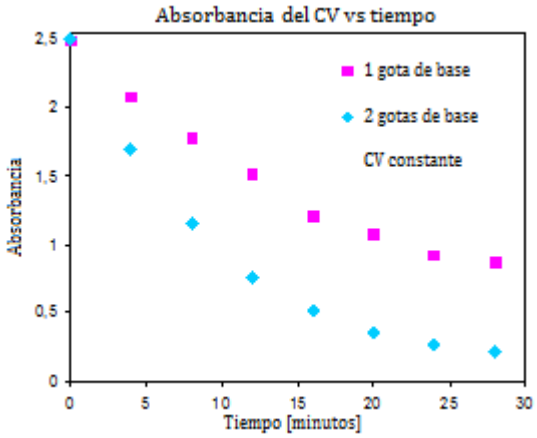


Figura 4. Variación de la absorbancia del CV cuando reacciona con NaOH. En rosa con 1 gota de base, en azul con 2 gotas.

Se observa que al duplicar la concentración de la base C_B, se duplica la pendiente inicial m^0 (cambio de absorbancia/tiempo), así que la base interviene en la reacción con un orden parcial de 1. El orden global de la reacción es de orden 2. La ecuación de velocidad de la hidroxilación del CV es la Ecuación 8 confirmando la cinética concertada con intermediario tetraedral.

$$Velocidad = kC_{CV}C_B \qquad \text{Ec. 8}$$

C) La Tabla 5 muestra los datos de cambio de presión en el tiempo de la descomposición catalizada del H_2O_2.

Tabla 5. presión en el tiempo de la descomposición catalizada del H_2O_2.

Tiempo [s]	P [$mm\ Hg$]
0	585.00
95	588.76
190	591.76
285	597.62
80	601.53
475	606.04
570	609.04
665	612.80
760	615.80
855	618.81
950	621.06
1045	624.07
1140	624.82
1235	626.32
1330	628.57
1425	629.32
1520	630.83
1615	631.58
1710	632.33

En la figura 5 se muestra el gráfico de la presión y el tiempo de la descomposición catalítica del H_2O_2 ajustada con el método estadístico de Regresión Logística (Fernández et al., 2015).

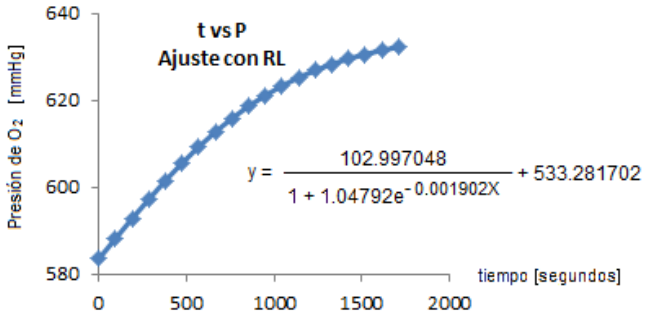


Figura 5. Curva presión de oxígeno vs tiempo de la reacción $2H_2O_2(\ell) + I^-(ac) \rightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$ ajustada con el método de Regresión Logística RL.

En la Tabla 6 se calcula el LN de las presiones ajustadas (leídas de la Figura 5 o calculadas con la ecuación de RL) para una cinética de orden 1 con observable.

Tabla 6. LN de las presiones ajustadas.

Tiempo [s]	Presión de O_2 ajustada P [mmHg] $y = \frac{102.997048}{1 + 1.04792e^{-0.001902X}} + 533.281702$	$LN \frac{P_f - P_o}{P_f - P}$
285	597.28	0.3305
380	601.55	0.4608
475	605.58	0.6014
570	609.33	0.7527
665	612.77	0.9151
760	615.88	1.0892
855	618.68	1.2763
950	621.16	1.4781

P_o = 583.58 mm Hg P_f = 632.27 mm Hg

La Tabla 7 muestra el cálculo de la constante de velocidad *k* a través del observable presión del oxígeno de la descomposición del H_2O_2 catalizada con yoduro, por el método integral y los datos de presión de la curva P y T ajustada con la regresión logística y la calculadora científica Texas Voyage™ 200 (Fernández & González, 2015; Texas instruments, 2004) Figura 5.

Tabla 7. LN de las presiones ajustadas.

Ecuación ajustada $LN \frac{P_f - P_o}{P_f - P}$ vs. t	k [s^{-1}]
y = 0.0017x - 0.2 R^2 = 0.9949	0.0017

D) La Tabla 8 muestra los datos de absorbancia y tiempo de la reacción de hidrólisis de una gota de anhídrido acético disuelto en una celda del espectrofotómetro Genesys en 2.5 mL de H_2O_2 un pequeño cristal de yoduro y otro de peryodato, reacción de pseudoprimer orden. Se sigue la absorbancia del I_2KI

Tabla 8. Datos de absorbancia y tiempo de la hidrólisis de una gota de anhídrido acético, y un cristal de I^- y otro de IO_3^- Serie 2 rosa en la Figura 6.

Tiempo [seg]	Absorbancia [A_t]
0	0,000
90	0,206
180	0,560
270	0,925
360	1,230
450	1,440
540	1,560
630	1,660
720	1,720
810	1,760
900	1,800
960	1,850
990	1,850
1,080	1,850 A_f

En la figura 6 se observan graficados en puntos negros los datos de absorbancia A y tiempo t de la reacción de hidrólisis del anhídrido acético, reacción de pseudoprimer orden, alcanzando el equilibro demasiado rápido. En puntos rosas la cinética con una gota de anhídrido, un cristal de yodo y otro de yodato, la reacción se hace lo suficientemente lenta para aplicar el método integral de primer orden con la absorbancia del triyoduro formado I_3^- (I_2KI) como observable.

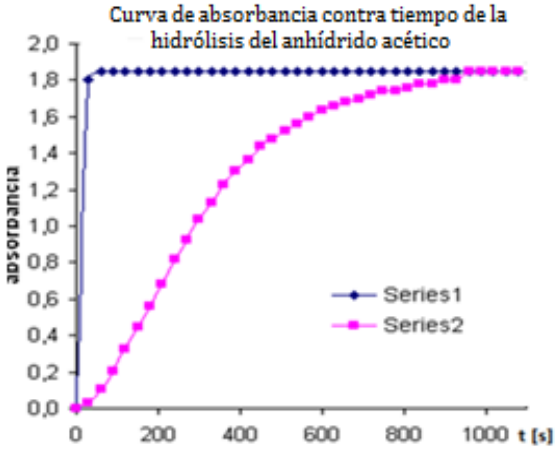


Figura 6. Absorbancia A del I_3^- formado en la hidrolisis del anhídrido acético. Reacción de pseudoprimer orden.

En la figura 7 se muestra la curva ajustada linealmente LN [Af /(Af – A)] contra el tiempo de reacción (cinética de pseudo primer orden).

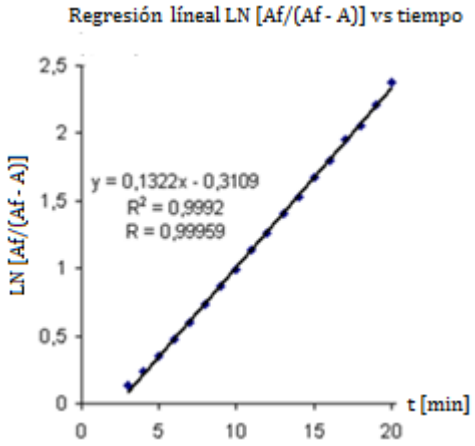


Figura 7. El coeficiente de correlación de 0.99959 del ajuste logaritmo natural LN de la absorbancia final A_f y la diferencia absorbancia final A_f menos la absorbancia en el tiempo A_t contra el respectivo tiempo, confirma la cinética de pseudoprimer orden.

Conclusiones

En este artículo se rescata el concepto de observable con ejemplos de reacciones que se monitorean con la rotación óptica, la absorbancia y la presión que son métodos indirectos de medir el cambio de concentración en el tiempo de reactivos o productos.

El uso de observables implica un instrumento que bien calibrado evita el error humano en la medición de la concentración, la cual es más exacta

La cinética se monitorea con mayor agilidad

Se evita el lavado de gran cantidad de material de vidrio

Las cinéticas son más limpias

Se evita el paso del cálculo de concentración a partir de su relación con la concentración por lo que hay ahorro de tiempo

El ajuste de las curvas de concentración con métodos estadísticos (no aplicados en los textos de cinética) mejoran el ajuste de datos, haciendo más significativo el aprendizaje

El tratamiento cinético con observables y ajustes estadísticos desarrollan competencias para el tratamiento de datos y uso de métodos fisicoquímicos indirectos.

Referencias

Ávila J.M., Corral L.E., Fernández S.L., Solís C.H.E. (2012). Manual de prácticas de Cinética y Catálisis. 1ª Ed. Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, p. 44-49. México. Recuperado el 3 de junio del 2016, de http://www.academia.edu/14750289/MANUAL_DE_PR%C3%81CTICAS_DE_CIN%C3%89TICA_Y_CAT%C3%81LISIS.

Barceló Q.I., Solís C.H. (2010). Cinética y Catálisis de las Reacciones Químicas en Fase Homogénea. 1ª Ed. Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, p. 37–41. México. Recuperado el 3 de junio del 2016, de *zaloamati.azc.uam.mx/bitstream/handle/.../**Cinetica_y_catalisis**. pdf?.4*

Brown T.L., LeMay H.E., Jr. Bursten B.E. (1998). Química la Ciencia Central. 7a. Ed. Prentice Hall, México.

Ball D.W. (2004). Fisicoquímica. 1sd edition. Thomson Learning, México D.F.

Chang R. (2002). Química. 7a. Ed. McGraw–Hill Interamericana Editores, S. A. de C. V., México D.F., p. 512-513.

Fernández S.L., Corral L.E., Hernández M.L., Pereyra R.C., Soto T.M., Estrada G.D. (2015). Técnicas de ajuste de las curvas de concentración en cinética química. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química* Vol. 1, número 1: 323-329.

Fernández-Sánchez L., Corral-López E., Estrada-Guerrero D., González-Martínez E., Hernández-Martínez L., Soto-Téllez M. L. (2015). Una aplicación del modelo de Regresión Logística en la Fisicoquímica experimental. *Av. cien. ing.* Vol. 6, número 2: 39-48. http://www.redalyc.org/pdf/3236/323639772004.pdf

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, Cd. México. http://zaloamati.azc.uam.mx/handle/11191/2764

Harris G. M. (1973). Cinética Química. Editorial Reverte, S. A., p. 47-49. España.

Texas instruments U.S.A. (2004). Instructivo Titanium-89/Voyage™ 200 Guidebook. pp. 598, 910, 1021. http://education.ti.com/es/latinoamerica/guidebook/details/es/FA1DC891957E4700B46A67255850C592/89ti

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Ingeniería Química

Universidad Autónoma Metropolitana
QM137

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis sustentable de 2-metílpiridina y piridina a partir de acetol: análisis termodinámico

Pala Rosas Israel[1], Contreras Larios José Luis[2], Salmones Blásquez José[1*], Tapia Medina Carlos[2]

[1]Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE SEPI, UPALM, Av. IPN s/n, Ciudad de México. C.P.07738, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: jose_salmones@yahoo.com.mx

Recibido:

23/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Acetol, 2-metílpiridina, reacción de Chichibabin

Keywords

Acetol, 2-methylpyridine, Chichibabin reaction

RESUMEN

Se realizó un análisis termodinámico del sistema de aminociclización de acetol en presencia de amoniaco para producir 2-metílpiridina y piridina, tomando en cuenta los calores de reacción, las energías libres de Gibbs y las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas considerando dos reacciones simultáneas que producen la alquílpiridina y piridina, respectivamente. Se estimaron las distribuciones de los productos de reacción tras establecer las relaciones de equilibrio en términos de los avances de reacción y resolviendo el sistema de ecuaciones simultáneas no lineales haciendo uso del método de Newton-Raphson aplicado a dos variables. Los resultados indican que dependiendo de la temperatura de operación el sistema puede ser exotérmico o endotérmico y termodinámicamente factible, y que en el equilibrio es posible alcanzar la conversión completa, sin embargo, el incremento de la temperatura implica el aumento de subproductos gaseosos, así como la producción de piridina.

ABSTRACT

It was performed a thermodynamic analysis of the aminocyclization system of acetol in presence of ammonia to produce 2-methylpyridine and pyridine regarding calculations of heats of reaction, Gibbs free energies and equilibrium constants at different temperatures taking into account two simultaneous reactions which respectively produce the alkyl pyridine and pyridine. The product distributions were estimated after establishing the equilibrium relations in terms of reaction coordinates and by solving the system of simultaneous nonlinear equations by the Newton-Raphson method applied to two variables. Results indicate that depending on the temperature, the system may be exothermic or endothermic but thermodynamically feasible and at the equilibrium it is possible to reach the complete conversion of reactants, however, the temperature increase implies the increase of gaseous by-products as well as the formation of pyridine.

Introducción

A causa de la creciente demanda energética ocasionada por el aumento excesivo de la población, la contaminación ambiental derivada del uso irracional de recursos, la dependencia de las economías hacia el mercado del petróleo en contraste con la falta de impulso a la industria en general, en los últimos años se han realizado esfuerzos en cuanto a investigación y desarrollo de tecnologías para la producción de compuestos de valor agregado y de interés tecnológico a partir de materias primas derivadas de la biomasa mediante procesos amigables con el medio ambiente.

Por otra parte, los compuestos piridínicos son de gran importancia en diversas industrias pues tienen utilidad como disolventes y reactivos para la síntesis de fármacos, polímeros, insecticidas, herbicidas, colorantes, adhesivos y explosivos o como desnaturalizantes en mezclas anticongelantes y en alcohol etílico (Shimizu et al., 1998; Shimizu et al., 2012), siendo de los más importantes la piridina; la serie de metílpiridinas: 2-, 3- y 4-metílpiridina (conocidas también como α-, β- y γ-picolina, respectivamente); 2,6-lutidina, 3,5-lutidina y la 2-metil-5-etílpiridina, obtenidas a partir de la carbonización o pirólisis del alquitrán de hulla (Boodman et al., 1961).

No obstante, la demanda requerida por el mercado ha originado la necesidad de desarrollar métodos de síntesis a partir de moléculas acíclicas como alcoholes, aldehídos, cetonas, compuestos dicarbonílicos, dicianoalcanos, alquenos y alquinos, sin embargo, el proceso de mayor aplicación ha sido la condensación de aldehídos y/o cetonas con amoniaco mediante la reacción de Chichibabin. El principio de síntesis se basa en que, en presencia de amoniaco, los compuestos carbonílicos pueden condensar en alquílpiridinas con números pares o impares de átomos de carbono dependiendo de la mezcla reactiva inicial (Weissermel y Arpe, 1997). De este modo, se ha industrializado la producción de piridina a partir de la reacción de una mezcla de acetaldehído y formaldehído con amoniaco en fase gas sobre un catalizador ácido, obteniéndose 3-metílpiridina como subproducto en una relación ~1:2 con respecto a la piridina y cantidades menores de 2- y 4-metilpiridína, sin embargo la baja selectividad de este proceso hacia las alquílpiridinas ha significado hasta ahora que la economía del producto principal determina el precio y disponibilidad de los productos secundarios, de modo que los productores de piridina han sido capaces de controlar la cantidad y precio de las metílpiridinas en el mercado (Chuck, 2006).

La Figura 1 muestra las estructuras más importantes obtenidas a partir de la molécula de 2-metílpiridina, siendo precursor de la 2-vinílpiridina empleada como adhesivo industrial, mientras que a partir de una reacción de fotoclorinación se produce nitrapirina que se emplea como inhibidor de nitrificación en agricultura, así como bactericida del suelo. Por otra parte, también se utiliza en la producción de compuestos con actividad farmacológica como la butoprozina que se emplea como antiarrítmico o los piridincarbinoles obtenidos a partir del ácido picolínico (Shimizu et al., 2012).

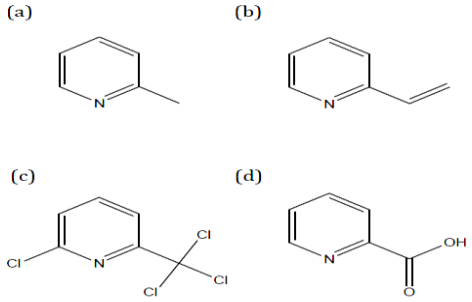


Figura 1. Estructuras de (a) 2-metílpiridina, (b) 2-vinílpiridina, (c) nitrapirina y (d) ácido picolínico.

Bajo este panorama, es evidente la necesidad de investigar y diseñar procesos de producción de compuestos piridínicos a partir de materias primas renovables para lo cual el empleo del acetol, producido a partir de la deshidratación del glicerol resultante de la transesterificación de triglicéridos, representa una alternativa potencial en la reacción de Chichibabin. De este modo, debido a que la termodinámica proporciona información valiosa como el calor liberado o absorbido por un sistema reactivo, el efecto de la temperatura sobre el progreso de las reacciones y en la composición de equilibrio, este trabajo se centra en el estudio termodinámico de las reacciones de síntesis de 2-metílpiridina y piridina mediante la aminociclización de acetol como proceso alterno a la síntesis comercial a partir de formaldehído y acetaldehído.

Metodología

Análisis termodinámico

Para una reacción química hipotética del tipo de la ecuación 1, donde ν_i son los coeficientes estequiométricos de los reactivos R y productos P, respectivamente.

$$\sum_{R} \nu_i R_i \rightleftarrows \sum_{P} \nu_i P_i \qquad (1)$$

La energía libre del sistema disminuye continuamente expresándose dicho cambio como (De Nevers, 2001):

$$\Delta G^{\circ}_{r} = \sum_{P} G_{f,i}\,\nu_i - \sum_{R} G_{f,i}\nu_i \qquad (2)$$

donde $\Delta G_{f,i}$ son las energías de Gibbs de formación de los productos y reactivos respectivamente las cuales se encuentran reportadas en bibliografía para muchos compuestos orgánicos e inorgánicos en estado estándar. Cuando la energía libre ha alcanzado el nivel más bajo posible, la velocidad de reacción tiende a cero y se considera que se ha alcanzado el equilibrio, pudiendo expresarse una constante en términos de las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio, K_C, en la forma:

$$K_C = \left(\frac{C_{P1}^{p1} C_{P2}^{p2} \dots C_{Pj}^{pj}}{C_{R1}^{r1} C_{R2}^{r2} \dots C_{Ri}^{ri}}\right) \qquad (3)$$

Por otra parte, en condiciones de equilibrio químico, la variación de la energía libre de Gibbs de un sistema reactivo puede expresarse de acuerdo a:

$$\Delta G^{\circ}_{r} = -RT\ln K \qquad (4)$$

donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura de reacción y K es la constante de equilibrio adimensional del sistema de reacción la cual describe el miembro más favorecido, que serán los productos en el caso de que $K > 1$ y los reactantes si $K < 1$. Si se resuelve la ecuación 4 para ln K y se deriva con respecto a T considerando la definición de la función de Gibbs, obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta H^{\circ}_{r}}{RT^2} \qquad (5)$$

La ecuación 5, conocida como la ecuación de Van't Hoff, expresa la variación de la constante de equilibrio respecto a la temperatura, en términos de la entalpía de reacción, ΔH_r. Si se integra entre T=298.15 y una temperatura T, se expresa como:

$$\ln\frac{K_p(T)}{K_p(298.15)} = \int_{298.15}^{T} \frac{\Delta H_r(T)}{RT^2}\,dT \qquad (6)$$

El empleo de la ecuación anterior implica conocer la dependencia de la variación de entalpía de reacción con la temperatura que podemos conocer a partir de la siguiente expresión, donde ΔC°_{p} es la diferencia entre las capacidades caloríficas a presión constante de los productos y reactivos:

$$\Delta H_r(T) = \Delta H_r(298.15) + \int_{298.15}^{T} \Delta C^{\circ}_{p}\,dT \qquad (7)$$

De este modo, si se relacionan las ecuaciones 4, 6 y 7 es posible realizar un análisis termodinámico de un sistema reactivo en términos de las entalpías, energías libres de Gibbs y de las constantes de equilibrio a temperaturas diferentes.

Adicionalmente, si se considera la coordenada de reacción, ε, como la extensión o grado al cual ha tenido lugar una reacción, para reacciones independientes las fracciones molares de los compuestos involucrados en el sistema de reacción están dadas por (Smith et al., 2005):

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j \nu_{i,j}\varepsilon_j}{n_0 + \sum_j \nu_j \varepsilon_j} \qquad (8)$$

donde n_{i0} son los moles de la i-ésima especie al inicio de la reacción, n_0 son los moles totales iniciales, $\nu_{i,j}$ es el número estequiométrico del compuesto i en la reacción j, ν_j es la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de los productos y reactivos involucrados en la reacción j y, ε_j es el avance de la j-ésima reacción.

Por otra parte, cuando el estado de equilibrio de un sistema reactivo depende de dos o más reacciones independientes, la composición de equilibrio puede encontrarse a partir de las constantes de equilibrio y de las coordenadas de reacción asociadas a cada reacción, involucrada en el sistema. Así, para un sistema de reacciones múltiples en el cuál la mezcla de equilibrio es un gas ideal (P°=1 Atm):

$$\prod_i (y_i)^{\nu_{i,j}} = \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{-\nu_j} K_j \qquad (9)$$

con

$$K_j = exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{j}}{RT}\right) \qquad (10)$$

Así, para r reacciones independientes existen r ecuaciones individuales de esta clase y las y_i se pueden eliminar considerando la ecuación 11 a favor de las r coordenadas de reacción ε_j.

Aplicación del método de Newton-Raphson en la estimación de composiciones de equilibrio en sistemas reactivos

Debido a que las ecuaciones generadas a partir de las relaciones de equilibrio y la estequiometría de las reacciones conducen a un sistema de ecuaciones

simultáneas no lineales, considerando los *r* avances de reacción ε_j como variables independientes, el método de Newton-Raphson puede emplearse para resolverlas simultáneamente. El modelo para *n* incógnitas tiene la forma general (Constantinides y Mostoufi, 1999):

$$\begin{aligned} f_1(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \\ f_2(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \\ &\vdots \\ f_n(x_1, x_2, \ldots, x_n) &= 0 \end{aligned} \qquad (11)$$

donde f_i son las *n* funciones no lineales continuas y diferenciables de *n* variables ε_j. La linearización de este conjunto por la aplicación de la expansión de series de Taylor truncando las derivadas de segundo orden y mayores produce una matriz de *n*x*n* del tipo:

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \frac{\partial f_1}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial f_2}{\partial x_1} & \frac{\partial f_2}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_2}{\partial x_n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \frac{\partial f_n}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \vdots \\ \delta_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ \vdots \\ -f_n \end{pmatrix} \qquad (12)$$

Donde cada δ_i es una variable de corrección entre dos valores obtenidos de una iteración a otra para las *n* variables independientes como se expresa en la ecuación 14:

$$\begin{aligned} \delta_1 &= x_1 - x_1^{(1)} \\ \delta_2 &= x_2 - x_2^{(1)} \\ &\vdots \\ \delta_n &= x_n - x_n^{(1)} \end{aligned} \qquad (13)$$

El sistema no lineal se resuelve a partir del siguiente procedimiento:

(1) Escribir las ecuaciones de las constantes de equilibrio en términos de los avances de reacción ε_j, en forma explícita, tal como en la ecuación 11.

(2) Asumir un valor inicial para cada variable ε_j.

(3) Evaluar la matriz Jacobiana y el vector de funciones y resolver el sistema de la ecuación 13.

(4) Sustituir los valores de cada δ_i en la ecuación 14 y encontrar los nuevos valores de ε_j.

(5) Repetir el procedimiento hasta cumplir con el criterio de convergencia determinado previamente, que en este trabajo se estableció:

$$Error = \left| x_i^n - x_i^{n-1} \right| = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (x_i^n - x_i^{n-1})^2} \leq 1 \times 10^{-4} \qquad (14)$$

Resultados y discusión

Análisis termodinámico

Para el desarrollo del balance termodinámico del sistema reactivo se realizó en primer término el cálculo de las entalpías, de las energías libres de Gibbs y de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas. Se consideraron dos reacciones simultáneas como se presenta en la Figura 2.

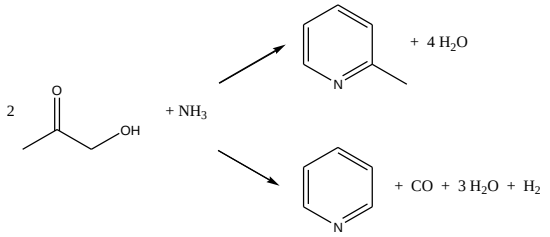


Figura 2. Reacciones de formación de 2-metílpiridina y piridina a partir de acetol y amoniaco.

En la Figura 3 se muestra la dependencia de las constantes de equilibrio de las reacciones con respecto a la temperatura mientras que en la Tabla 1 se presentan los calores de reacción y las energías libres de Gibbs correspondientes. A partir del comportamiento de ln K_p y de los valores de ΔG_r, se aprecia que ambas reacciones simultáneas son espontáneas en el intervalo de temperatura estudiado, sin embargo, la formación de 2-metílpiridina predomina desde los 400 K hasta los 700 K con valores de ln K_p entre 47 y 32, mientras que la segunda reacción presenta valores entre 23 y 39 siendo la reacción principal del sistema después de los 750 K. Aunque no existe un estudio experimental empleando acetol como reactivo, el comportamiento de las constantes de equilibrio con respecto a la temperatura concuerda con los reportes sobre aminociclización de otros compuestos carbonílicos como formaldehído y acetaldehído o acroleína, los cuales se hacen reaccionar a temperaturas entre 673 y 773 K (Shimizu et al., 1998; Shimizu et al., 2012).

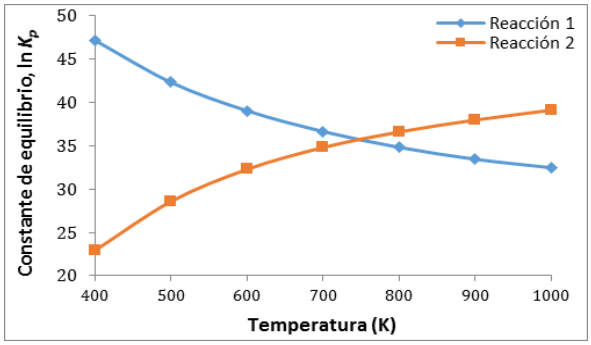


Figura 3. Constantes de equilibrio en función de la temperatura de las reacciones de aminociclización de acetol.

En cuanto a los calores de reacción, la formación de 2-metílpiridina libera en promedio 80.7 kJ/mol, mientras que la producción de piridina consume aproximadamente 94.5 kJ/mol.

Tabla 1. Entalpías de reacción y energías libres de Gibbs de reacción del sistema de aminociclización de acetol.

Temperatura (K)	Reacción 1		Reacción 2	
	ΔH_r (kJ/mol)	ΔG_r (kJ/mol)	ΔH_r (kJ/mol)	ΔG_r (kJ/mol)
298.15	-82.10	-137.74	90.41	-33.32
400	-80.45	-157.00	94.65	-76.24
500	-79.82	-176.05	96.68	-118.85
600	-80.06	-194.87	96.90	-161.12
700	-80.84	-213.35	95.73	-202.67
800	-81.60	-231.69	93.93	-243.60
900	-81.69	-250.33	92.28	-284.30
1000	-80.36	-269.99	91.56	-325.41

Estimación de composiciones de equilibrio

Por otra parte, relacionando las ecuaciones 8 y 9 es posible generar una ecuación para cada reacción independiente a manera de expresar las constantes de equilibrio en términos de los *r* avances de reacción, por lo tanto, el sistema de ecuaciones resultante para las reacciones entre acetol y amoniaco está compuesto por las ecuaciones 15a y 15b:

$$\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-2} K_1 = \frac{\varepsilon_1(4\varepsilon_1+3\varepsilon_2)^4}{(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2)(2-2\varepsilon_1-2\varepsilon_2)^2(3+2\varepsilon_1+4\varepsilon_2)^2} \quad (15a)$$

$$\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-4} K_2 = \frac{4\varepsilon_2^4(4\varepsilon_1+3\varepsilon_2)^2}{(1-\varepsilon_1-\varepsilon_2)(2-2\varepsilon_1-2\varepsilon_2)^2(3+2\varepsilon_1+4\varepsilon_2)^4} \quad (15b)$$

A partir de las constantes de equilibrio a diferentes temperaturas y de la resolución independiente de los sistemas de ecuaciones 15 por el método de Newton-Raphson, se estimaron los avances de reacción y considerando la ecuación 8 se obtuvieron las composiciones de equilibrio de las mezclas de productos del sistema reactivo a diferentes temperaturas, presentadas en la Figura 4. En concordancia con las constantes de equilibrio de las reacciones 1 y 2, la producción de 2-metílpiridina predomina hasta los 700 K, decreciendo de $y_{2\text{-}metílpiridina}$=0.19 hasta 0.10, lo que representa entre el 96 y el 57% de la fracción orgánica; por el contrario, la fracción molar de piridina aumenta con el incremento de la temperatura de reacción después de los 400 K predominando su producción después de los 750 K hasta un máximo de $y_{piridina}$=0.11 o 73% en los productos orgánicosa los 1000 K. Este comportamiento puede explicarse en términos de las entalpías de reacción considerando que la formación de piridina en este sistema presenta naturaleza endotérmica en el intervalo de temperatura estudiado, favoreciéndose la decarbonilación de acetol con el aumento de temperatura, lo cual está en concordancia con estudios experimentales sobre la decarbonilación catalítica de compuestos carbonílicos (Bercés, 1972; Bowker et al., 2007; Moldoveanu, 2010).

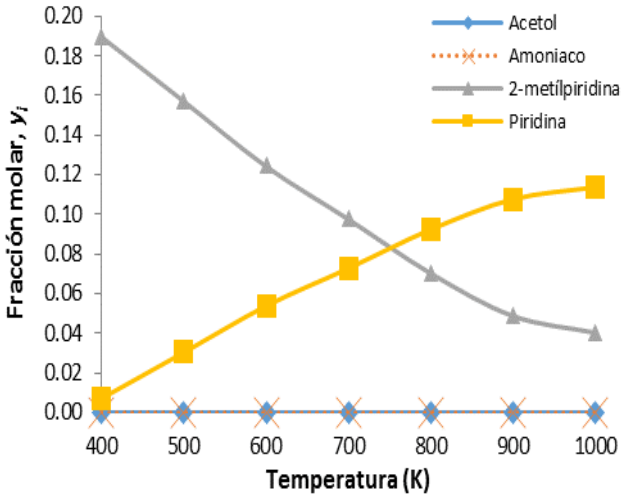


Figura 4. Distribución de productos de las reacciones de aminociclización de acetol: (a) piridinas.

Con respecto a los subproductos -H_2O, CO e H_2-, el agua es la que se presenta en mayor proporción con y_{H2O}=0.78-0.50 en el intervalo de temperatura estudiado, mientras que las fracciones molares de CO e H_2 aumentan constantemente como consecuencia del aumento en la producción de piridina.

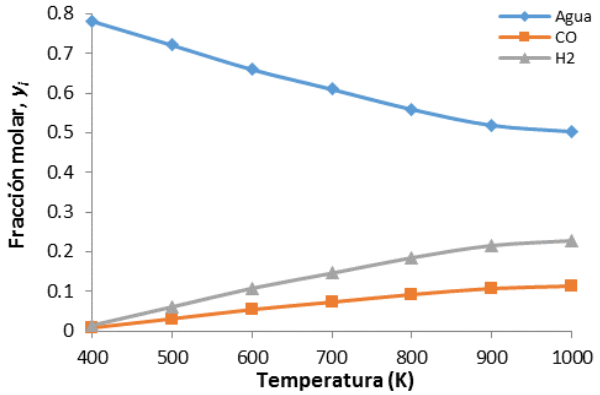


Figura 4. Distribución de productos de las reacciones de aminociclización de acetol: (b) productos gaseosos.

Finalmente, considerando las entalpías de las reacciones independientes y los avances de reacción calculados a partir de la resolución de las ecuaciones 15, se estimaron las entalpías del sistema global a las diferentes temperaturas, como se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Entalpías globales del sistema de aminociclización de acetol a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	ΔH_r (kJ/mol)
400	-73.97
500	-51.18
600	-26.58
700	-5.44
800	17.97
900	37.83
1000	46.34

Conclusiones

La aminociclización entre acetol y amoniaco es un sistema de reacción exotérmico hasta los 700 K, el cual se efectúa a partir de dos rutas simultáneas obteniéndose 2-metílpiridina y piridina como productos principales de interés económico e industrial.

A pesar de que la formación de 2-metílpiridina es exotérmica y la formación de piridina es endotérmica, ambas rutas son factibles desde el punto de vista termodinámico y es posible que se alcance una conversión completa en el intervalo de temperatura estudiado predominando la producción de 2-metílpiridina entre los 400 y 700 K, para fracciones molares comprendidas entre valores de 96 y 57%, mientras que es posible obtener hasta 73% de piridina, en la fracción orgánica después de los 800 K.

Agradecimientos

J. Salmones e I. Pala, agradecen al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado al proyecto de investigación 20161331 “Modelamiento, sintesis y caracterizacion de un proceso catalitico para obtener 3 metilpiridina a partir de glicerol”.

Referencias

Bérces T. (1972). The decomposition of aldehydes and ketones. *Comprehensive chemical kinetics*, Vol. 5, 234-380.

Boodman N.S., Hawthorne J.O., Masciantonio P.X., Simon A.W. (1961). Synthetic and natural sources of the pyridine ring in Pyridine and its derivatives: Part one. John Wiley & Sons, Inc., pp-183-308.

Bowker M., Holroyd R., Perkins N., Bhantoo J., Counsell J., Carley A., Morgan C. (2007). Acetaldehyde adsorption and catalytic decomposition on Pd(110) and the dissolution of carbon. *Surface science*, 601, 3651-3660.

Chuck R. (2006). Green sustainable chemistry in the production of nicotinates. Lonza AG. Lonzastrasse, 3930 Visp, Switzerland, pp-1-14.

Constantinides A., Mostoufi N. (1999). Numerical methods for chemical engineers with MATLAB applications. USA: Prentice Hall PTR, pp.45-49.

De Nevers N. (2001). Physical and chemical equilibrium for chemical engineers. USA: John Wiley and Sons, Inc., pp-309-354.

Lazdin’sh I.Y., Avots A.A. (1980). Catalytic methods of obtaining pyridine bases. Plenum Publishing Corporation. pp-823-837.

Moldoveanu S.C. (2010). Pyrolysis of aldehydes and ketones. *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*, Vol. 28, 397-418.

Reddy K.S.K., Srinivasakannan C., Raghavan K.V. (2012). Catalytic Vapor Phase Pyridine Synthesis: A Process Review. *Catal. Surv. Asia*, 16:28–35.

Shimizu S., Abe N., Iguchi A., Sato H. (1998). Synthesis of pyridine bases: general methods and recent advances in gas phase synthesis over ZSM-5 zeolite. *Catalysis Surveys from Japan,* 2, 71–76.

Shimizu S., Watanabe N., Kataoka T., Shoji T., Abe N., Morishita S., Ichimura H. (2012). Pyridine and pyridine derivatives. Ullmann’s Encyclopedia of industrial chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, pp-557-589.

Smith J., Van Ness H., Abbott M. (2005). Introduction to chemical engineering thermodynamics. USA: McGraw Hill Higher Education, pp-483-528.

Weissermel K., Arpe H.J. (1997). Industrial Organic Chemistry. VCH Publishers.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Microscopía

Universidad Autónoma Metropolitana
QM144

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estudio de MEB, de estatosporas fósiles de crisofíceas del suelo lacustre del Municipio de Lerma de Villada, Edo. de México

Almanza Hernández Fernando*, González Díaz Francisco, Rangel Núñez José Luis

Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, Departamento de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamaulipas, Ciudad de México. C.P. 02120. México.

*Autor para correspondencia: fah@correo.azc.uam.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

31/Julio/2016

Palabras clave

Crisofícea, estatosporas, MEB

Keywords

Chrysophyta, statospores, MEB

RESUMEN

La microscopia electrónica de barrido es una técnica utilizada para la obtención de imágenes en alta resolución y capaz de observar a gran detalle características morfológicas y estructurales de muestras en estudio. En este trabajo se describe la morfología de seis tipos de estatosporas fósiles de crisofíceas, siendo comunes en cuerpos de agua dulce, haciendo uso del microscopio electrónico de barrido, se analizó una muestra recolectadas a 5.50 m de profundidad del suelo lacustre en el municipio de Lerma de Villada en el Estado de México. Las estatosporas están representadas por dos especímenes esféricos de superficie lisa que carecen de ornamentación y cuatro formas esféricas con ornamentación variada en su superficie; con diámetros variados desde 7.73 a 16 µm.

ABSTRACT

The scanning electron microscopy is a technique used to obtain high resolution images and able to observe in great detail morphological and structural characteristics of samples under study. In this paper described the morphology of six types of fossil statospores of chrysophyta, being common in freshwater bodies, using the scanning electron microscope, was analyzed a sample collected at 5.50 m depth of the lake floor in the municipality of Lerma Villada in the State of Mexico.
The statospores are represented by two spherical specimens lacking smooth surface ornamentation, and four spherical shapes with ornamentation on its surface; diameters varying from 7.73 to 16 µm.

Introducción

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica ampliamente utilizada en la investigación de materiales, capaz de producir imágenes en alta resolución, permitiendo estudiar la morfología, topografía, composición química y estructura de diversos materiales (Josué Clavijo, 2013). La microscopia como área multidisciplinaria es aplicable a muchos tipos de muestras conductoras, semiconductoras e inclusive no conductoras; siendo de gran utilidad para el estudio de la morfología de las estatosporas fósiles.

Las estatosporas o estomatoquistes (Figura 1); son estructuras conformadas por silicio, producidas en forma endógena por las algas de la clase Crisófitos (*Chrysophyta*), que se les conoce en general como "algas doradas", siendo comunes en cuerpos de agua dulce. La gran variedad de algas crisofitas tienen bien definido su hábitat con cierta tolerancia a la variación de temperatura, salinidad y pH (Roijackers y Kessels, 1986).

La morfología de las estatosporas es muy diversa, pero se cree que es específica para cada especie de crisofita (Sandgren y Smol, 1991; Simola, 1991); Las formas pueden ser esféricas u ovaladas cuyos diámetros van de 2 µm hasta 30 µm (Duff et al., 1995), con un poro simple que puede estar rodeado de collar más o menos elaborado, presentan superficie lisa o porosa, con presencia o ausencia de ornamentación con una gran variedad de patrones y estructuras (Facher y Schmidt, 1996). Son muy abundantes en sedimentos de formación lacustre siendo resistentes a la disolución y ataque bacteriano, preservándose en muy buen estado (Vigna, 1995).

En la actualidad existen más de 400 morfologías diferentes en varias regiones del mundo, incluyendo Rusia (Firsova et al., 2008), China (Pang y Wang, 2013), México (Sánchez et al., 2000), Argentina (Vigna, 1995), entre otros.

La morfología de las estatosporas es de gran interés en los estudios paleolimnológicos, ya que estas características pueden ayudar a reconstruir la naturaleza y/o variabilidad ambiental de un lago o de su entorno en el pasado a partir de sus sedimentos acumulados durante cientos o miles de años (Caballero, 2013).

En México las estatosporas no son muy conocidas, siendo el propósito de iniciar un estudio en nuestro país de estos microfósiles desde un punto de vista morfológico. En esta primera contribución se describen seis estatosporas fósiles del suelo lacustre del municipio de Lerma de Villada, en el estado de México.

En 1983 fue creada el Grupo Internacional de Trabajo para las Estatosporas, con la finalidad de dar algunos lineamientos para la descripción y determinación de las estatosporas fósiles en base al código botánico internacional (Sánchez et al., 2000), esto debido a que la taxonomía para las estatosporas no está bien desarrollada, haciendo difícil saber que especie de crisofitas producen determinado morfotipo de estatospora.

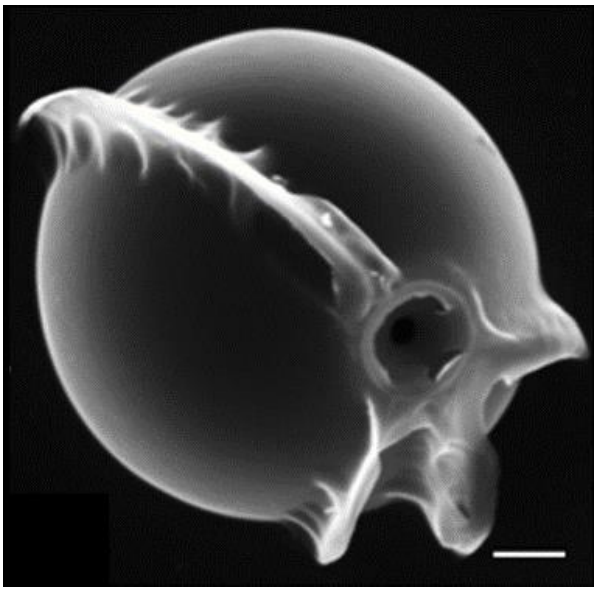


Figura 1. Estatospora esférica con superficie ornamentada y poro simple cónico con collar (Pang, 2013).

El área de estudio se ubica geográficamente entre los paralelos 18° 17' 49" latitud norte y a los 99° 31' 20" de longitud oeste del Meridiano de Greenwich. El territorio que comprende el municipio de Lerma es bastante irregular y ocupa parte del valle de Toluca-Lerma con lomeríos y cerros de la sierra de Las Cruces, presentando algunos valles intermontañosos como el de Salazar. El resto del terreno es de tipo montañoso. La parte oriental de la municipalidad se encuentra ocupada por montañas graníticas, siendo el terreno seco y es fértil en la zona que ocupa la Ciénega o laguna de Lerma, en donde el terreno es húmedo. Su composición geológica se encuentra conformada principalmente por rocas ígneas, entre ellas la andesita y el basalto; su superficie geográfica se encuentra representada por brechas volcánicas y tobas. En la parte poniente del municipio de Lerma, de norte a sur, se localizan suelos lacustres y aluviales. (Lerma de Villada, s/f).

Metodología

La obtención de muestra del subsuelo se llevó acabo a una profundidad promedio de 5.50 m. por debajo del nivel del terreno, empleándose tubo shelby o también llamado tubo de pared delgada; siendo el espesor de la muestra recuperada de 80 cm.

De la muestra total se tomaron 3 porciones aleatorias de aproximadamente 50 g, secándose a temperatura constante de 105°C por 16 hrs. Posteriormente cada muestra se disgrego cribándose por la criba No. 200, y tomándose una pequeña porción del material que paso está criba, se adhirió a la cinta de carbón para su análisis en MEB.

El estudio de la morfología de las estatosporas se realizó utilizando el microscopio de electrónico de barrido ZEISS del Laboratorio de Microscopia Electrónica de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería, plantel Azcapotzalco, modelo SUPRA 55 VP a una distancia focal variable de 2.6 a 4.2 mm y 1.5 a 2.0Kv, Utilizando para la toma de imágenes en alta definición el detector de electrones secundarios SE2.

Las características morfológicas fueron comparadas siguiendo los criterios establecidos por el Atlas of Chrysophycean Cysts (Duff et al., 1995) y el Atlas of Chrysophycean Cysts Volume II (Wilkinson et al., 2001), asignándoles a cada uno de ellos un número único.

Resultados y discusión

Estatospora No.1 (Figura. 2a)

Descripción: Estatospora esférica de superficie lisa sin ornamentación con poro bien definido con ausencia de collar.

Similar a la estatospora #9 (Duff et al., 1995).

Dimensiones: Diámetro del cuerpo: 7.73 µm; diámetro del poro: 0.88 µm.

Afinidad biológica: Estatospora probablemente producida por una gran variedad de especies, incluyendo Chrysoiepidomonas dendroiepidota (Peters y Andersen, 1993)

Ecología: Estatospora tolerante a un amplio rango de variables ambientales incluyendo el pH, temperatura (Duff y Smol, 1988), y a la salinidad (Pienitz et al., 1992).

Estatospora No.2 (Figura. 2b)

Descripción: Estatospora esférica de superficie ligeramente porosa, poro regular con collar ornamentado, rodeado de verrugas espaciadas densamente en la parte superior.

Esta forma es descrita por primera vez y no se encontró afinidad con otras formas estudiadas.

Dimensiones: Diámetro del cuerpo: 14.20 µm; diámetro del poro: 1.3 µm; diámetro del collar: 2.8 µm.

Afinidad biológica: Desconocida.

Ecología: Desconocida.

Estatospora No.3 (Figura. 2c)

Descripción: Estatospora esférica con superficie ornamentada con espinas truncadas espaciadas de forma irregular, con poro cóncavo y collar ornamentado.

Similar a la estatospora #31 (Duff et al., 1995).

Dimensiones: Diámetro del cuerpo 12.80 µm; diámetro del poro: 1.12 µm; diámetro del collar: 3.92 µm.

Afinidad biológica: Desconocida

Ecología: Es probable que sea producido por una especie que es tolerante con el agua fría (Duff y Smol, 1988).

Estatospora No.4 (Figura. 2d)

Descripción: Estatospora esférica de superficie lisa sin ornamentación con poro regular con collar ancho interno y cuello externo.

Similar a la estatospora #310 (Wilkinson et al., 2001).

Dimensiones: Diámetro del cuerpo: 12.80 µm; diámetro del poro: 0.99 µm; diámetro de collar interno: 2.69 µm; diámetro de collar externo: 5.42µm.

Afinidad biológica: Desconocida.

Ecología: Estatospora encontrada en lagos ligeramente alcalinos pH 7.6 (Pienitz et al., 1997).

Estatospora No.5 (Figura. 2e)

Descripción: Estatospora esférica con dos tipos de ornamentación, consistente en poros de diámetros variables y depresiones circulares sin un arreglo definido con poro cónico bien definido con ausencia de collar.

Esta forma es descrita por primera vez y no se encontró afinidad con otras formas estudiadas.

Dimensiones: Diámetro del cuerpo: 13.54 µm; diámetro del poro 1.02 µm; diámetro de poros de superficie: 0.3 a 0.5 µm; diámetro de depresiones circulares: 0.5 a 5 µm.

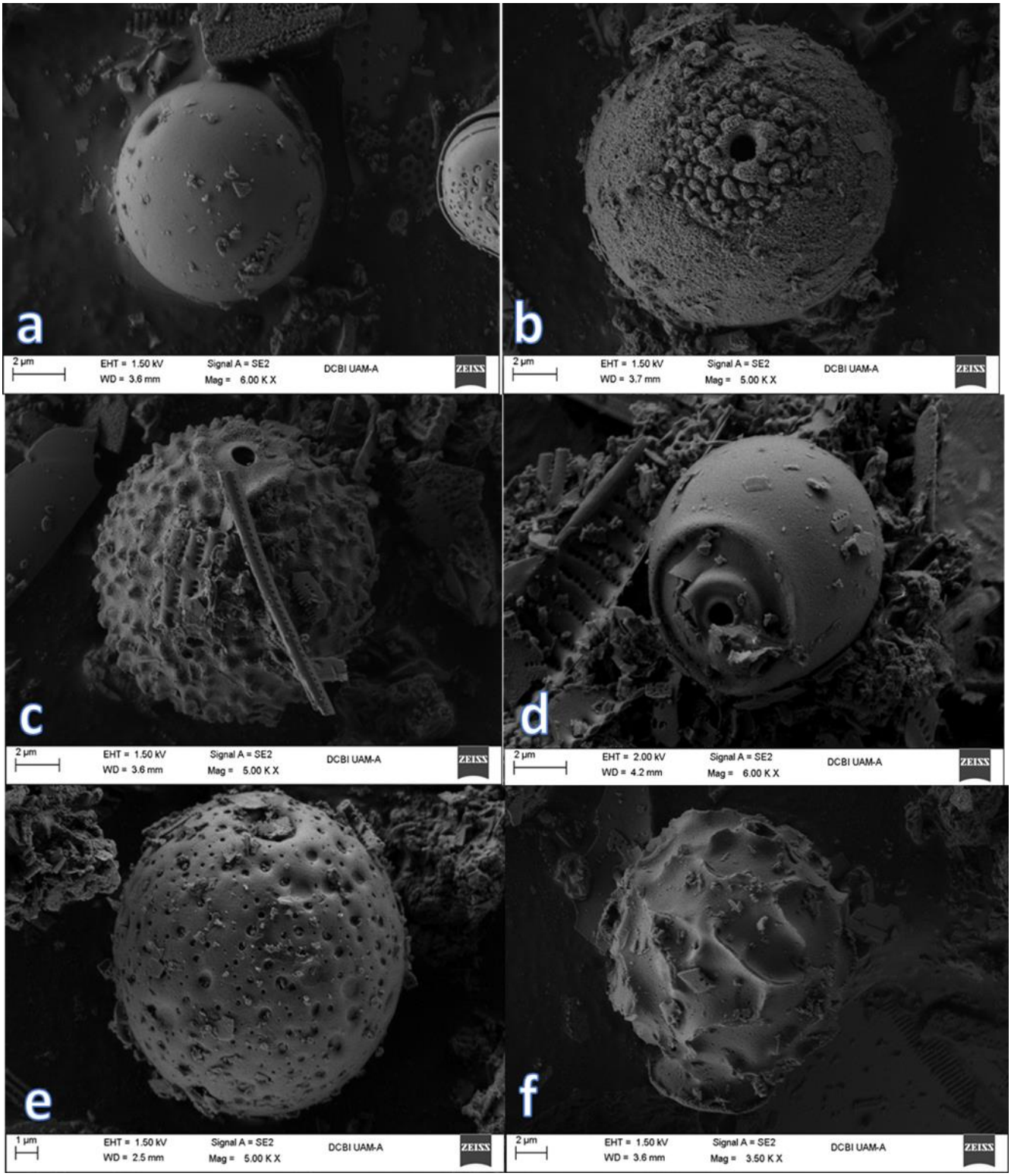


Figura 2. Estatosporas fósiles observadas en microscopio electrónico de barrido, del suelo lacustre de Lerma de Villada, Estado de México.

Afinidad biológica: Desconocida.

Ecología: Desconocida.

Estatospora No.6 (Figura. 2f)

Descripción: Estatospora esférica de gran tamaño, el poro lamentablemente no se observa, pero se encuentra rodeado por un collar cilíndrico cónico inverso, la superficie esta ornamentada con crestas orientadas al azar.

Similar a la estatospora #373 (Wilkinson et al., 2001).

Dimensiones: Diámetro del cuerpo: 16 µm; diámetro del collar: 8.13µm.

Afinidad biológica: Desconocida.

Ecología: Estatospora observada en lagos poco profundos pH alcalino de 8.5 (Moser et al., 1998).

Conclusiones

Se describieron seis morfologías de estatosporas fósiles de crisofíceas depositadas en el suelo lacustre del municipio de Lerma de Villada en el Estado de México; mediante el uso del microscopio electrónico de barrido, resaltando la presencia de dos estatosporas no registradas en las referencias consultadas.

Las estatosporas encontradas en el suelo lacustre del municipio de Lerma de Villada, estas representadas por dos especímenes esféricos de superficie lisa que carecen de ornamentación y cuatro formas esféricas con ornamentación variada en su superficie, con diámetros variados de 7.73 a 16 µm.

Las estatosporas fósiles de crisofitas pueden llegar a ser de gran utilidad en los estudios paleolimnológicos, sin embargo, en México las investigaciones de estos microfósiles son escasa.

Por otro lado, es de gran importancia proponer la continuación de este trabajo en la búsqueda de nuevos microfósiles de estatosporas en los suelos de origen lacustre en México para apoyar o complementar la investigación paleolimnológica.

Agradecimientos

A la División de CBI, de la Universidad Autónoma Metropolitana Plantel Azcapotzalco, por el uso del Laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional y a la compañía “inGeum”, Ingeniería Geotécnica, por proporcionar las muestras de suelo estudiadas.

Referencias

Caballero M., Valadez F., Rodríguez A. (2013). Paleolimnoligía: como descifrar la historia de los lagos y su entorno a partir del estudio de sus sedimentos. Paleontología mexicana electrónica. Vol. 3. Núm. 1., 22-28. Recuperado el 3 de mayo del 2016 de http://www.ojs-igl.unam.mx/index.php/Paleontologia/article/view/172/109

Clavijo Josué. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), Revista Elementos – Número 3 -.

Duff K.E., Smol J.P. (1988). Chrysophycean stomatocysts from the postglacial sediments of a High Arctic lake. Can. J. Bot., 66: 1117-1128.

Duff K.E., Zeeb, B.A., Smol J.P. (1995). Atlas of chrysophycean cysts. Kluwer Academic Publishers, Dordecht, 189 pp.

Facher E., Schmidt R. (1996). - A siliceous chrysophycean cyst-based pH transfer function for Central European lakes. J. Paleolimnol., 16, 275-321.

Firsova A.D., Kuzmina A.E., Tomberg I.V., Potemkina T.G., Likhoshway Y.V. (2008). Seasonal dynamics of Chrysophyte stomatocyst formation in the plankton of southern Baikal. Biology Bulletin., Vol. 35. No. 5: 507-514.

Lerma de Villada. (s/f). Recuperado el 27 abril del 2016, de http://www.inafed.gob.mx/work/enciclopedia/EMM15mexico/municipios/15051a.html

Moser K.A., Smol J.P., Lean D.R.S., MacDonald G.M. (1998). Physical and chemical limnology of northern boreal lakes, Wood Buffalo National Park, northern Alberta and the Northwest Territories, Canada. Hydrobiologia., 377: 25-43.

Pang W., Wang Q. (2013). Chrysophycean stomatocysts from the stone ponds in the Aershan national Geological park, China. Nova Hedwigia, Beiheft., 142: 51-6.

Peters M.C., Andersen R.A. (1993). The fine structure and scale formation of *Chrysolepidomonas dendrolepidota* gen. et sp. nov. (Chrysolepidomonadaceae fam. nov., Chrysophyceae). J. Phyco., 29: 469-475.

Pienitz R., Smol J.P., Lean R.S. (1997). Physical and chemical limnology of 59 lakes located between the southern Yukon and Tuktoyaktuk Peninsula, Northwest

Territories (Canada). Can. J. Fish. Aquat. Sci., 54: 330-346.

Pienitz R., Walker I.R., Zeeb B.A., Smol J.P., Leavitt P.R. (1992). Biomonitoring past salinity changes in an athalassic subarctic lake. Int. J. Salt Lake Res., 1: 91-123.

Roijackers R., Kessels H. (1986). Ecological characteristics of scale-bearing Chrysophyceae from the Netherlands. *Nord. J. Bot*., 6: 373-385.

Sanchéz P.L., Rico M.R., Fernandez Ma. Del R., Cañetas J. (2000). Estomatoquiestes fósiles de crisofíceas de el Arenal Jalisco, México. Revista Chapingo serie ciencias forestales y del ambiente., 6(2): 93-102.

Sandgren C. D., Smol J. P. (1991). Reply to Dr. Simola´s comment on the taxonomy of snowflakes (chrysophyte cysts). *J. Paleolimnol*., 6: 261-263.

Simola H. (1991). Chrysophyte stomatocyst taxonomy – classification of snowflakes. *J. Paleolimnol*., 6: 261-263.

Vigna M.S. (1995). Flora fósil de estatosporas crisofíceas (Chrysophyta) en sedimentos recientes del Lago Nahuel-Huapi (Rio Negro, Argentina). Ameghiniana., 32: 63-72.

Wilkinson A. N., Zeeb B.A., Smol J.P. (2001). Atlas of chrysophycean cysts., Vol II. Kluwer Academic Publishers, Dordecht, 169 pp.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Efecto del ultrasonido en la síntesis de TiO_2

May Lozano Marcos[1]*, López Medina Ricardo[1], Rojas García Elizabeth[1], Espinoza Tapia Julio César[1], Hernández Romero Oscar Uriel[2], Martínez Delgadillo Sergio[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Tecnológica Fidel Velázquez, Departamento de Nanotecnología. Av. Emiliano Zapata S/N. Colonia el Tráfico, Estado de México, C.P. 50400. México.

*Autor para correspondencia: uammay@hotmail.com

Recibido:

4/Junio/2016

Aceptado:

26/Julio/2016

Palabras clave

TiO_2, ultrasonido, MEB

Keywords

TiO_2, ultrasound, SEM

RESUMEN

El estudio pretende modificar las propiedades estructurales de la titania. Se prepararon materiales de TiO_2 mediante el método sol-gel y los materiales fueron sintetizados con y sin ultrasonido. El ultrasonido se utilizó antes y después de la formación del gel. Con el ultrasonido se obtuvo mayor formación de incisiones y menor tamaño de partícula. El estudio de las diferencias se realizó mediante microscopia electrónica de barrido (MEB).

ABSTRACT

The study aims to modify the structural properties of titania. TiO_2 materials were prepared by the sol-gel method and the materials were synthesized with and without ultrasound. Ultrasound was used before and after the gelation. With ultrasound, increased formation of incisions and smaller particle size were obtained. The study of differences was performed by scanning electron microscopy (SEM).

Introdución

El método del ultrasonido es utilizado en la preparación y análisis de los materiales. Es una técnica de ensayo que tiene diversas aplicaciones, en especial para conocer el interior de un material según la trayectoria de la propagación de las ondas sonoras, lo que permite conocer su forma, tamaño y orientación, debido que la discontinuidad opone resistencia al paso de una onda. Los ultrasonidos se utilizan en muchas otras aplicaciones, tales como homogeneización, desintegración, sonoquímica, limpieza o desgasificación. Las ondas pueden ser sónicas comprendidas en el intervalo de frecuencias entre 20 y 500 kHz y las ultrasónicos con frecuencias superiores a 500 kHz (Santos et al. 2005).

Los catalizadores heterogéneos están compuestos por muchas nanopartículas de distinta composición, tamaño y forma. La actividad en la catálisis heterogénea puede depender mucho de la superficie y de la fase cristalográfica expuesta. En la práctica, no es posible tener una superficie perfecta. La superficie de un sólido puede estar llena de defectos debido al crecimiento del cristal o bien a procesos sufridos durante su formación. Se conoce que una reacción catalítica no se presenta en toda la superficie de la fase activa, sino que únicamente en ciertos sitios activos. El sitio activo del catalizador es el lugar donde ocurre la reacción catalítica. Esos sitios activos pueden ser principalmente lugares donde hay vacancias de átomos en los sólidos. Lo anterior, puede ocurrir en las fronteras, dislocaciones o irregularidades existentes en los cristales Estos defectos suelen ser importantes en el estudio de los procesos superficiales ya que los átomos son más reactivos al tener menos valencias cubiertas que el resto de los átomos. Entonces, los sitios activos son lugares con cargas no compensadas debido a defectos de red, irregularidades estructurales o de superficie, los cuales son formados aleatoriamente o en forma intencional (Ertl et al. 1997).

El estudio del TiO_2 se ha centrado en su estructura electrónica, su reactividad catalítica y su superficie. Al ser un material de bajo costo y muy estable a temperatura ambiente, ha sido utilizado en fotocatálisis. El TiO_2 ha demostrado ser capaz de degradar contaminantes orgánicos, microbios y productos químicos aromáticos (López, 2011). Pero es necesario mejorar el rendimiento catalítico del TiO_2, por lo que se ha manipulado su tamaño de partícula y se le han agregado dopantes (Lin et al. 2006; San et al. 2001). Se ha encontrado que, en el TiO_2, el aumento de la proporción de defectos en la superficie lleva a una actividad fotocatalítica más alta (Kongsuebchart et al. 2006).

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica de análisis topográfico, estructural y composicional, es decir, es posible conocer características detalladas de los materiales como son su porosidad, morfología y composición química (Clavijo, 2013).

En la preparación de catalizadores se busca aprovechar al máximo la cantidad de fase activa que presenta propiedades catalíticas. En este trabajo, se busca aumentar los defectos y disminuir el tamaño de partícula, al exponer al TiO_2 a ultrasonidos de alta frecuencia (500 kHz). Mediante MEB se analiza que efecto estructural tiene el uso del ultrasonido. Al modificar la estructura de los materiales, generalmente se modifican sus propiedades de reactividad química.

Metodología

Síntesis del TiO_2

Los materiales TiO_2 se prepararon por el método sol-gel. Durante la síntesis de los sólidos se usó una relación molar agua/alcóxido=8 y una relación molar alcohol/alcóxido=10. En un matraz de tres bocas se mezcló propanol con isopropóxido de titanio (marca Aldrich) 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 100 °C en la estufa durante 2 días y finalmente se calcinaron en una mufla a 450 ° C por 2 horas en flujo de aire. En la figura 1, se indica el procedimiento y nombre de las muestras (en negritas) preparadas. El procedimiento de ultrasonido se llevó a cabo por 2 horas a temperatura ambiente, usando un ultrasonido de 500 kHz. En la muestra TiO_2-USetanol-450, se utilizó etanol en lugar de agua durante el tratamiento con ultrasonido.

El análisis MEB se realizó en el equipo Carl Zeiss SUPRA 55Pv, columna Gemini, con una elevación de 35°, inclinación de 1.0°, 4 número de iteraciones, y un detector X-Max. El elemento utilizado para la optimización fue cobre.

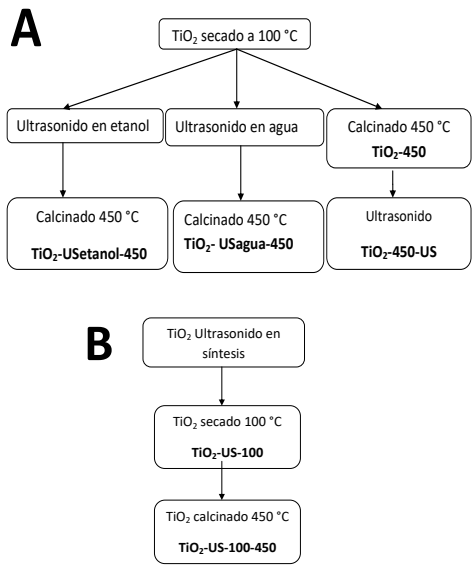


Figura 1. Diagrama de del método de síntesis **A)** uso del ultrasonido despues del secado y **B)** uso del ultrasonido durante la gelación.

Resultados y discusión

Estudio MEB sintetizando con ultrasonido

En la figura 2 se muestran las micrografías de las microscopias (MEB) de la muestra TiO_2-450.

En la Figura 3 se observa la microscopia de la muestra TiO_2-450 (TiO_2) la cual se sintetizó por el método sol-gel sin el uso del ultrasonido y se calcinó a 450°C. Donde se observan estructuras no compactas formadas por agregados esféricos. Entre los agregados se forman macroporos y desde esta amplificación no se observa la formación de microporos. Por otra parte, se observa que en las estructuras esféricas casi no existen defectos de fractura de las esferas ni incisiones.

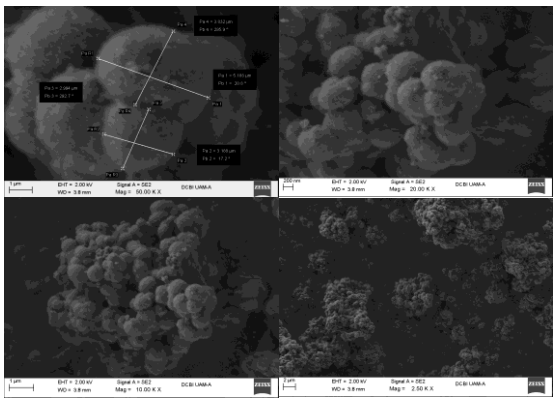


Figura 2. Micrografías de la muestra TiO_2-450.

En la figura 3, se han marcado con un círculo blanco las fracturas más visibles en la microscopia. Por lo anterior, se observa que mediante el método convencional de síntesis de TiO_2 por el método sol-gel no existen una gran formación de fracturas de las estructuras formadas.

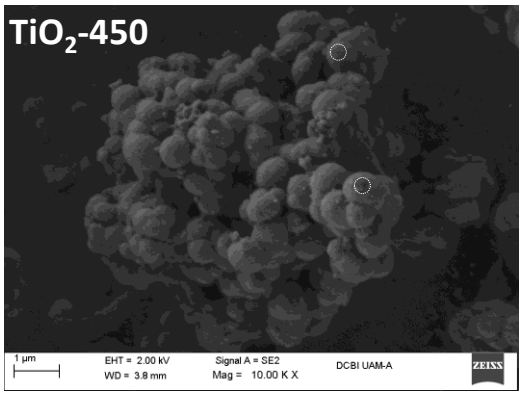


Figura 3. Micrografía de la muestra TiO_2-450 a 10.00 kX.

En las figuras 4, 5, y 6 se observan las muestras TiO_2-450-US, TiO_2-USetanol-450 y TiO_2-USagua-450, respectivamente. Cada una de las muestras fueron expuestas al ultrasonido de 500 kHz y calcinadas a 450°C, en distintas condiciones de síntesis (ver Figura 1). En los agregados en forma de esfera se observa un aumento de las fracturas o pequeños desprendimientos (marcados con círculos blancos). Lo anterior, indica que la utilización del ultrasonido después de la calcinación (TiO_2-450-US) y después del secado (TiO_2-USetanol-450 y TiO_2-USagua-450), puede provocar pequeñas fracturas que modifican los agregados de TiO_2. Con ello, los desprendimientos forman pequeñas partículas adicionales a las ya formadas, además de que aumentan los defectos superficiales en las estructuras esféricas del TiO_2.

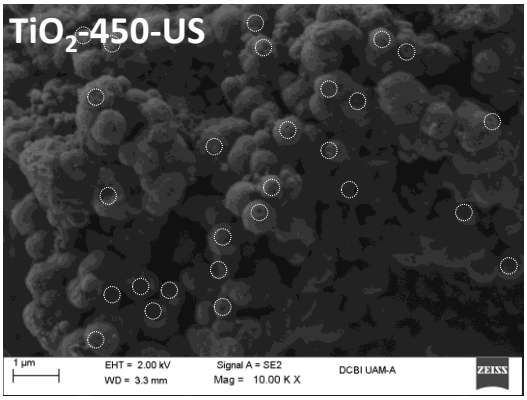


Figura 4. Micrografía de la muestra TiO_2-450-US.

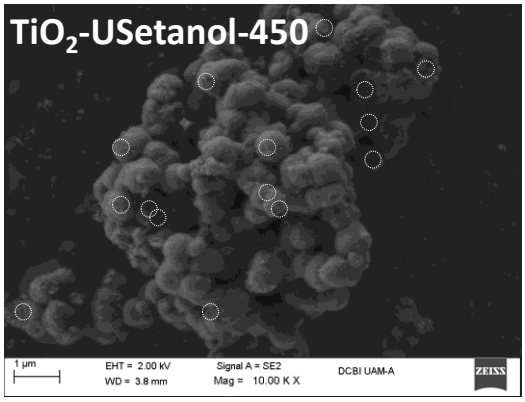


Figura 5. Micrografía de la muestra TiO_2-USetanol-450.

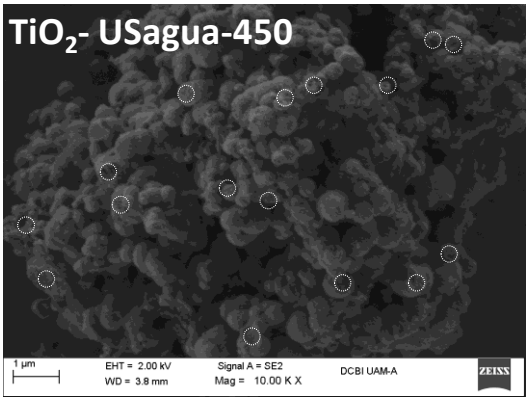


Figura 6. Micrografía de la muestra TiO_2-USagua-450.

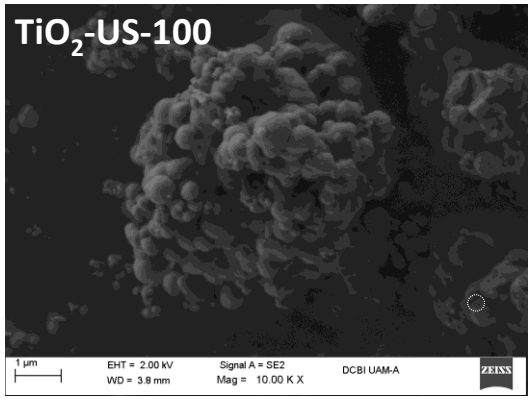


Figura 7. Mkicrografía de la muestra TiO_2-US-100.

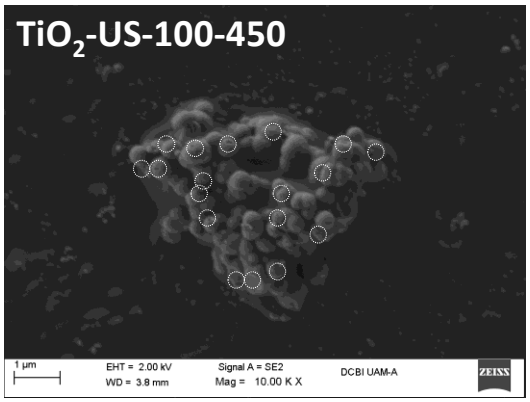


Figura 8. Micrografía de la muestra TiO_2-US-100-450.

En las Figuras 7 y 8 se observan las muestras TiO_2-US-100 y TiO_2-US-100-450, respectivamente. La muestra TiO_2-US-100, es una muestra que fue expuesta a ultrasonido durante su síntesis, es decir antes de ser tratada a 100°C (durante la gelación). Esta muestra, no presenta formación de gran cantidad de fracturas o desprendimientos de los agregados esféricos formados. Lo anterior, podría deberse a que durante la exposición al ultrasonido en un medio sol-gel acuoso los agregados formados pueden recomponerse sin fracturarse, aunque eso no significa que internamente no se tenga otra conformación. En el caso de la muestra TiO_2-US-100-450, que es semejante a la anterior, con la diferencia que esta adicionalmente se calcinó a 450°C, se observa una gran cantidad de fracturas o pequeñas incisiones. Lo anterior demuestra que, aunque este material surge de un material con pocas fracturas, el material resultante es un material susceptible a formación de fracturas o incisiones. En función de lo anterior, se pude decir que el ultrasonido forma estructuras débiles que al exponerse a mayores temperaturas permiten la fractura o formación de incisiones en el material.

Comparación con y sin ultrasonido.

En la Figura 9 se muestra la comparación de las muestras TiO_2-450 y la TiO_2-US-100-450, en las cuales una es obtenida por el método sol-gel tradicional y la otra se obtuvo con ultrasonido durante la gelación (ver Figura 1). Se puede observar que en general el tamaño de las partículas esféricas es menor cuando se utilizó el ultrasonido.

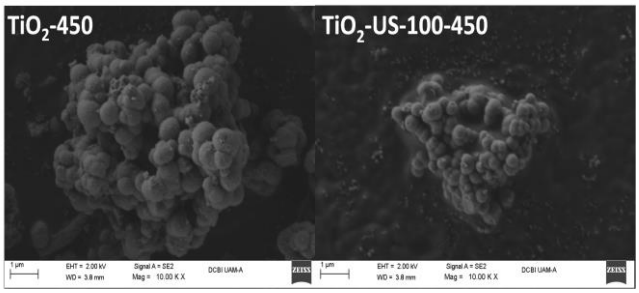


Figura 9. Micrografías de las muestras TiO_2-450 y la TiO_2-US-100-450.

Conclusiones

Fue posible el observar defectos estructurales en materiales de TiO_2 empleando MEB, tratados mediante ultrasonido. En los resultados se puede observar que existe un efecto muy importante del ultrasonido durante la gelación, después del secado y calcinación. Se obtuvieron muchos defectos o incisiones en las estructuras esféricas del TiO_2. Durante la aplicación del ultrasonido se obtienen pequeñas partículas desprendidas que, junto con los defectos, podrían modificar las propiedades del TiO_2. Además, con el uso del ultrasonido se obtienen tamaños de partículas esféricas más pequeñas, en comparación de con el TiO_2 obtenido mediante el sol-gel "tradicional". No existen muchos estudios similares al realizado en este trabajo.

Referencias

Clavijo J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM), *Revista Elementos*, 3: 133-146.

Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. (2008). Handbook of heterogeneous catalysis, vols 1-8, 2ª Ed. Wiley, pp.100–300.

Kongsuebchart W., Praserthdam P., Panpranot J., Sirisuk A., Supphasrirongjaroen P., Satayaprasert C. (2006). Effect of crystallite size on the surface defect of nano-TiO_2 prepared via solvothermal synthesis. *Journal of Crystal Growth*, 297: 234–238.

López R. (2011). Fotodegradación de contaminantes orgánicos en fase acuosa empleando fotocatalizadores de TiO_2 modificados con metales de transición. Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, México.

Lin H., Huang C.P., Li W., Ni C., Ismat Shah S., Yao-Hsuan Tseng. (2006). Size dependency of nanocrystalline TiO_2 on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*; 68: 1–11.

San N., Hatipoğlu A., Koçtürk G., Çınar Z. (2001). Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO_2 suspensions, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*., 139: 225-232.

Santos E., Cancino N., Yenque J., Ramírez D., Palomino M. (2005) El Ultrasonido y su Aplicación. *Revista de la Facultad de Ingeniería Industrial*, 8: 25-28.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Mineralogía

Universidad Autónoma Metropolitana
QM156

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estudio y caracterización de turmalina de Suaqui Grande, Sonora México

Chávez Martínez Margarita[1*], Salcedo Luna María Cecilia[2], Naranjo Castañeda Felix Antonio[1]
Hernández Martínez Leonardo[1], Cruz Colín María del Rocío[1], Ávila Jiménez Miguel[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Área de Química Av. San Pablo No. 180, Col. Reynosa Tamps., Ciudad de México, C.P.02200, México
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, USAI, Laboratorio de Rayos-X, Cd. Universitaria, Ciudad de México, C.P. 04510, México.

*Autor para correspondencia: cmm@correo.azc.uam.mx.

Recibido:

17/Mayo/2016

Aceptado:

17/Julio/2016

Palabras clave

Turmalina, Suaqui Grande, Veróica II

Keywords

Tourmaline, Suaqui Grande, Veróica II

RESUMEN

Se realizó un estudio y caracterización, mineralógica y química de Turmalina proveniente de la mina Veróica II, localizada en el Municipio de Suaqui Grande, del Estado de Sonora, México. Por Difracción de Rayos–X de Polvos (DRX), se determinó que se trata de turmalina con fórmula química de $Na_{0.66}Al_{7.66}Mn_{1.23}(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_3F_{0.57}O_{0.43}$, del grupo de ciclosilicatos. Las principales distancias interplanares fueron 2.56, 2.93, 3.96 con intensidades de 100%, 70%, 90% respectivamente. Se encontró mica Muscovita con fórmula química de $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OHF)_2$, es una mica perteneciente a los filosilicatos. Por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FITR), permitió observar la influencia de las sustituciones catiónicas en los enlaces químicos. La morfología de los cristalitos fue determinada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con forma de prismas romboedrales con tamaño de cristalito de 24.31µm. Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se realizó el microanálisis de elementos químicos Na, Mg, Ca, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe y Ni.

ABSTRACT

A study and characterization, mineralogical and chemical tourmaline was performed from the Veróica II mine, located in the municipality of Suaqui Grande State of Sonora, Mexico. Through Powder Diffraction X-Ray (XRD), it was found that it is Tourmaline with chemical formula of $Na_{0.66}Al_{7.66}Mn_{1.23}(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_3F_{0.57}O_{0.43}$ belonging to the group of ciclosilicatos. The main interplanar spacings were 2.56, 2.93, 3.96 whose intensities were 100%, 70%, 90% respectively. Muscovite was found with chemical formula of $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OHF)_2$ which is a mica belonging to phyllosilicates. The study by Infrared Spectroscopy Fourier Transform (FTIR), it allowed to observe the influence of the cationic substitutions in chemical bonds. The morphology of the crystallites was determined by Scanning Electron Microscopy (SEM), in the form of rhombohedral prisms and crystallite size of 24.31µm. By using Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) It was performed microanalysis of chemical elements Na, Mg, Ca, Al, Si, Ti, Cr, Mn, Fe y Ni.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Introducción

Uno de los yacimientos de turmalina en México se encuentra en el Estado de Sonora. Se localiza aproximadamente a 6.5 kilómetros al sur del Rancho Los Gachupines, en el Municipio de Suaqui Grande. Algunas de las minas en esa región son la Veróica, Veróica I, Veróica II, La Tortuga, Los Tajos y Golden Gate (McDowell et al. 2007). En la mina Veróica II se encuentran lotes de Cuarzo-turmalina. Suaqui Grande es el municipio No. 62 del estado de Sonora. Los municipios con los que colinda son: al norte se encuentra La Colorada, al noreste San Javier, al este Ónavas, al sur Cajeme, al oeste Guaymas. Suaqui Grande se localiza en el paralelo 28° 24' de latitud norte y a los 109° 52' de longitud al oeste del meridiano de Greenwich, a una altura de 271 metros sobre el nivel del mar (SG-CNEMGES, 2010). La figura 1 muestra el mapa del Estado de Sonora.

Figura. 1 Estado de Sonora y sus 72 Municipios. La mina Veróica ll, se encuentra en el municipio **62** Suaqui Grande. (Tomado de economía.gob.mx, 2006).

En esta zona se encuentran rocas volcánicas de Andesita formadas en el Territorio Tarahumara, intrusionadas por rocas plutónicas granodioríticas de la Era del Cretácico Tardío o Terciario temprano (Henry, 1985). Estas rocas intrusivas son las generadoras de la mineralización en esa área. También se observaron rocas volcánicas de composición félsica ricas en sílice amorfa o Calcedonia atribuida a la Era del Mesozoico (Calmus et al. 2010).

Estas rocas están en contacto por falla con un conglomerado que se correlaciona con la formación Baúcarit, restringida a la región central y Sierra Madre Occidental (McDowell et al. 1997). Además, se observan tobas Félsicas posiblemente del Mioceno, así como diques y sills. Se observa una tendencia estructural dominante rumbo NW-SE y en las vetas la tendencia es N-S.

Las vetas en la zona de Veróica I y Veróica II son fisuras rellenas de cuarzo en las rocas volcánicas basálticas de composición andesítica y altos contenidos de oro. En promedio se obtienen 6.85 gramos de oro por tonelada. En tanto de la Veróica ll se extraen 100 kilogramos de turmalina por tonelada, con espesores que van de 2 a 6 metros, con una longitud de 180 metros (economía.gob.mx, 2006).

En 2003 la Veróica II fue explorada y muestreada. En ese estudio se determinó su extensión; para el oro fue de 300 metros de longitud y 2.5 metros de espesor; y para la brecha de cuarzo-turmalina fue de 180 metros de longitud por 6 metros de espesor y profundidad de 90 metros. El potencial promedio es de 81000 toneladas, lo que totalizaría 249 750 toneladas posibles de mineral (Paz Moreno et al. 2003).

En 2013, nuestro equipo de investigación realizó una expedición a las minas de la Veróica II para muestrear y extraer rocas que contenían turmalina. La figura 2 muestra (a) la vista hacia el lugar de la mina Veróica II y 2 (b) las rocas que contienen el mineral de Turmalina.

Figura 2. (a) En las faldas del cerro Pilares se encuentra la mina Veróica II, Suaqui Grande, Sonora, México.

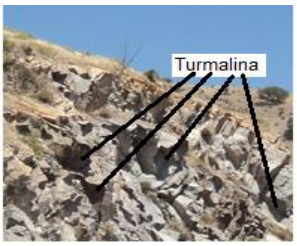


Figura 2. (b) Turmanlina natural encontrada en la mina Veóica II.

En el presente trabajo se realizó un estudio y caracterización, mineralógica y química de turmalina provenientes de la mina Veróica II, utilizando las técnicas de Difracción de Rayos –X de Polvos (DRX), Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FITR), y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS).

Metodología

En la expedición a la mina de Veróica II, se observó y se estudió el lugar, en el que se encontró turmalina a cielo abierto cerca de las faldas de Cerro Pilares en Suaqui Grande. La limpieza de la turmalina se realizó con una fresadora marca DREMEL modelo MM30. Se analizó el mineral que cubría la turmalina. Aunque existe diversidad de turmalinas coloridas, y una sola especie de turmalina puede poseer hasta 7 coloraciones y tonalidades diferentes (Sasaki, 2013); la turmalina estudiada aquí fue de color negro con brillos dorados, tal como se muestra en la figura 3. El depósito natural estaba constituido parcialmente de pórfidos principalmente constituidos de feldespato y cuarzo en rocas compactas y muy duras en las que la turmalina se hallaba incrustada.

Figura 3. Turmalina, proveniente de la mina Veróica II.

Una vez extraída y separada la turmalina de las rocas, ésta se trituro con martillo. Todas estas operaciones se realizaron con mucho cuidado, ya que estas muestras serían las estudiadas y analizadas.

Posteriormente las Muestras de turmalina se molieron en un micromolino bullet marca BEL ART CIENCIAWARE, durante 1 minuto. Se realizó una granulometría para evaluar la proporción de los tamaños de partículas, de tal manera que la muestra obtenida de la molienda se pasó por tamices marca FIICSA por las mallas # 30, 50, 100, 325 y 400. Las muestras separadas fueron pesadas en una balanza analítica OHAUS PIONEER con 0.0001 g de precisión y capacidad máxima de 200 g.

Las muestras elegidas para todos los análisis fueron de la malla 325, cuyo tamaño de partícula corresponde a 45μm. Todas las muestras fueron analizadas 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 $\lambda = 1.54060$ Å.

Los estudios por Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se realizaron para obtener un interferograma satisfactorio que revelara las señales de las transiciones entre niveles de energía vibracional, correspondientes al intervalo de frecuencias de 400 a 4000 cm^{-1}. Se utilizó un espectrómetro FTIR, BRUKER Equinox 55, utilizando la técnica de pastilla de KBr.

Los estudios de morfología y análisis elemental cualitativo y semicuantitativo, por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) a superficies de una muestra sólida de Turmalina, y determinación de tamaño de cristalito, se realizaron con un Microscopio Electrónico de Barrido SUPRA 55 PV, CARL ZEISS. La resolución fue de 1000 y 5000X aumentos o de magnificación. Para acelerar los electrones se utilizaron diferencias de potencial de voltajes bajos y altos de 2 kV y 15 kV para aprovechar las mejores longitudes de onda y así obtener una mejor resolución de las imágenes o micrografías.

Resultados y Discusión

Difracción de Rayos – X de Polvos

Cristaloquímica

El análisis del mineral de las rocas que cubrían la turmalina, resultó pertenecer al grupo de los inosilicatos, de rocas ígneas metamórficas, cuya composición fue de feldespato, cuarzo, mica y plagioclasa. Las rocas más cercanas fueron de granito que a su vez contenía zircón y apatito. En tanto, la turmalina resulto ser un ciclosilicato, más un pequeño contenido de muscovita. La tabla 1 muestra la composición química de cada uno de estos minerales. Los resultados fueron analizados y comparados con la base de datos del International Centre for Diffraction Data (ICDD), utilizando el Powder Diffraction File (PDF), (1997 – 2013).

La figura 4 muestra el espectro de Difracción de Rayos–X de Polvos (DRX Polvos) de la turmalina. Los datos de las distancias interplanares e intensidades se presentan en la tabla 2 (a); en 2 (b) únicamente las señales de Difracción de Rayos-X de la Muscovita en traslape con las señales de la turmalina.

Tabla 1 (a) Rocas encontradas en la mina Veróica II,
(b) Minerales que cubrían a la turmalina,
(c) Composición mineralógica de la turmalina.

(a) Rocas y minerales encontrados en la mina	
Granito Roca ígnea plutónica	Constituyentes principales Cuarzo Feldespatos Micas
Zircón	$ZrSiO_4$ PDF 00-006-0266
Apatito	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$ PDF 00-025-0166
(b) Minerales que cubrían a la turmalina	
Feldespato Plagioclasa (Albita) PDF 00-020-0554	$NaAlSi_3O_8$ ó $Na_2O{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6SiO_2$ 68.5% de Sílice 19.7% de Na_2O 11.9% de sesquióxido de aluminio
Feldespato Plagioclasa (Anortita) PDF 00-012-0301	$CaAl_2Si_2O_8$ ó $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ 43.4% de SiO_2 36.6% de sesquióxido de aluminio 20.3% de CaO
Cuarzo PDF 00-045-1045	α-SiO_2
Muscovita 2M1 PDF 00-006-0263	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
(c) Composición mineralógica de la turmalina	
Turmalina (Inosilicato/Ciclosilicato) $Na_{0.66}Al_{7.66}Mn_{1.23}(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_3F_{0.57}O_{0.43}$ PDF 01-081-8765	
Moscovita (Filosilicato) $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OHF)_2$ PDF 00-006-0263	

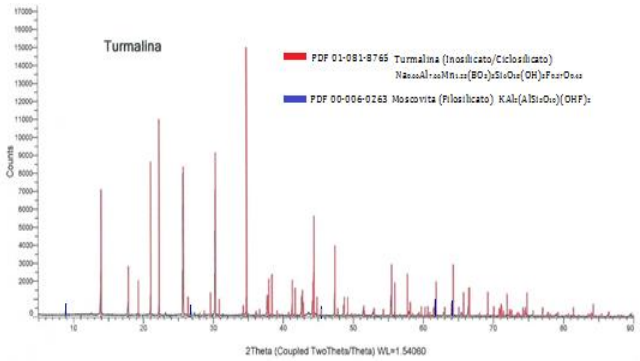


Figura 4. Difractograma de turmalina proveniente de la mina Veríca II, Suaqui Grande, Sonora, México. Las señales de difracción en rojo muestran la abundancia de la turmalina; en tanto, las azules pertenecen a la muscovita la cual se observa muy poca abundancia, con algunas señales traslapadas.

Los datos cristalográficos de la turmalina obtenidos a partir del número del número de cuentas (17000) del difractograma, con número de líneas leídas/utilizadas 30/30 y utilizando el método de indexación ITO se exhiben en la tabla 3.

Tabla 2. (a) Datos de Difracción de Rayos-X para turmalina. (b) Señales de Difracción de Rayos-X de la mucovita en traslape con las señales de la turmalina

2θ(°)	*d* (Å)	*I/I₀*	hkl	*2θ(°)*	*d* (Å)	*I/I₀*	hkl
13.953	6.341	45	101				
17.855	4.963	18	021	17.832	4.970	60	004
19.259	4.604	13	300	19.845	4.470	90	110
21.063	4.214	55	211				
22.274	3.987	90	220				
25.760	3.455	50	012	25.57	3.480	50	114
26.379	3.375	7	131				
29.609	3.014	8	410				
30.309	2.946	70	122				
30.845	2.896	6	321				
34.310	2.611	4	312				
34.790	2.576	100	051	34.74	2.580	40	200
37.937	2.369	14	232	37.76	2.380	60	133
38.377	2.343	15	511				
41.290	2.184	13	502	42.40	2.130	60	135
42.741	2.113	9	303				
44.433	2.037	35	357				
47.409	1.916	25	342				
48.715	1.867	7	143				
49.205	1.850	7	621				
55.492	1.654	18	063				
55.938	1.642	12	271				
57.750	1.595	15	550	57.557	1.600	40	228
61.842	1.499	12	054				
64.241	1.448	18	514				
65.743	1.419	8	651				
66.592	1.403	10	434				
69.215	1.356	8	100				
72.323	1.305	2	832				
74.794	1.268	8	505				

Tabla 3. Datos cristalográficos de la turmalina.

d	2.5765	3.9877	2.9464
I	100%	90%	70%
Sistema: Romboédrico		***a*** = 15.951 Å, ***c*** = 7.138 Å	
SG: R3m (160)		$\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$	
Hábito: Cristales prismáticos piramidales, estriados en la dirección del eje cristalográfico *c*		Z: 3; M = 994.27g/mol Vol.: 1572.83 Å^3; D_x: 3.149 g/cm^3 Color: Negro	

Las formas estructurales en las que la turmalina puede presentarse son: la elbaíta, en la que el anillo Si_6O_{18} es hexagonal; en tanto, en la dravita es ditrigonal; y en el chorlo ó schorl, las características son intermedias entre ambas; tal es el caso particular de la turmalina del

presente trabajo. En este caso el arreglo ditrigonal consiste en un anillo formado por tetraedros, en los que dos vértices de cada tetraedro son compartidos entre sí. Estos anillos a su vez se encuentran en estratos sucesivos formando canales paralelos a lo largo del eje ***c***. En el centro de cada uno de ellos están ordenados alternadamente los cationes Na^{+2} y OH^{-1}.

La disposición orientada de los tetraedros y grupos triangulares es la causa de la piezoelectricidad y la piroelectricidad, propiedades presentes en la turmalina (Gardiner, 2012). En la figura 5 se puede apreciar la estructura en planta 2D, en donde los parámetros ***a*** y ***b*** están en el mismo plano y la vista hacia arriba es sobre el eje ***c***.

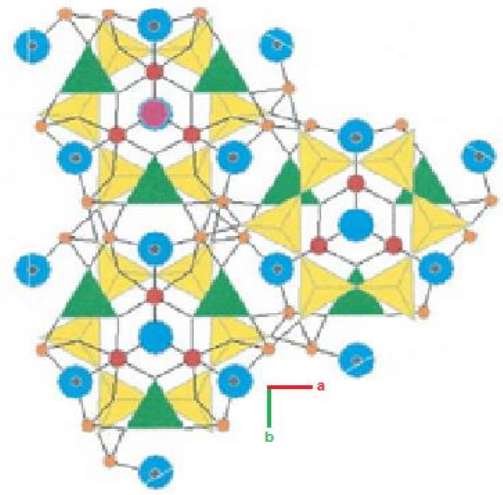


Figura 5. Estructura cristalina de la turmalina, descrita por Garnier en 2012. Proyección de los ejes ***a*** y ***b***; visto en planta desde el eje de celda ***c***.

En la figura 6 se puede observar un anillo de seis tetraedros en color azul. La capa siguiente es de tres octaedros los cuales comparten oxígenos con vértices de los tetraedros T^{-}. Enseguida se intercalan tres grupos triangulares planos de BO_3, los cuales no están conectados entre sí, pero ocupan parte del canal constituyendo tres salientes que definen un eje ternario. El acomodo de los octaedros tiene un vértice central común para los tres octaedros y se disponen rodeando el eje ternario. Así mismo, puede apreciarse que los seis anillos Si_6O_{18} y los tres grupos de BO_3 están unidos a través de octaedros de $MnO_4(OH)_2$ y $AlO_5(OH)$ paralelamente al eje ***c***. Los átomos de Al^{3+} se encuentran alojados en otros octaedros periféricos que se forman inminentemente. En total son 9 octaedros: 3 centrales y 6 externos distorsionados. En el centro de los anillos de 6 tetraedros SiO_4, se encuentra un átomo grande de Mn^{2+} en rojo. En los huecos externos entre los tetraedros que forman el anillo, se encuentran los grupos OH^{-1}.

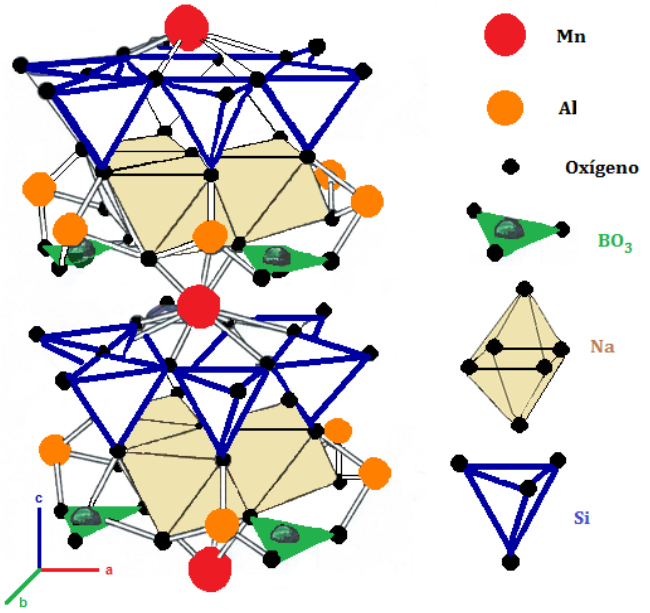


Figura 6. Estructura cristalina de la Turmalina con fórmula $Na_{0.66}Al_{7.66}Mn_{1.23}(BO_3)_3Si_6O_{18}(OH)_3F_{0.57}O_{0.43}$.

Estabilidad de fases

Las estructuras tipo de la turmalina son:

Davita: Turmalinas magnésicas, esencialmente con magnesio, Mg^{2+} de color marrón

Chorlo: Turmalinas ricas en Hierro (Fe^{2+} mayoritario, Mn^{2+}) de color negro.

Elbaita: Turmalinas alcalinas, contienen Li^{1+}; Al^{3+} de colores: rojo, verde, azul, amarillo.

Termodinamicamente, existe una serie continua entre dravita y chorlo; y entre chorlo y elbaita. Pero hay una laguna de miscibilidad entre dravita y elbaita en su diagrama de fases como el exhibido en la Figura 7. (Henry y Guidotti, 1985). Este diagrama es una clasificación de Henry Guidotti realizada en 1985. Las regiones o fases de la 1 a la 8 son: fase 1 es de granitoides, aplitas y pegmatitas ricas en litio. La fase 2 es de granitoides, aplitas y pegmatitas pobres en litio. Fase 3 es de rocas de cuarzo-turmalínicas ricas en Fe^{3+}. Fase 4 metapsamitas y metapelitas saturadas en Al^{3+}. Fase 5 metapsamitas y metapelitas no saturadas en Al^{3+}. Fase 6 metapelitas, rocas calcosilicadas y cuarzo-turmalínicas ricas en Fe^{3+}. Fase 7 metaultraramafititas ricas en calcio. Fase 8 metacarbonatos. ◆ Composición de la turmalina estudiada aquí.

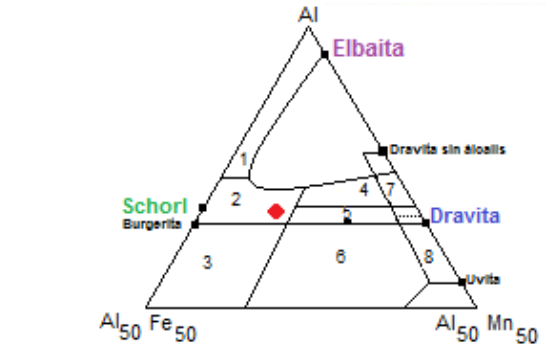


Figura 7. Diagramas de fases, clasificada por Henry Guidotti en 1985. ◆ Composición de la turmalina estudiada en el presente trabajo.

La composición determinada para este tipo particular de turmalina, es diferente a las 14 fases de turmalina reportadas (Darrell et all 2011). Pero es coincidente a la fase Tsilaisite, por la composición de cationes: Na^{1+} alojado en los octaedros internos; Al^{3+} y Mn^{2+} alojados en los octaedros externos. Por el contenido de manganeso, la turmalina proveniente de la mina Veróica II es del tipo cchorl (negro) o chorlo.

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

Los resultados de este estudio se muestran en la figura 8, las señales de las transiciones entre niveles de energía vibracionales correspondientes al intervalo de frecuencias de 400 a 4000 cm^{-1}. Se logró asignar las bandas débiles en 3650-3745 cm^{-1}, asignadas a vibraciones del agua; otra banda en 3430 cm^{-1} pertenece a los grupos OH y puentes de hidrógeno de agua. La señal en 1617 cm^{-1} corresponde a la deformación angular del agua. Las tres bandas en 1400 cm^{-1}, la primera en 1374 cm^{-1} determina a los boratos $(BO_3)_3$, cuyos estiramientos B-O se localizan a 1240-1350 cm^{-1}. En la región de 1000-1200 cm^{-1} se encuentran las señales de estiramientos de los enlaces Si-O de los grupos $(SiO_4)^{-4}$. Otra señal en forma de hombro en 1077 cm^{-1} con un máximo en 985 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de Al-O en coordinación tetraédrica para el reemplazo de Si por Al (Pemble and Gardner, 2009). La región de 500 a 800 cm^{-1} están las señales de deformaciones angulares del Silicio y los estiramientos de los enlaces M-O; M: cationes bivalentes en coordinación octaédrica. La banda intensa de 470 – 550 cm^{-1} se puede atribuir a los iones trivalentes en posiciones octaédricas, las cuales pueden asignarse a la vibración del aluminio (Honigs et al. 1995; Skoog et al, 2015).

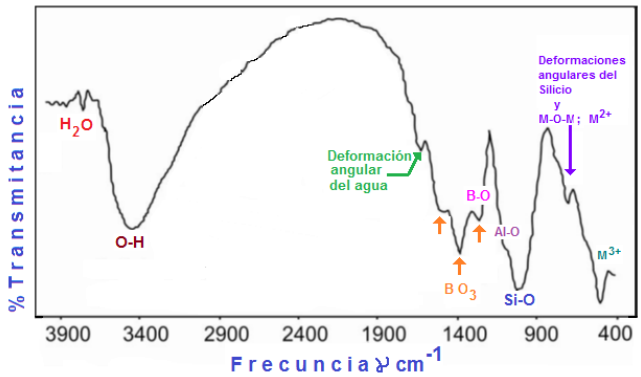


Figura 8. Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier de la turmalina.

Microscopía Electrónica de Barrido

Antes de realizar los estudios por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), se realizó una gráfica del porcentaje de peso retenido en los tamices, con el fin de observar primero con el microscopio óptico, los diferentes tamaños de partícula y elegir los granos más pequeños y llevarlos a analizar y estudiar MEB. La figura 9 muestra la gráfica granulométrica, en la que no fueron tomados en cuenta los tamaños de partícula más pequeños obtenidos de las mallas 325 y 400, debido a que se obtuvieron porcentajes de peso menores, ya que se partió de una molienda y quedarían fuera del gráfico.

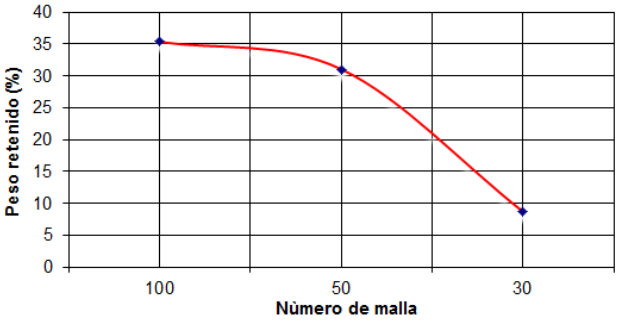
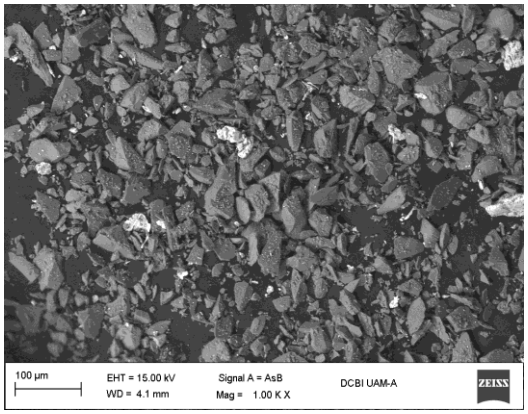


Figura 9. Granulometría de turmalina.

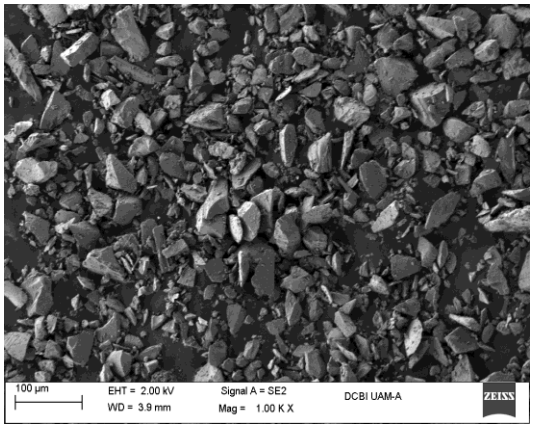
La figura 10 muestra la micrografía de la turmalina, En (a) se puede observar muchos granos obscuros de turmalina, pero también varios granos brillantes que pertenecen a la muscovita, lo cual fue posible apreciar cuando el voltaje fue de 15kV; en (b) el voltaje es de 2kV y no es posible apreciar los granos de muscovita, solo se logran ver los cristalitos de turmalina. En (a) y (b) la magnificencia o aumento fue de 1000X, ambas en el orden de los 100μm. En (a) WD es de 4.1mm y en (b) WD es de 3.9mm. En tanto, para (c) y (d) el aumento fue de 5000X, en un intervalo de 20μm y voltaje aplicado de 15kV. En ambas se aprecia una morfología más cercana, con secciones romboedrales, triangulares planas y

esquinas redondeadas y algunas con fracturas semiconcoidales; solo que en (c) la WD es de 4.1mm y en (d) la WD es de 8.5mm por eso se aprecian superficies más lisas. Para (e) el voltaje aplicado fue de 2kV, el aumento es de 5000X, y el segmento del orden de los 10µm, con WD de 4.1mm. La anchura del cursor es de 27.54µm y un tamaño de cristalito de 24.31µm.

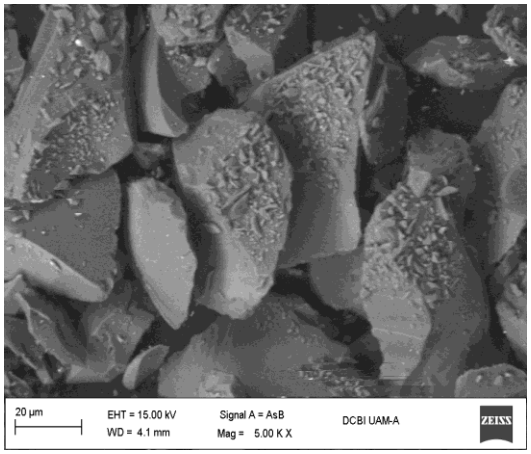
(a)



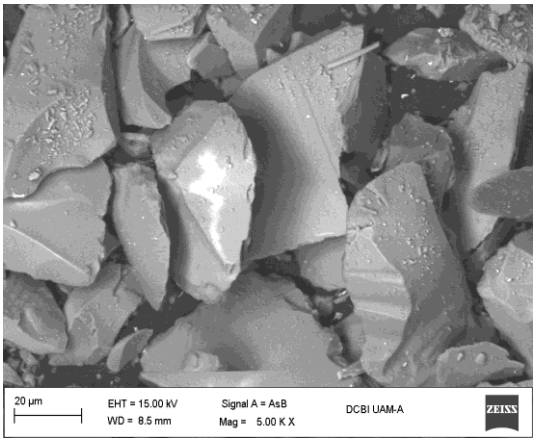
(b)



(c)



(d)



(e)

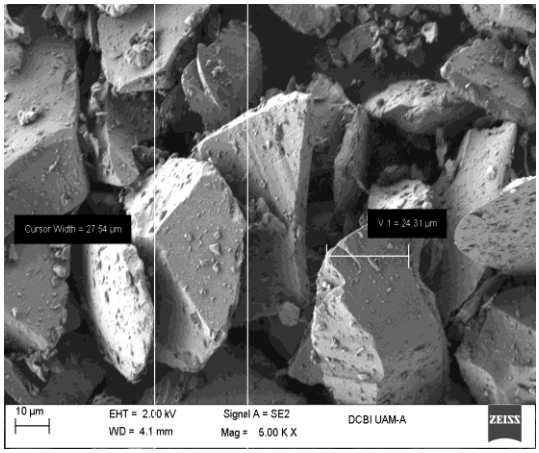


Figura 10. Micrografías de turmalina obtenida por MEB.

Los mapas de Rayos-X en imagen de electrones secundarios o retrodispersados mostrados en las figuras 10, 11, 12 y 13, permitieron conocer la distribución de elementos químicos presentes en la turmalina. Las sustancias estándares utilizadas para el análisis de elementos químicos fueron: $CaCO_3$, SiO_2, Albita de sodio, MgO, Al_2O_3, Cr, Ni y Fe.

En este estudio, durante las colisiones inelásticas, los electrones incidentes pueden arrancar electrones de las capas o niveles de energía más profundos de los átomos; siempre y cuando la energía del electrón incidente sea superior al umbral de la ionización del nivel atómico en cuestión. Cuando un átomo tiene una vacante en un nivel interno, se produce un salto de un electrón de un nivel superior para llenar dicha vacante, que dejara otra vacante en el nivel superior. Este se llenará a su vez mediante un salto electrónico de un nivel superior y así sucesivamente. Así durante cada salto, el átomo puede emitir Rayos-X característicos, es decir, energía característica de cada elemento químico, siendo la energía de un Rayo-X igual a la diferencia de energías de

los niveles de energía atómicos involucrados. Así el Microscopio Electrónico de Barrido con un detector de Rayos-X del tipo dispersivo en energía integrado, EDS, permitió identificar cuáles son las energías de los Rayos-X emitidos por la muestra, y por lo tanto, saber que elementos químicos existen en la muestra. En la figura 11 se puede observar el espectro 1, en escala completa de 19387 cuentas y cursor 4.364 (109 cuentas), con la tabla 4 relacionada al contenido de elementos químicos.

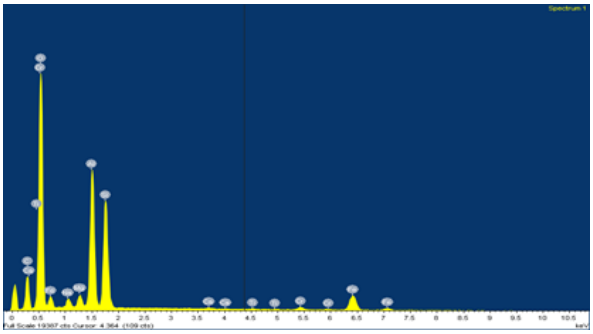


Figura 11. Espectro de EDS para la turmalina.

Tabla 4. Porcentaje en peso de los elementos encontrados en el espectro 1.

E	Principal	Media	S ó σ	Max .	Min.
C	17.60	17.60	0.00	17.60	17.60
O	48.53	48.53	0.00	48.53	48.53
Na	0.95	0.95	0.00	0.95	0.95
Mg	1.01	1.01	0.00	1.01	1.01
Al	10.82	10.82	0.00	10.82	10.82
Si	10.01	10.01	0.00	10.01	10.01
Ca	0.15	0.15	0.00	0.15	0.15
Ti	0.18	0.18	0.00	0.18	0.18
Cr	1.00	1.00	0.00	1.00	1.00
Fe	9.74	9.74	0.00	9.74	9.74
Total	100.00	100.00			

En la figura 12 se observa el espectro 2, en escala completa de 19387 cuentas, la micrografía asociada al espectro, muestra la región de incidencia electrónica y en la tabla 5 se indica el % en peso y % atómico de los elementos químicos determinados específicamente en esa región.

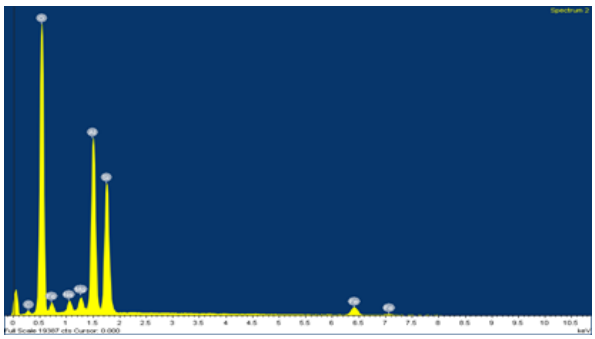


Figura 12. (a) Espectro de EDS para un cristal de turmalina.

Se indica que se trata de las líneas de emisión K, correspondientes a las transiciones electrónicas de las capas de energía de L→K, para cada uno de los elementos químicos encontrados en un cristalito de turmalina.

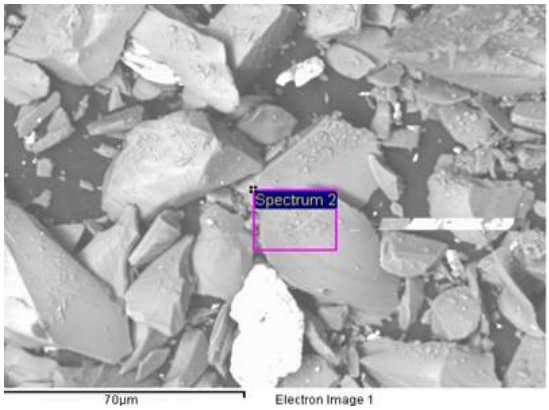


Figura 12 (b) Micrografía que muestra la región de incidencia electrónica asociado al espectro 2 de turmalina.

Tabla 5. Porcentaje en peso y % atómico de los elemento químicos encontrados en el espectro 2.

E	% en peso	% atómico
C K	2.51	4.05
O K	57.53	69.67
Na K	1.39	1.17
Mg K	1025	1.00
Al K	16.26	11.68
Si K	14.95	10.32
Fe K	6.10	2.12
Totales	100	100

De igual manera para el espectro 3 de la figura 13, solo que el cristalito corresponde a muscovita.

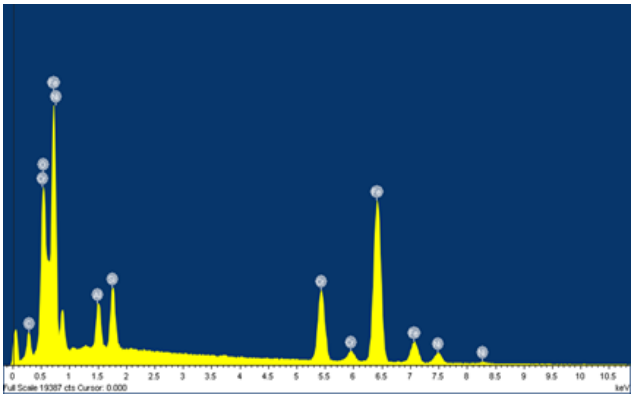


Figura 13. (a) Espectro de EDS para un cristal de muscovita.

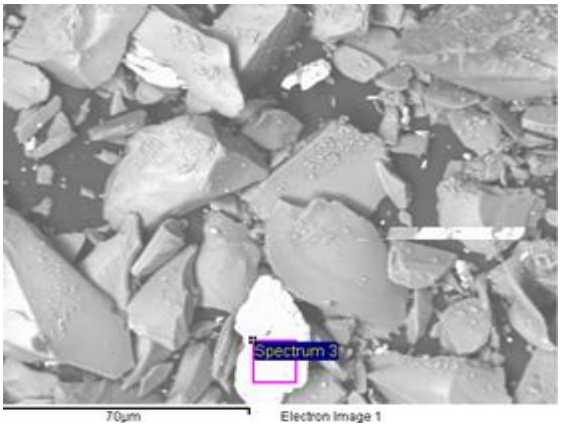


Figura 13. (b) Micrografía que muestra la región de incidencia electrónica asociado al espectro 3 de muscovita.

Tabla 6. Porcentaje en peso y % atómico de los elemento químicos encontrados en el espectro 3.

E	% en peso	% atómico
C K	7.32	20.77
O K	12.12	25.80
Al K	2.64	3.33
Si K	3.53	4.28
Cr K	13.77	9.02
Fe K	54.53	33.26
Ni K	6.09	3.53
Totales	100	99.99

En la figura 14, el cristalito corresponde prácticamente a muscovita, con lo que se reafirma que en las micrografías los cristalitos blancos brillantes corresponden a muscovita, en tanto los cristalitos negros son de turmalina.

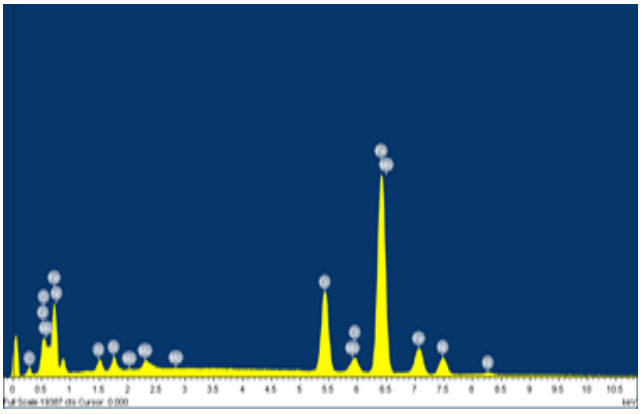


Figura 14 (a) Espectro de EDS para otro cristal de Muscovita.

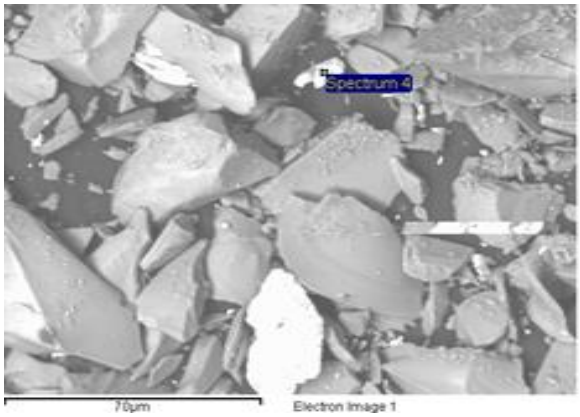


Figura 14. (b) Micrografía que muestra la región de incidencia electrónica asociado al espectro 4 de muscovita.

Tabla 7. Porcentaje en peso y % atómico de los elementos químicos encontrados en el espectro 4.

E	% en peso	% atómico
C K	2.41	9.64
O K	2.26	6.81
Al K	0.69	1.23
Si K	0.74	1.27
Cr K	15.37	14.23
Mn K	1.33	1.17
Fe K	66.15	57.03
Ni K	9.68	7.94
Mo L	1.36	0.68
Totales	100	100

Conclusiones

De los estudios de DRX de Polvos fue posible determinar que la turmalina estudiada aquí corresponde al tipo de chorlo o schorl, que significa negro, altamente identificada a la fase Tsilaisite, por la composición de cationes: Na^{1+} alojado en los octaedros internos; Al^{3+} y Mn^{2+} alojados en los octaedros externos. Por lo que la turmalina proveniente de la mina Veróica II, de Suaqui Grande logro ser así caracterizada. Así mismo se logró determinar el Grupo Espacial R3m, identificado para un sistema cristalino Romboédrico. Los parámetros de red de la turmalina de la mina Veróica II fueron $\boldsymbol{a}$ = 15.95 Å, $\boldsymbol{c}$ = 7.24 Å, con $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$. La estructura cristalina determinada para la turmalina resultó estar formada específicamente por cuatro capas; que a su vez resultó estar formada por anillos de seis tetraedros, en cada tetraedro se aloja un átomo de Silicio. En el centro y cúspide de los anillos T^- se forma un octaedro el cual contiene un átomo de calcio. Después del anillo de T^- se encontraron tres octaedros unidos por las aristas; en cada uno de los octaedros se aloja un átomo de sodio. La capa siguiente está formada

por tres triángulos de BO_3 unidos a los octaedros por uno de sus vértices. En tanto el Mn se encontró dentro de otros octaedros periféricos; por último, los oxígenos se encontraron en todos los vértices de los tetraedros y octaedros.

Mediante el estudio de Espectroscopía de Infrarrojo se confirmaron las señales de los grupos OH^{-1}, BO_3, SiO_2, así como las deformaciones angulares del H_2O, Si, M^{2+} y M^{3+} en el intervalo de frecuencias de 400 a 400cm^{-1}.

La morfología de los cristalitos de turmalina presentó secciones romboedrales, triangulares planas y esquinas redondeadas y algunas con fracturas semiconcoidales. El tamaño de un cristalito determinado fue de 24.31μm.

Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS), se realizó el microanálisis de elementos químicos. El contenido promedio de elementos químicos en la turmalina se expresó en % en peso en forma de óxidos fue: Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, K_2O, CaO, TiO_2, MnO, NiO y FeO.

Referencias

Calmus T., Amaya-Martínez R., Roldan-Quintana J. (2010). La orogenia Laramide del SW de Norte América: Análisis de la deformación, magnetismo y metalogénesis. Universidad Nacional Autónoma de México, Estación Regional del Noreste, Instituto de Geología, Departamento de Geología, Universidad de Sonora, 1-4, 15-17.

Darrell J., Henry D.C., Novák M., Hawthrne F.C. Ertl A., Dutrw B.L. Uher P., Pezzotta F. (2011). Nomenclature of the Tourmaline super group minerals. *American Mineralogist*, 96: 895-913.

Gardiner R.L. (2012). Piezoelectricity and piroelectricity, properties present in the Turmaline *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*. 42, 251.

Henry, D.J. y Guidotti, C.V. (1985). Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite grade metapelites of NW Maine. *American Mineralogist*, 70: 1-15.

Honigs D.E., Hieftje G. M., Marl H.L., Hirschfeld, (2005). Infrared Spectroscopy Fourier Transform in ceramic materials, *Anal. Chem.* 57: 2299-2305.

International Centre for Diffraction Data (ICDD), with Powder Diffraction File (PDF). (1997 – 2013). 12 Campus Blvd., Newton Square, P. A. 19073-3273, USA.

McDowell F.W., Roldan-Quintan J., Amaya-Martínez R. (2007). Interrelationship of sedimentary and volcanic deposits associated with Tertiary extension in Sonora, México, *Geological Society American Bulletin,* 109: No. 10, 1349-1360.

McDowell, F.W., Roldán-Quintana, J., Connelly, J.N., (2001). Duration of Late Cretaceous-early Tertiary magmatism in east-central Sonora, Mexico. *Geological Society American Bulletin*, 113, 4: 521-531.

Paz-Moreno F.A. (2003). Le volcanisme mio-plio-quaternaire de etat du Sonora (nord-ouest du Mexique): Evolution Spatiale et Chronologique; implications petrogenetiques; Marseille, Franca, Universite de Droit, d'Economie et des Sciences d'AixMarseille, Faculte des Sciences et Techniques de St-Jerome, 82.

Pemble M.E. and Gardner P., (2009). Vibrational Spectroscopy forms surfaces, Surface Analysis, The principal Techniques, John Wiley & Sons, Ltd, U. K., 2a. Edición, 333-390.

Sasaki, Deparamento de Divulgación Científica de Sasaki international, (2013). La turmalina, productora de iones negativos, 14-15.

Secretaría de Gobernación, Centro Nacional de Estudios Municipales, Gobierno del Estado de Sonora, Talleres Gráficos de la Nación, México, D. F. (2010).

Skoog Douglas A., West Donald M., Holler F. James and Crouch Stanley R. (2014). Fundamentos de Química Analítica, 9a. Edición, Cengage Learning, p. 1043-1045.

www. economía, (2006). Mapas de los estados de la República Mexicana.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Nanoquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
QM167

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Efecto del método de síntesis y activación de la MOF HKUST-1 en el almacenamiento de hidrógeno

Castañeda Ramírez Aldo Arturo*, Rojas García Elizabeth , Maubert Franco Ana Marisela

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Química de Materiales. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: ing.carauam@gmail.com

Recibido:

26/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

HKUST-1, MOF, hidrógeno

Keywords

HKUST-1, MOF, hydrogen

RESUMEN

En este trabajo se realizó la optimización del método de síntesis y activación del MOF HKUST-1 usando cuatro métodos de síntesis y cuatro métodos de activación y su efecto en el almacenamiento de hidrógeno. Se caracterizaron los materiales por diferentes técnicas como DRX, fisisorción de nitrógeno a -196.15°C, y espectroscopias FTIR y Raman. Se observó que los materiales sintetizados por el método "T85" y "Carb" activados con etanol-agua y acetona respectivamente, son los que mostraron las mayores capacidades de adsorción, siendo la muestra Carb-Acet superior a las reportadas en la literatura.

ABSTRACT

In this work is performed the optimization of HKUST-1 using four synthesis and four activation methods and its effect in the hydrogen storage at -196.15°C. All materials were characterized using XRD, nitrogen physisorption at -196.15°C, FTIR and Raman spectroscopy. The materials synthesized by T85 and Carb methods and activated with ethanol-water and acetone showed the higher hydrogen adsorption capacities. Hydrogen storage capacity for Carb-acet is higher that than reported in the literature.

Introducción

Actualmente, estamos viviendo problemas muy graves de contaminación ambiental como lo son: cambios climáticos por el calentamiento global, problemas en la salud pública, acidificación de los océanos, presencia de lluvia ácida, pérdida de la biodiversidad, etc. En todos estos problemas está como principal causa el empleo de combustibles fósiles, los cuales generan grandes emisiones de gases contaminantes de efecto invernadero (COx, NOx, SOx, etc.) (Future, 2009).

El hidrógeno como suministro de energía, resulta una alternativa muy tentadora, ya que es un combustible limpio que al quemarlo no emite gases de tipo invernadero, y además es sostenible porque es posible su obtención por vías renovables y limpias (Kothari et al. 2010)

El uso de este gas como fuente de energía presenta enormes ventajas si lo comparamos con otros combustibles como la gasolina. La energía por unidad de masa aportada por el hidrógeno es muy superior a la de los otros combustibles (30% comparado con la gasolina); además, y lo más importante es que presenta cero emisiones de carbono ya que su combustión solo produce vapor de agua como sub producto. De tal modo que el hidrógeno puede ser utilizado directamente en motores de combustión interna o indirectamente para suministrar electricidad.

Las MOF's (del inglés, Metal-Organic Frameworks) son materiales de estructura híbrida inorgánica-orgánica constituidas por dos unidades básicas de construcción: un ion metálico o un grupo de iones y una molécula orgánica (llamada enlazador o ligando) que está coordinada con el clúster metálico. Los ligandos orgánicos actúan como "amortiguadores" o puentes para los centros metálicos considerados como unidades secundarias de construcción (SBU´s por sus siglas en inglés), que a su vez actúan como "articulaciones" en la arquitectura de la MOF resultante (Batten et al. 2013; Khan y Jhung, 2015)

Las MOF´s son materiales con una gama muy extensa de aplicaciones, esto debido a que presentan propiedades muy interesantes, tales como: gran estabilidad térmica, que sin problemas superan los 250°C; la fuerte unión metal-oxígeno les confiere solidez excepcional a la estructura y capacidad de inter-crecimiento; las MOF´s son capaces de crecer dentro de otras estructuras porosas o albergarlas en sus cavidades porosas, lo que le proporciona versatilidad estructural y de síntesis, ésta es en gran medida debida a la enorme variedad de metales y ligandos con los que se pueden crear estas estructuras con posibilidad de diseño del tamaño de poro, superficies específicas extraordinarias que van más allá de los 7000 m^2/g y flexibilidad de la estructura. Algunos de estos materiales tienen la capacidad de expandir y retraer sus poros de modo reversible por la interacción con una molécula huésped y conservar una porosidad permanente, llegando a tener así más del 90% de su volumen como poros, resultando en estructuras cristalinas de baja densidad (Vállega, 2012).

Entre las muchas aplicaciones que se le pueden encomendar a las MOF´s están: el uso como catalizadores por sus sitios metálicos expuestos; la separación selectiva de gases (captura de CO_2 en el aire o flujos de metano) por sus tamaños de poro sintonizables; aplicación en electrolitos de baterías combustibles por sus propiedades electroquímicas; suministro y transporte de fármacos (posible debido a la capacidad de almacenamiento de sustancias en los mesoporos manipulables y biocompatibilidad con la parte metal-orgánica) (Langmi et al., 2014). Dentro de estas importantes aplicaciones tiene lugar la de almacenamiento de energía (CH_4, H_2).

Las MOF´s microporosas resultan candidatas importantes para almacenar hidrógeno, pues la interacción de los poros menores a 2 nm y mayores al diámetro cinético de la molécula de hidrógeno (0.28 nm) logran obtener adsorciones superiores al 19% en peso a -196.15°C y alta presión, con áreas específicas mayores a 5900 m^2/g (Langmuir) (Saha et al. 2008). La ventaja que tienen estos materiales contra los hidruros metálicos para esta aplicación es que las MOF´s son capaces de fisisorber hidrógeno, por tanto, presentan una rápida adsorción y completa desorción, a diferencia de los materiales que quimisorben hidrógeno (hidruros), los cuales, aunque presentan una mayor capacidad de adsorción, su desorción no es completamente reversible como en el caso de la fisisorción.

Una MOF muy importante por estas características es el HKUST-1, el cual ha sido llamado con varios nombres diferentes, tales como; MOF-199, Cu-BTC y Basolite C300 (comercial). Este material de cristales cúbicos de tonalidad azul fue reportado por primera vez en 1999 por Williams y su equipo de colaboración (Chui et al. 1999) (Figura 1). Como es posible observar, esta MOF tiene esquinas compuestas de un clúster metálico, las cuales forman unidades de construcción secundaria (SBU) de tipo rueda de paleta cuadrada plana (Bhunia et al. 2013) la cual a su vez se conecta con ligandos de bencentricarboxilato que actúan como bloques de construcción trigonal planos. La estructura cristalina

tridimensional de la celda unitaria se compone de grandes cavidades centrales de diámetros de alrededor de 0.9 nm, rodeadas de pequeños poros de 0.5 nm de diámetro, estos canales secundarios están conectados con la estructura central a través de una ventana triangular de 0.35 nm de diámetro (Yang et al. 2013), la cual cristaliza en el grupo espacial cúbico Fm-$\bar{3}$m (Hendon y Walsh, 2015), formando una estructura cúbica tipo sodalita con parámetro de red a= 26.303 Å. (Yakovenko et al. 2013).

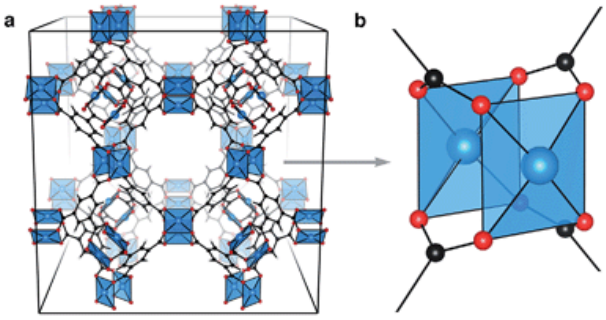


Figura 1. (a) celda unitaria y (b) SBU de la HKUS-1 (Cu-azul; C-negro; O-rojo; H-omitido para simplicidad) (Hendon y Walsh, 2015).

La manera más habitual de sintetizar estos materiales es por la vía solvotermal, mezclando como precursores una sal metálica ($Cu(NO_3)_2$) y el ligando orgánico (H_3BTC) en una mezcla de disolventes con relación 1:1:1 de N-N Dimetilformamida, etanol y agua, ya sea a temperaturas de alrededor de 85°C y presión ambiente (Rojas et al. 2014), a 250°C y presiones autógenas (Basile y Iulianelli, 2014) y temperatura y presión ambiente (Yunyang et al. 2009). También se pueden sintetizar por otras vías como: sonoquímica, mecanoquimíca, electroquímica, asistida por microondas, etc. (Khan, 2015; Mcwhorter et al. 2011)

Posterior a la síntesis, los cristales deben ser activados en un disolvente de bajo punto de ebullición, el cual sea capaz de intercambiarse con el disolvente de síntesis; posteriormente, el disolvente es evacuado, ya sea por vacío o incrementando la temperatura para generar un material poroso. Antes de la evacuación, las moléculas de disolvente, generalmente agua, llenan las posiciones de coordinación axial de las unidades de rueda de paleta donde está el Cu^{2+}. Debido a que existen moléculas de agua en la esfera de coordinación del ion de cobre, se tiene la posibilidad de eliminarlas del material y así obtener una vacante (Lin et al. 2012) donde puedan interactuar con otras moléculas o grupos funcionales de interés (por ejemplo, grupos carboxilato). Una vez evacuadas las moléculas que formaban parte de la esfera coordinada del clúster metálico, éste se vuelve sensible hacia la re-coordinación, de tal forma que la descomposición irreversible puede ocurrir por exposición al aire/humedad (Figura 2) (Prestipino et al. 2006). Por lo anterior las propiedades texturales finales de la MOF dependerán en mayor medida del método de activación.

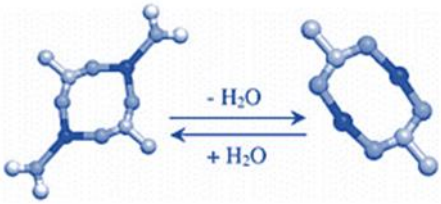


Figura 2. Cambio de forma del clúster metálico con la cordinación-descoordinación de la molécula de agua (Bordiga, 2007).

En la tabla 1 se reportan algunos de los trabajos de investigación experimental para el HKUST-1, los valores de sus propiedades texturales, así como la adsorción de hidrógeno. En esa tabla es posible observar el esfuerzo que se ha hecho para obtener una MOF con elevadas capacidades de adsorción de hidrógeno que se acerque a cumplir los requerimientos del departamento de energía de los Estados Unidos (DOE por sus siglas en inglés), para materiales sólidos, la cual debe de ser superior al 5.5 % en peso (meta fijada para el 2017) (Administración de Información de Energía de los Estados Unidos, 2016).

Tabla 1. Valores reportados para la HKUST-1 a 77 K y 1 bar.

Área BET (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3/g)	Adsorción de H_2 (% en peso)	Calor isostérico (kJ/mol)	Ref.
1239	0.62	2.18	6.1	(Krawiec et al, 2016)
1444	1.28	2.02	-	(Du et al, 2011)
1507	0.75	2.48	6.8	(Rosell et al, 2006)
1732	-	2.44	-	(Loera et al, 2013)
1296	0.69	2.28	-	(Krawiec et a, 2006)

Metodología

La MOF HKUST-1 se sintetizó utilizando cuatro métodos de síntesis y cuatro métodos de activación.

Síntesis solvotermal a 85°C (T85)

Se pesaron cantidades exactas de la sal metálica precursora (7.1022 g de nitrato de cobre tri-hidratado) y 3.52 g de ácido trimésico), los cuales fueron adicionados en 60 mL de dimetilformamida (DMF) hasta disolverlos completamente mediante agitación. Posteriormente, a la mezcla le fueron incorporados 60 mL de etanol, para a continuación ser sometida a sonicación por 5 min. Después fueron agregados 60 mL de agua, y nuevamente sometidos a sonicación por 30 minutos más. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena a 85°C por 24 h. Finalmente el material fue activado (Rojas et al. 2014).

Síntesis solvotermal a temperatura ambiente (TA)

Este método de síntesis está basado en los trabajos de Tranchemontagne y su equipo de trabajo con algunas modificaciones. Se emplearon las mismas cantidades, la misma secuencia de incorporación de los reactivos y las mismas fases de agitación que en el método T85, excepto que no se empleó baño de calentamiento. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena durante 24 h a temperatura y presión ambiente, para posteriormente activar el material (Tranchemontagne et al. 2008).

Síntesis a temperatura ambiente con ácido trimésico activado utilizando carbonato de sodio (Carb)

En este método se síntesis se empleó la técnica de activación del ácido trimésico propuesta por Loera y sus colaboradores con algunas modificaciones. Se mezclaron las cantidades ya descritas de nitrato de cobre, ácido trimésico, DMF y etanol respetando la sucesión de pasos del método T85. Antes de agregar el agua se preparó una solución de ácido trimésico triplemente activado, que consistió en 0.5 g de ácido trimésico y 0.757 g de bicarbonato de sodio y 60 mL de agua destilada. Esta solución fue adicionada gota a gota a la mezcla anterior (Loera et al., 2013), se empleó el método de ultrasonido descrito en el método T85 y esta solución se dejó en agitación por 24 horas, para posteriormente activar el material (Rojas et al., 2014).

Síntesis solvotermal a 85°C sustituyendo el nitrato de cobre por acetato de cobre (Acet)

En este método de síntesis está basado en el reportado anteriormente por Du y sus colaboradores (Du et al. 2011) con algunas modificaciones. Se utilizaron 8.2893 g de acetato cúprico y 3.5362 g de ácido trimésico, disueltos en DMF. A la disolución obtenida se le adicionaron 60 mL de etanol y fue sonicada por 5 min. Después fueron adicionados 60 mL de agua, y nuevamente sometidos a sonicación por 30 min. La disolución obtenida fue colocada en baño de arena a 85°C por 24 h. Finalmente el material fue activado (Rojas et al., 2014).

Activación de los materiales

Cada uno de los materiales obtenidos de los cuatro métodos de síntesis fueron divididos en cuatro partes iguales. Cada parte fue colocada en un matraz de 125 mL con 20 mL de un solvente diferente para cada uno (diclorometano (Cl_2CH_2), acetona (acet), metanol (met) y etanol-agua al 36% (EtOH)). Cada matraz fue sellado con parafilm y dejado en reposo a temperatura y presión ambiental durante 24, 12 y 6 horas después de cada filtrado y remplazado con disolvente fresco. Después de haber realizado los tres lavados del material, éste fue sometido a secado en una estufa a 100°C por 24 h. Finalmente, el material seco fue almacenado en un recipiente pequeño de plástico con tapa y guardado en un desecador para su posterior caracterización y evaluación (Rojas et al. 2014).

Identificación de los materiales

Los materiales se etiquetaron con las abreviaturas de su método de síntesis seguida del método de activación, en la Tabla 2 se muestra la matriz experimental.

Tabla 2. Nomenclatura de las muestras de la experimentación.

T85-Cl_2CH_2	TA-Cl_2CH_2	Carb-Cl_2CH_2	Acet-Cl_2CH_2
T85-Acet	TA-Acet	Carb-Acet	Acet-Acet
T85-met	TA-Met	Carb-Met	Acet-Met
T85- EtOH	TA-EtOH	Carb-EtOH	Acet-EtOH

Caracterización y evaluación

Las técnicas de caracterización que se utilizaron en este trabajo fueron; Difracción de Rayos-X (DRX), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), adsorción de nitrógeno a -273.15°C y espectroscopia Raman.

Los análisis de difracción de rayos-X fueron realizados en un equipo Philips X'Pert con fuente de radiación CuKα (λ=1.54 A) en el rango de 5 a 50° de 2 theta. La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier fue realizada en un Thermo Nicolet Magna-IR 750, por el método de pastilla utilizando cantidades controladas de KBr. La espectroscopia Raman fue realizada en un equipo Renishaw InVia utilizando como línea de excitación un láser verde (λ = 532 nm). Las propiedades texturales de los materiales fueron determinadas en un equipo BELSORP-Max (BEL JAPAN Inc.) mediante la fisisorción de N_2 a -273.15°C. Las áreas específicas se determinaron usando el método BET y la distribución del tamaño de los poros a partir de la rama de desorción por el método DBJH. La adsorción de H_2 se realizó en el equipo BELSORP-MAX a 77 K y presión baja. Previamente los materiales fueron pre-tratados a 150°C por 24 horas.

Resultados y discusión

Difracción de Rayos-X

En la Figura 3 se observan los patrones de difracción de rayos-X para todos los materiales sintetizados. El pico característico principal de este material se encuentra alrededor de 2θ=12°, el cual corresponde al plano (222), los dos siguientes en intensidad se localizan alrededor de 2θ= 3 y 9°, los cuales corresponden a los planos (200) y (220) respectivamente. Otros picos menos importantes se observan alrededor de 2θ=13, 15, 18 y 19º que corresponden a los planos (400), (331), (333) y (440), respectivamente (Kuen et al., 2012).

En los difractogramas se puede observar como todos los materiales sintetizados por el método T85 (Ver Fig. 3 a) presenta los picos característicos de la MOF HKUST-1 reportados en la literatura, por lo tanto, se confirma que se ha obtenido la HKUST-1(tamaño promedio de cristal 36 nm obtenido con la ecuación de Scherrer). Por otra parte, en el método de síntesis TA también se observan los picos característicos de la HKUST-1; sin embargo, los materiales presentan en promedio un tamaño de cristal más pequeño (24 nm), tras el análisis de la anchura a la altura media del pico característico que corresponde al plano (222). Los patrones de difracción (Figura 3c) que corresponden a los materiales Carb-Acet y Carb-Met son muy similares a los reportados en la literatura (tamaño promedio de cristal 28 nm).

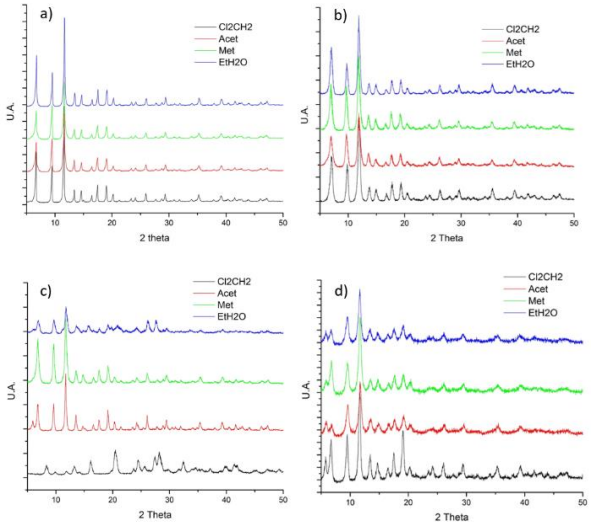


Figura 3. Patrones de difracción de rayos-X de la MOF HKUST 1; a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) Síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Sin embargo, en los Carb-Cl_2CH_2 y Carb-EtHO se muestra un colapso de la estructura debido a la ausencia de picos característicos del HKUST-1. Esto nos lleva concluir que el método de activación modifica la estructura del material, lo cual se puede deber a la descoordinación del ligando orgánico por interacción con la humedad del ambiente.

Las diferencias en el tamaño de cristal de los materiales están directamente relacionadas con el método de síntesis y la entalpia de formación, por ello el material con calentamiento a 85°C (T85) presenta picos más definidos e intensos y por ende un tamaño de cristal más grande que el material sintetizado a temperatura ambiente (TA), en el caso de los Carb la previa activación del ácido trimésico con carbonato de sodio reduce la barrera energética favoreciendo el proceso. Esto se ve reflejado de cierta manera con los rendimientos obtenidos para estos métodos de síntesis; 85%, 12% y 33% para los métodos T85, TA y Carb respectivamente.

Espectroscopia infrarroja

En el HKUST-1 las bandas presentes entre 1508-1623 cm^{-1} se asocian a vibraciones asimétricas de estiramiento de los grupos carboxilato del BTC y las presentes entre 1384 y 1405 cm^{-1} son del tipo estiramiento simétrico de los mismos grupos. Mientras que la interacción del cobre con los grupos carboxilato se encuentran en 938 cm^{-1} (Figura 4) (Ling et al. 2013).

Los espectros FTIR para los métodos de síntesis de T85 y TA (Ver Figuras 4 a y b) presentan todas las bandas características de vibración de los grupos funcionales que corresponden a la HKUST-1 según lo reportado en la literatura (Ling et al. 2013).

Los otros dos métodos de síntesis también presentan las bandas características, aunque un poco distorsionadas. Por otra parte, el Carb-Cl_2CH_2 y el Carb-EtOH (Figura 4c) presentan espectros distintos a los característicos de la HKUST-1, estando muy de acuerdo con los resultados obtenidos de los análisis de difracción de rayos-X, donde estos dos mismos materiales parecen haber sido modificados estructuralmente por los ciclos de lavado con el disolvente.

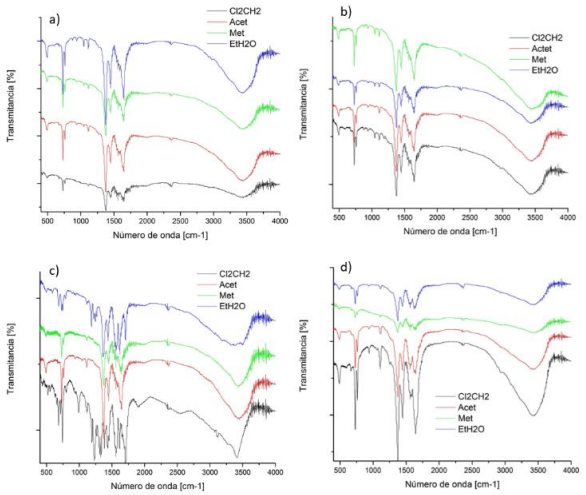


Figura 4. Espectros de infrarrojo por transformada de Fourier para las HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Espectroscopia Raman

Los espectros Raman de los materiales muestran en todos los casos, bandas que concuerdan coherentemente a lo que se ha reportado en la literatura para el HKUST-1 (Prestipino et al., 2006). El espectro Raman presenta dos zonas importantes, la zona asociada a vibraciones del ligando orgánico de la MOF y comprendida entre 1800- 730 cm^{-1} y la segunda con desplazamiento Raman menores a 600 cm^{-1} donde se tienen vibraciones que corresponden a la presencia de Cu(II). Más específicamente, entre 1612 y 1003 cm^{-1} se encuentran las vibraciones correspondientes a la presencia de grupos ν(C=C) de los anillos del benceno, las bandas en 826 y 742 cm^{-1} son características de vibraciones tipo "streching" y flexión de los enlaces C-H, respectivamente. Las bandas situadas en 1461 y 1546 cm^{-1} están relacionadas con la presencia de vibraciones simétricas y asimétricas de los grupos C-O_2, respectivamente.

En general la simetría en las señales de los espectros es mayor en los materiales sintetizados por el método T85, esto nos indica que este método de síntesis es apropiado para tener materiales más ordenados y con menor cantidad de defectos.

De manera análoga al patrón de difracción de rayos-X y a las espectroscopias de infrarrojo, los espectros Raman nos entregan evidencia de que los materiales Carb-Cl_2CH_2 y el Carb-EtOH (Figura 5c) no poseen las bandas características de la HKUST-1 y por ello se puede concluir una vez más que las estructuras colapsaron con la activación por intercambio de solvente.

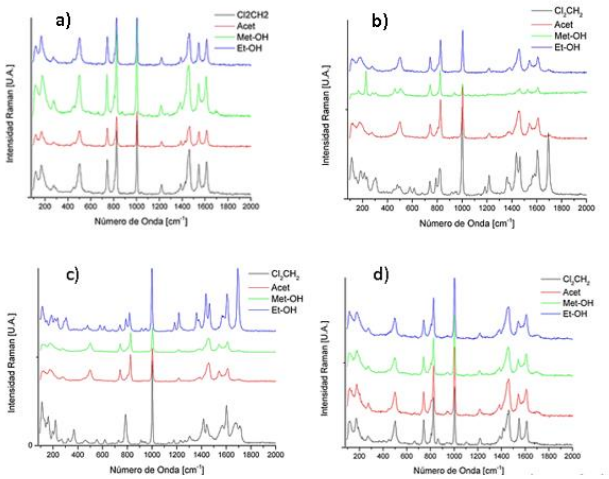


Figura 5. Espectroscopias Raman de la HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Adsorción-desorción de nitrógeno

Las isotermas de fisisorción de nitrógeno son de Tipo I de acuerdo a la IUPAC, revelando la naturaleza microporosa de los materiales, en la mayoría de los casos el diámetro de poro está por debajo de 0.7 nm, por lo tanto, estos materiales se pueden sub-clasificar como materiales super-microporosos (Thommes et al., 2015). En general estos materiales poseen un lazo de histéresis del tipo H4, con poros semicilíndricos con poca condensación capilar. Para el Carb-Cl_2CH_2 y el Carb-EtOH (Figura 6c) se confirma la hipótesis de que existe un colapso en la estructura debido a la casi nula adsorción que presentan éstos y por lo tanto menor área específica. Por otro lado, las isotermas de las muestras sintetizadas por el método "Acetat" (Figura 6d) presentan histéresis muy pronunciadas, lo cual sugiere

la presencia de poros pequeños de amplio volumen con gran cantidad de condensación capilar. Los materiales que presentaron las áreas específicas mayores son T85-EtOH, TA-EtOH y el Carb-Acet los cuales por lo tanto podrían ser buenos candidatos para la adsorción de H_2.

Tabla 3. Propiedades texturales y capacidad de adsorción de hidrógeno de los mejores materiales de HKUST-1.

Material	Adsorción H_2 (% peso)	Área Lang. (m^2/g)	Área BET (m^2/g)	Diám. poro (nm)	Vol. Poro (cm^3/g)
Carb-Acet	3.10	2128	1481	0.67	0.177
T85-EtOH	2.68	1960	1410	0.64	0.070
TA-et-HO	2.44	1778	1280	0.61	0.077
TA-CH_2Cl_2	2.42	1684	1210	0.67	0.061
Carb-Met	2.26	1515	1102	0.59	0.064

Adsorción-desorción de hidrógeno

En la evaluación de adsorción/desorción de hidrógeno se observa que las muestras T85-EtOH y Carb–Acet presentan los mejores resultados de adsorción para este gas, siendo la Carb–Acet mejor que lo reportado en la literatura. La tabla 3, muestra las propiedades de las muestran con los mejores resultados de las HKUST-1. Se observa que su capacidad de adsorción es dependiente del área específica. A mayor área BET mayor capacidad de adsorción. La rama de desorción de hidrógeno en todas las muestras sigue el mismo camino que su rama de adsorción lo que indicaticva que el proceso está gobernado por la fisisorción.

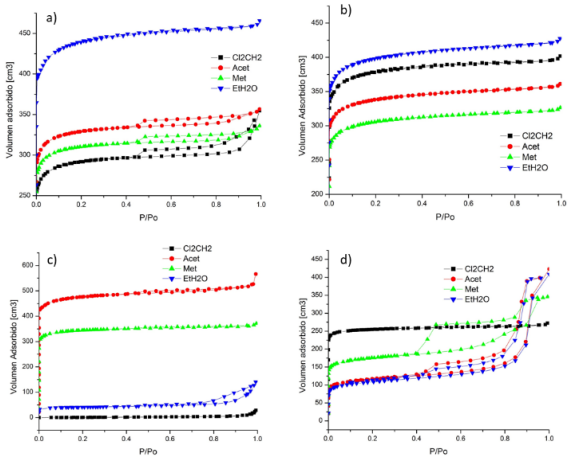


Figura 6. Isotermas de Adsorción de nitrógeno para las HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

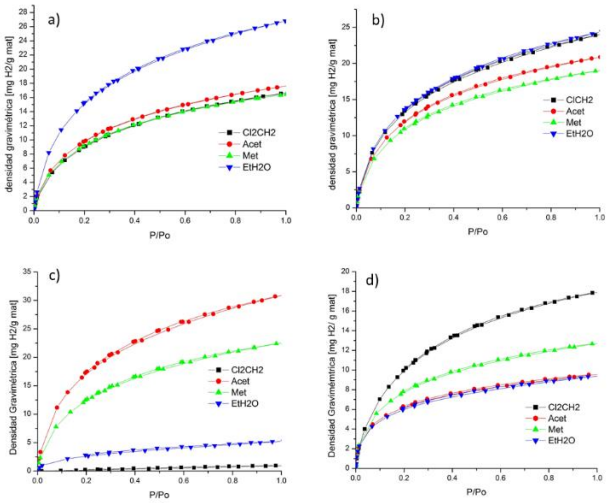


Figura 7. Isotermas de adsorción de hidrógeno para las HKUST-1 a) síntesis T85, b) síntesis TA, c) síntesis Carb y d) síntesis Acet.

Conclusiones

Los métodos de síntesis "TA" y "T85" mostraron ser los más estables después de la activación, dado que éstos no colapsaron cuando se intercambió el solvente de síntesis (DMF). Por otro lado, a pesar de que dos de las muestras sintetizadas por el método "Carb" colapsaron con dos de los solventes de intercambio (EtHO y Cl_2CH_2) durante su activación, mostraron muy buenos resultados en la adsorción de hidrógeno, ya que conservaron su estructura cristalina y mostraron elevadas áreas específicas.

Debido a que se obtuvieron materiales cristalinos HKUST-1 con todos los métodos de síntesis, se puede concluir que el colapso de las estructuras se debe únicamente al método de activación. De acuerdo a la literatura una vez evacuadas las moléculas de agua, éstas se pudieron haber re-coordinado causando un colapso en la estructura por la sustitución de los grupos carboxilato pertenecientes al ligando orgánico, por lo tanto, es de suma importancia evitar la humedad después de la activación del material.

Esto nos lleva a concluir que el método de síntesis "Carb" es óptimo para desplazar las moléculas de agua ocluidas en los centros metálicos de la MOF mediante el intercambio de solvente y esto se puede ver reflejado en el volumen de poro que éste posee superior al resto de los materiales obtenidos (0.177 cm^3/g para el Carb-Acet), pero las condiciones de activación deben de ser controladas para evitar un colapso en la estructura.

Se llega a la conclusión que el mejor método de síntesis y activación es el Carb-Acet, puesto que presenta el mejor resultado de adsorción (3.1% en peso), además la síntesis de este material se lleva a condiciones normales de presión y temperatura, por lo tanto, es más rentable energéticamente.

Además del material Carb-acet en este trabajo se logró obtener otro material (T85-EtOH) con una capacidad de adsorción de H_2 superior a lo reportado hasta el momento para el HKUST-1. El T85 –EtOH presentó ventajas importantes como un grado más elevado de ordenamiento y muy buen rendimiento en la síntesis (85%).

Agradecimientos

A las asesoras Elizabeth Rojas García y Ana Marisela Maubert Franco por su dedicación, apoyo y atención. Y al CONACYT por la Beca otorgada para la investigación.

Referencias

Administración de Información de Energía de los Estados Unidos. (19 de mayo de 2016). Obtenido de Energy Information Administration: http:// www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html

Basile A. y Iulianelli A. (2014). Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution. Cambrige, EE UU: *Woodehead Publishing*.

Batten S.R., Champness N.R., Chen X.M., Garcia J., Kitagawa S., Öhrström L., O'Keeffe M., Paik Suh M. y Reedijk J. (2013). Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers. *Pure Appl. Chem*, 85: 1715–1724.

Bhunia M.K., Hughes J.T., Fettinger J.C. y Navrotsky A., (2013). Thermochemistry of Paddle Wheel MOFs: Cu-HKUST-1 and Zn-HKUST-1, *Langmuir*, 29, 8140–8145

Bordiga S., Regli L., Bonino F., Groppo E., Lamberti C., Xiao B., Wheatley P.S., Morris R.E. y Zecchin A., Bordiga S., Regli L., Bonino F., Groppo E., Lamberti C., Xiao B., Wheatley P.S., Morris R.E. y Zecchin A. (2007). Adsorption properties of HKUST-1 toward hydrogen and other small molecules monitored by IR, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9: 2676-2685.

Chui S. S., Lo S. M., Charmant J. P., Orpen G. y Williams I. D. (1999). A Chemically Functionalizable Nanoporous Material $[Cu_3(TMA)_2(H2O)_3]_n$, *Science*, 283:1148-1150.

Du H., Bai Junfeg., Zou C., Xin Z. y Hu J. (2011). A Hierarchical Supra-nanostructure of HKUST-1 Featuring Enhanced H_2 Adsorption Enthalpy and Higher Mesoporosity, *Cryst. Eng. Comm.*, 13: 3314–3316.

Energy, F.C. (2009). Conserve energy future. Obtenido de What is Energy? http://www.conserve-energy-future.com/

Haiqiang Du., Junfeng Bai, Congyu Zuo, Zhifeng Xin, Jinbo Hu (2011). A hierarchical supra-nanostructure of HKUST-1 featuring enhanced H_2 adsorption enthalpy and higher mesoporosity, *Chem. Sci.*, 13: 269-279.

Hendon C. H. y Walsh A., (2015) Chemical principles underpinning the performance of the metal–organic framework HKUST-1, *Chem. Sci.*, 6: 3674–3683.

Khan N.A. y Jhung S.H. (2015). Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction. *Coordination Chemistry Reviews*, 285: 11-23.

Kothari R., Pathak A. y Tyagi V.T., (2010). Waste-to-energy: A way from renewable energy sources to sustainable development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14: 3164.

Krawiec P., Kramer M., Sabo M., Kunschke R., Fröde H. y Kaskel S., (2006). Improved hydrogen storage in the metal-organic framework Cu3(BTC)2. *Advanced Engineering Materials*, 8: 293.

Langmi H.W., Ren J., Northa B., Mathe M. y Bessarabov D., (2014). Hydrogen storage in metal-organic frameworks: A Review. *Advances in Electrochemical Materials Science and Manufacturing*, 121: 368.

Li Y. y Yang R.T. (2008). Hydrogen storage in metal-organic and covalent-organic frameworks by spillover. *Materials, Interfaces, and Electrochemical Phenomena*, 54: 269-279.

Lin K. S., Adhikari A. K., Ku C.N., Chiang C.L. y Kuo H., (2012). Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal organic frameworks for hydrogen storage. *International journal of hydrogen energy*, 13865-13871.

Ling Li, Xiao Lan Liu, Hong Yun Geng, Bin Hu, Gong Wu Song y Zu Shun Xuc (2013). A MOF/graphite oxide hybrid (MOF: HKUST-1) material for the adsorption of methylene blue from aqueous solution. *J. Mater. Chem. A.*, 1: 10292.

Loera-Serna S., Lopez Nuñes L, Flores J., López Simeon R. y Beltrán H.I., (2013). An alkaline one-pot metathesis reaction to give a [Cu3(BTC)2] MOF at r.t., with free Cu coordination sites. *RSC Advances*, 3: 10962–10972.

Mcwhorter S., Read C., Ordaz G. y Stetson N., (2011). Materials-based hydrogen storage: Attributes for near-term, early market PEM fuel cells. *Current Opinion in Solid and Materials Science*, 15: 29.

Prestipino C., Regli L., Vitillo J. G., Bonino F., Damin A., Lamberti C., Zecchina A., Solari P.L., Kongshaug K.O., y Bordiga S. (2006). Local structure of framework Cu(II) in HKUST-1 metallorganic framework: Spectroscopic Characterization upon Activat. *Chem. Mater.*, 18:1337-1346.

Rojas García E., López Medina R., May Lozano M., Hernández Pérez I., Valero M.J. y Maubert Franco A.M (2014). Adsorption of azo-dye orange II from aqueous solutions using a metal-organic framework material: iron- benzenetricarboxylate. *Materials*, 7: 8037-8057.

Rowsell L. C. y Yaghi O. M. (2006). Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc*, 128: 1304-1315.

Saha D., Wei Z. y Deng S. (2008). Equilibrium, kinetics and enthalpy of hydrogen adsorption in MOF-177. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33: 7479.

Thommes M., Kaneko K, Neimark A. V., Olivier J.P., Rodriguez Reinoso F., Rouquerol J. y Sing S.W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.*, 87: 1051-1069.

Tranchemontagne J.D., Hunt J. R. y Yaghi M.O., (2008) Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0, *Tetrahedron*, 64: 8553–8557.

Vállega L. R. (2012). Síntesis, modificación y caracterización de un nuevo material microporoso tipo MOF para la adsorción selectiva de hidrógeno, tesis doctoral, España: *Universidad Rey Juan Carlos*.

Yakovenko A. A., Reibenspies J.H., Bhuvanesh N., Zhou H.C., (2013), HYPERLINK "http://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?FS5026" Generation and applications of structure envelopes for porous metal–organic frameworks, *J. Appl. Crystallogr*. 46: 346-353.

Ying Yang, Shukla P., Wang S., Rudolph V., Chen X. M. y Zhu Z., (2013). Significant improvement of surface area and CO2 adsorption of Cu–BTC via solvent exchange activation. *RSC Advances*, 3: 17065.

Yunyang Zhenfu N., Khan E.A., Jeong H. K., Ching C. y Zhiping Lai, (2009). Synthesis of continuous MOF-5 membranes on porous a-alumina substrates. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118: 296.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de MWCNTs a partir de materiales híbridos metal- orgánicos y su aplicación al almacenamiento de hidrógeno

Rojas García Elizabeth, Lujano Torres Alejandro, López Medina Ricardo, Castañeda Ramírez Aldo Arturo*, Maubert Franco Ana Marisela

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: ing.carauam@gmail.com

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

31/ Julio/2016

Palabras clave

MWCNTs, adsorción de hidrógeno, MOFs

Keywords

MWCNTs, storage hydrogen, MOFs

RESUMEN

El presente trabajo presenta la síntesis de nanotubos de carbono de pared múltiple mediante el uso de MOFs basados en hierro, cobalto y níquel. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por diferentes técnicas como DRX, MEB, fisisorción de nitrógeno a 77K, espectroscopia FTIR y Raman. Se observó que las MOFs son buenos candidatos como catalizadores y fuente primaria de carbono para la síntesis de los NTCs. Las MOFs basadas en hierro mostraron ser materiales prometedores en la síntesis de los NTCs y en la adsorción de hidrógeno. Siendo los NTCs obtenidos con la MOF Fe-BTC los que presentaron mayor capacidad de adsorción debido a un mayor desorden en los NTCs obtenidos.

ABSTRACT

The present work shows the multiwall carbon nanotubes (MWCNTs) synthesis with the CVD method using metal-organic frameworks based on iron, cobalt and nickel. The materials obtained were characterized by different techniques such as XRD, SEM, nitrogen physisorption at -196ºC, FTIR and Raman spectroscopy. MOFs showed be materials very promising for nanotubes carbon synthesis, as they can be used as catalysts and carbon primary source. Iron-MOFs materials showed hydrogen adsorption capacity higher that materials based on cobalt and nickel. CNTs synthetized with MOF Fe-BTC showed higher hydrogen adsorption capacity due to higher desorder in the CNTs surface.

Introducción

El hidrógeno es el portador de energía que puede proporcionar el puente entre la energía derivada de los combustibles fósiles y la basada en fuentes renovables. El hidrógeno es un combustible eficiente y limpio y podría suministrar fácilmente todas las demandas energéticas de los vehículos del mundo (Rogner, 1998). Su utilización está ligada a la de las pilas de combustible. Sin embargo, además de las consideraciones económicas debidas al precio del hidrógeno, otra de las limitaciones que ha impedido el desarrollo comercial de la tecnología de las pilas de combustible para aplicaciones móviles es la falta de un sistema de almacenamiento de hidrógeno adecuado. El departamento de energía de los EEUU (DOE US) ha fijado como objetivo conseguir un sistema de almacenamiento de hidrógeno que alcance valores de 6.5% en peso de hidrógeno o 62 kg/m^3 (Administración de Información de Energía de los Estados Unidos, 2016). Ninguna de las tecnologías actuales satisface todos los requerimientos de eficiencia, tamaño, peso, coste y seguridad para vehículos de transporte, vivienda e industria. Por ello actualmente se están desarrollando nuevos procesos los cuales permitan cumplir con los requerimientos del DOE US. Entre ellos está la adsorción física gas-sólido utilizando como adsorbentes a los materiales carbonosos como los nanotubos de carbono (NTCs por sus siglas en inglés), carbones activados, etc. Los cuales han sido ampliamente utilizados en la adsorción de hidrógeno.

Una de las primeras investigaciones de la adsorción de hidrógeno en un carbón activado de elevada superficie específica fue publicada por Kidnay e Hiza en 1967, pero fueron Carpetis y Peschka en 1976 los primeros en sugerir que el hidrógeno podría ser almacenado en carbones activados por adsorción a temperaturas criogénicas.

Las propiedades de almacenamiento de hidrógeno en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs, pos sus siglas en inglés) nanofibras y otros carbones nanoestructurados han sido recientemente objeto de debate. JS Yang y su equipo de investigación evidencian una constante incongruencia en valores reportados para la adsorción de hidrógeno que van de 0-67% en peso (Yang et al. 2012), amplias discrepancias entre los valores de almacenamiento para nanoestructuras de carbono llevaron a Tibbetts y sus colaboradores a realizar una investigación al respecto, ellos concluyeron que todos los valores reportados de más de 1 % peso a temperatura ambiente son incorrectos y se atribuyen simplemente a errores experimentales (Tibbetts et al. 2001).

Un estudio detallado a condiciones controladas de presión baja y temperatura ambiente realizado en el 2010 por Ioannatos y colaboradores reportaron para diferentes tipos de nanotubos las capacidades de adsorción de hidrógeno de estos, los cuales oscilan entre 0.03-0.36% en peso de hidrógeno por gramo de la nanoestructura. Sin embargo, aún están por debajo del objetivo fijado por la DOE US. Por ello el interés en buscar otras alternativas que permitan acercarse cada vez más con el objetivo de ser usado industrialmente (Ioannatos et al. 2010).

El presente trabajo tiene como objetivos la síntesis de NTCs mediante el método de deposición en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) utilizando a las MOFs basados en hierro, níquel y cobalto como catalizadores y fuente primaria de carbono, caracterización por diferentes técnicas como DRX, fisisorción de nitrógeno a 77K, MEB, FTIR y espectroscopia Raman y evaluación de los materiales en la adsorción de hidrógeno en condiciones criogénicas.

Metodología

Síntesis de los MOFs

Se sintetizaron cinco MOFs (Fe-BTC, Ni-BTC, Co-BTC, FeCo-BTC, FeNi-BTC) de acuerdo al método reportado en la bibliografía por nuestro grupo (figura 1) (Rojas et al. 2014).

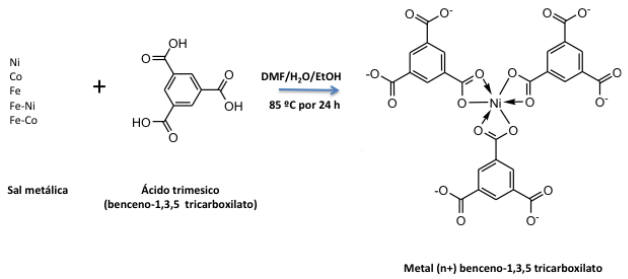


Figura 1. Síntesis de los MOFs.

Síntesis de los NTCs

Los NTCs se sintetizaron por el método CVD; Brevemente, se colocó una cantidad adecuada (aprox. 300 mg) del MOF sintetizado (Fe-BTC, Ni-BTC, Co-BTC, FeCo-BTC, FeNi-BTC) en una nave de cuarzo. Posteriormente, esta nave se insertó dentro de un reactor tubular de cuarzo que es colocado en un horno tubular en disposición horizontal. La síntesis consistió en tres etapas: (1) etapa de pretratamiento; el horno se

calentó a 400°C por 1h en flujo de N_2 (110 ml/min), (2) etapa de reducción; se incrementó la temperatura a 600°C por 4h en flujo de alimentación de H_2/N_2 (8% volumen H_2, 110 ml/min) y (3) etapa de crecimiento; finalmente, se incrementó la temperatura a 700ºC y se hizo pasar lentamente una mezcla de C_2H_2/N_2 (10% volumen, 110 mL/min) por 3h.

Finalmente, los NTCs sintetizados fueron purificados en una mezcla de ácido sulfúrico/ácido nítrico (3:1) a 80°C por 24h.

Caracterización

La caracterización se llevó a cabo por DRX con un equipo Phillips X'Pert, (CuKα, λ = 1.54 Å). La textura se analizó (previa desgasificación a 150 °C por 20 h, bajo flujo de N_2) por fisisorción de nitrógeno (-196°C) empleando un equipo BELSORP MAX. Las áreas específicas se evaluaron usando el método BET y la distribución del tamaño de los poros a partir de la rama de desorción por el método DBJH. La morfología de los sólidos se realizó en un microscopio electrónico de barrido (MEB) (LEO 440, 25 kV). Los estudios FTIR se realizaron en un equipo Thermo Nicolet 750, mediante el método de pastilla con KBr. Los análisis Raman se realizaron utilizaron un equipo Renishaw InVia utilizando el láser verde a 532 nm.

Pruebas de adsorción

Las isotermas de adsorción de H_2 en los NTCs sintetizados fueron obtenidas en un equipo BELSORP-Max (BelJapan). Previamente, las muestras fueron desgacificadas a 150°C por 24h en flujo de nitrógeno.

Resultados y discusión

Materiales MOFs

La figura 2A muestra los patrones de difracción de rayos-X de las MOFs. Se observa que las MOFs que contienen Fe (Fe-BTC, FeNi-BTC y FeCo-BTC) y níquel (Ni-BTC) muestran picos de difracción, que están de acuerdo con estudios reportados previamente. Estas reflexiones proporcionan evidencia de la formación de una estructura ordenada (Opanasenko et al. 2013; Dhakshinamoorthy et al. 2012; Ploegmakers et.al. 2013).

La figura 2B muestra los espectros Raman obtenidos para las MOFs. Las bandas Raman observadas en todas las muestras en la región de 1608-1001 cm-1 corresponden a los modos de vibración del anillo bencénico del ligando orgánico.

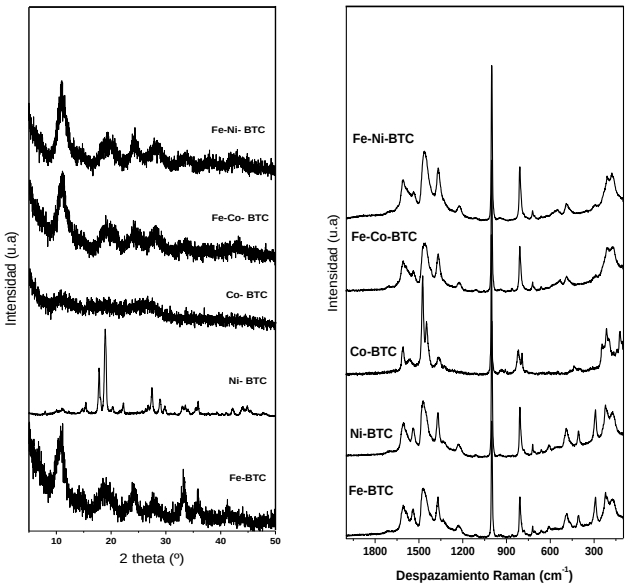


Figura 2. A) Patrones de difracción de rayos-X (izquierda) y B) Espectros Raman de las MOFs (derecha).

Para entender la naturaleza de los enlaces químicos que se forman entre el ligando orgánico y los clusters metálicos se realizaron análisis FTIR. Se puede observar en todos los espectros de las MOFs la ausencia de una banda a 1718 cm^{-1} asignada a vibraciones de alargamiento de los grupos carboxil (C=O) de la molécula BTC, indicando que el material ha sido lavado correctamente (Rojas et al. 2014).

También en todos los espectros FTIR de las MOFs se observan bandas de absorción a 3650 y 3400 cm^{-1} características de vibraciones de alargamiento de los grupos O-H y vibraciones de tensión de los grupos –OH de las moléculas de agua adsorbidas. Además, los espectros FTIR de los MOFs se pueden dividir en dos zonas. La primera zona por debajo de 1300 cm^{-1} muestra varias bandas, las cuales son asignadas a las vibraciones del ligando orgánico BTC y la segunda zona entre 1300 y 1700 cm^{-1} están relacionada a los grupos carboxilatos y es indicativo de la coordinación del BTC con los sitios metálicos. También, se observan dos bandas de vibración a aproximadamente 761 y 720 cm^{-1} las cuales son atribuidas a vibraciones de alargamiento del enlace M-O (donde M= Fe, Co, Ni) en las MOFs (Rojas et al. 2014) (Figura 2).

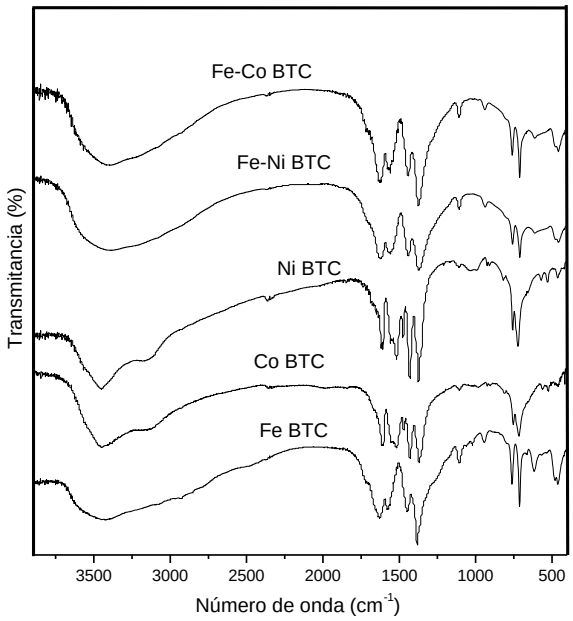


Figura 3. Espectros FTIR de las MOFs.

Nanotubos de carbono

La figura 4 y Tabla 1 muestra las isotermas de adsorción de N_2 (77K) y propiedades texturales de los NTCs sintetizados con las diferentes MOFs, respectivamente. Se puede observar que el material que presenta mayor área BET es el sintetizado con la MOF de Co-BTC seguido del de Fe-BTC.

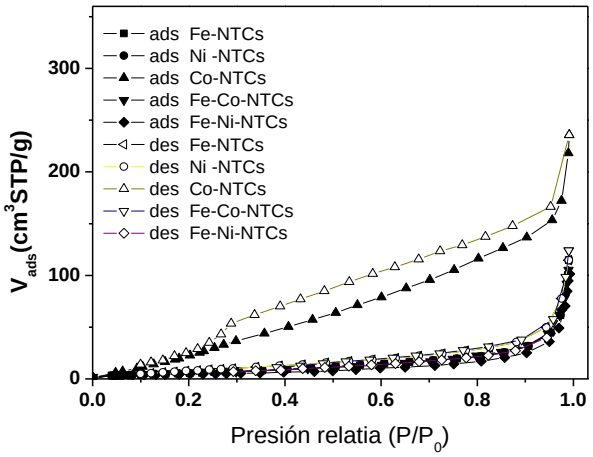


Figura 4. Isotermas de adsorción /desorción de N2 de los nanotubos de carbono sintetizados con diferentes MOFs.

Tabla 1. Propiedades texturales de los diferentes NTCs sintetizados.

Muestra	Área BET (m^2/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)	Diámetro de poro (nm)
Fe-NTCs	50	0.189	15
Co-NTCs	216	0.344	6
Ni-NTCs	25	0.169	27
Fe-Co-NTCs	21	0.169	32
Fe-Ni-NTCs	16	0.149	38

La figura 5 muestra las micrografías MEB de los NTCs sintetizados a partir de las MOFs. Se observó que en casi todas las micrografías excepto en la de Co-NTCs se observa la presencia de NTCs. Sin embargo, en la muestra Fe-NTCs, los NTCs que se observan son bastante largos con longitudes en el rango de 5-10 μm y diámetros de 90-140 nm. Mientras que en las muestras de Ni-NTCs, Fe-Ni-NTCs y Fe-Co-NTCs las longitudes de los NTCs están en el rango de 1-2 μm y diámetros entre los 50-100 nm.

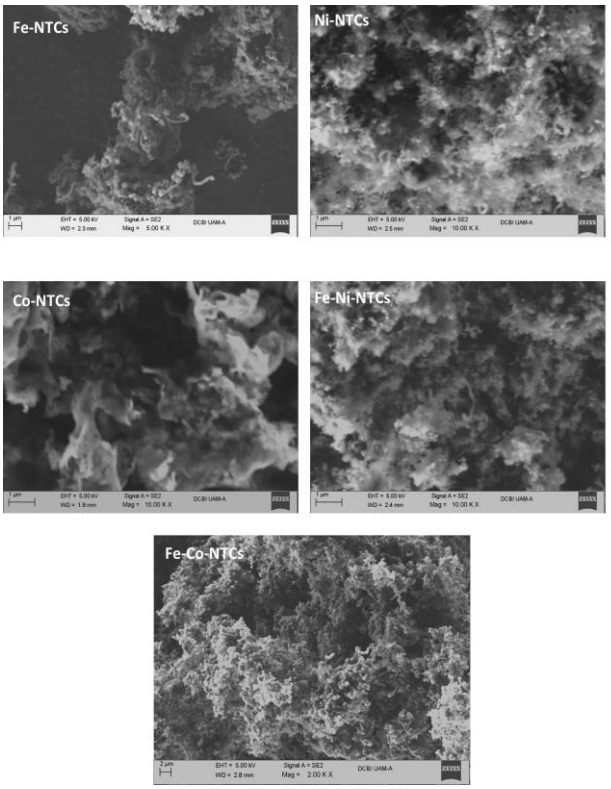


Figura 5. Micrografías de barrido de los NTCs sintetizados con las MOFs.

La figura 6 muestra los espectros Raman de los NTCs sintetizados. Como se puede observar todos los materiales muestran las bandas características de la presencia de nanotubos de carbono de pared múltiple (MWNTCs por sus siglas en inglés). En todos los materiales se observan bandas a aprox. 1329, 1568 y 2600 cm^{-1}, las cuales son asignadas a las bandas D, G y G', respectivamente. La banda D en los carbones sp^2 se activa sólo cuando existen elementos inductores de desorden como heteroátomos, vacantes, bordes de grano o cualquier otro defecto que disminuye la simetría de la red.

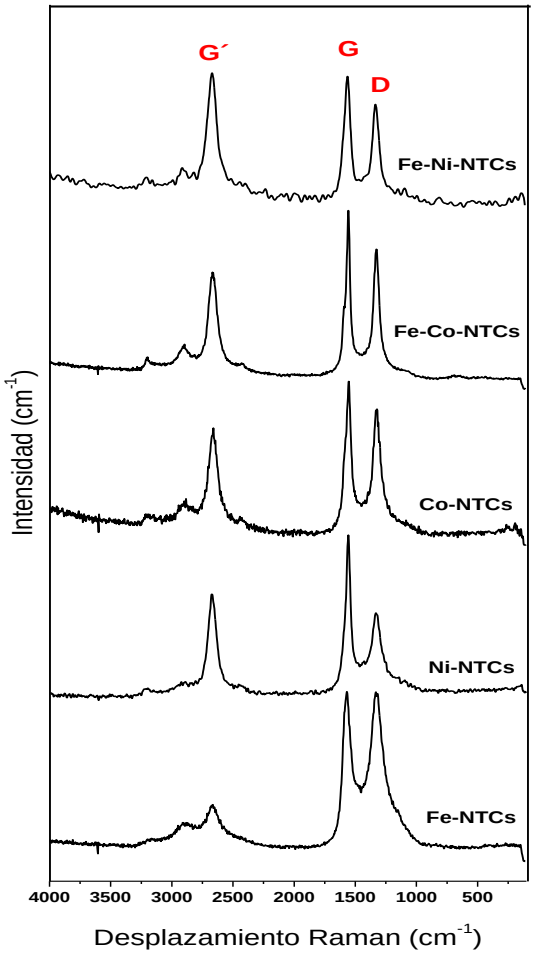


Figura 6. Espectros Raman de los nanotubos de carbono sintetizados con los diferentes MOFs.

La tabla 5 muestra las posiciones, intensidades y relación de intensidades de la banda D y G ($I_{D/G}$) de los NTCs sintetizados. Las intensidades de las bandas fueron determinadas deconvolucionando los espectros utilizando una mezcla de las ecuaciones Gausiana y Lorenziana usando el software THERMOGRAMS. Como se puede observar en la tabla 5 la muestra Fe-NTCs presenta la mayor relación de intensidades entre la banda D y la banda G, mientras que la muestra Fe-Ni-NTCs presenta la menor relación. En la bibliografía se menciona que la relación entre las intensidades de la banda D y G se usa para medir el grado de desorden en los NTCs (Sanjuán et al. 2004). Por ello podemos concluir que los NTCs obtenidos a partir del Fe-Ni-BTC presentan mayor ordenamiento seguido de los obtenidos con el Ni-BTC, Fe-Co-BTC, Co-BTC y por último el Fe-BTC. Por lo que el material que presenta mayores defectos es el material Fe-NTCs.

Tabla 2. Posiciones e intensidades de las bandas D y G en los NTCs sintetizados.

Muestra	Posición (cm^{-1})		Intensidad (u.a.)		$I_{D/G}$
	Banda D	Banda G	Banda D	Banda G	
Fe-NTCs	1325	1568	192879	93341	2.06
Ni-NTCs	1333	1563	30602	29515	1.03
Co-NTCs	1329	1562	42928	36725	1.17
Fe-Ni-NTCs	1329	1562	7450	8090	0.92
Fe-Co-NTCs	1327	1559	123274	116543	1.06

La figura 7 muestra las isotermas de adsorción de hidrógeno a 77K en los NTCs sintetizados. Se puede observar que el material que muestra mayor capacidad de adsorción de hidrógeno a 1 bar (101 kPa) es el Co-NTCs con una capacidad de adsorción de 58.4 cm^3/g seguido del material de Fe-NTCs con una capacidad de adsorción de 31.2 cm^3/g.

La elevada capacidad de adsorción del Co-NTCs está relacionada a su elevada área específica y mayor volumen de poro que presentan. Sin embargo, en los análisis de DRX y MEB se observó que el Co-NTCs presenta una menor cantidad de nanotubos de carbono, por lo que posiblemente su elevada capacidad de adsorción de hidrógeno sea debido al cobalto metálico y no propiamente a la presencia de los NTCs.

Mientas que el Fe-NTCs comparado con el FeNi-NTCs y FeCo-NTCs mostró una mayor capacidad de adsorción de hidrógeno. Sin embargo, a diferencia del Co-NTCs, la elevada capacidad de adsorción de H_2 en el Fe-NTCs es debido a la presencia de una gran cantidad de MWNTCs altamente desordenados, como se observó en la Tabla 2. En la literatura se ha mostrado que mientras mayores defectos presenten los NTCs, mayor es su capacidad de adsorción de hidrógeno.

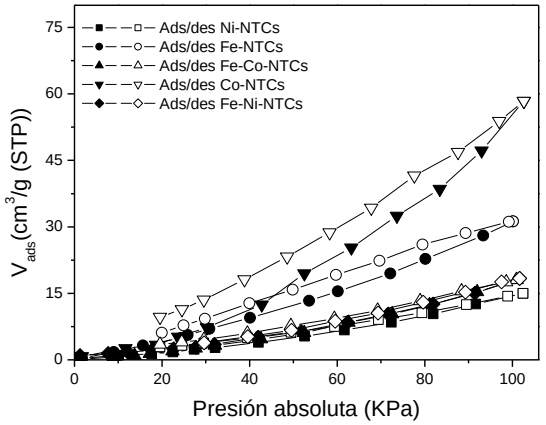


Figura 7. Adsorción/desorción de H2 a 77K y baja presión en los nanotubos de carbono de Fe, Ni, Co, Fe-Ni y Fe-Co.

Conclusiones

Los resultados obtenidos mostraron que los MOFs pueden ser buenos candidatos en la síntesis de los NTCs por el método CVD. Las MOFs basadas en hierro, presentaron una mayor capacidad en el crecimiento de los NTCs y mayor capacidad de adsorción de hidrógeno, siendo los sintetizados con el MOF Fe-BTC los más prometedores, dado que presentan la mayor relación $I_{D/G}$, indicativo de un mayor desorden en los NTCs, la cual está relacionada con una mayor capacidad de adsorción.

Las micrografías de la muestra sintetizada con el MOF Co-BTC no mostraron la presencia de NTCs, por lo que su mayor capacidad de adsorción no está relacionada a la presencia de NTCs si no a la elevada área específica que presentan debido al Co metálico que contienen.

Agradecimientos

Al CONACYT por el proyecto aprobado No. 251646. A la UAM por el proyecto aprobado en el consejo divisional CBI. A la Dra. Deyanira Ángeles-Beltrán por su ayuda en los análisis MEB.

Referencias

Administración de Información de Energía de los Estados Unidos. (19 de mayo de 2016). Obtenido de Energy Information Administration: http:// www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/index.html.

Carpetis C., Peschka W. (1976). On the storage of hydrogen by use of cryoadsorbents. *Proc. 1st World Hydrogen Energy Conference*, 9C: 45-53.

Chan L. Y., Andrawes B. (2010). Finite element analysis of carbon nanotube/cement composite with degraded bond strength, *Computational Materials Science*, 47(4): 994–1004.

Dhakshinamoorthy A., Alvaro, M., Chevreau H., Horcajada, P., Devic T., Serre C., Garcia H., (2012). Iron(III) metal organic frameworks as solid Lewis acids for the isomerization of α-pinene oxide. *Catal. Sci. Technol.* 2: 324–330.

Ioannatos G.E. y Verykios X.E., H2 storage on single- and multi-walled carbon nanotubes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35: 622–628.

Kidnay A.J., Hiza M.J. (1967). High pressure adsorption isotherms of neon, hydrogen, and helium at 76 K. Adv. Cryog. Eng., 12: 730-740.

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.

Ploegmakers J., Japip S., Nijmeijer K. (2013). Mixed matrix membranes containing MOFs for ethylene/ethane separation Part A: Membrane preparation and characterization. *J. Membrane Sci.* 428: 445–453.

Rojas García E., López Medina R., May Lozano M., Hernández Pérez I., Valero M.J., Maubert Franco A.M. (2014). Adsorption of Azo-Dye Orange II from Aqueous Solutions Using a Metal-Organic Framework Material: Iron- Benzenetricarboxylate. *Materials,* 7: 8037-8057.

Sanjuán M.L., Ansón A., Martínez M.T. (2014). Double resonance features in the Raman spectrum of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 70: 201-404.

Tibbetts G.G., Meisner G.P., Olk C.H. (2001). Hydrogen storage capacity of carbon nanotubes, filaments, and vapor-grown fibers, *Carbon,* 39: 2291–2301.

Yang S.J., Jung H., Kim T., Park C.R. (2012). Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials, *Progress in Natural Science: Materials International*, 6: 631–638.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Polímeros

Universidad Autónoma Metropolitana
QM183

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Espectrofotometría del PET y PVC basado en Transmitancia

López Galindo Eduardo, Hernández Sarabia Cecilia, Pérez Sánchez Grethell Georgina*,
Pérez Aguilar José Alfredo, Gómez Vieyra Armando

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: i.m.g.r.e.t.h.e.ll@gmail.com

Recibido:

11/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Espectrofotometría, PET-PVC, Transmitancia

Keywords

Spectrophotometry, PET-PVC, Transmittance

RESUMEN

Actualmente los deshechos de polímeros son una de las principales fuentes de contaminación, causando daño ambiental y para el ser humano. Por ello existe la necesidad de contar con métodos eficientes de detección de los diferentes polímeros para su posterior separación y reciclaje. En este proyecto se presenta un estudio espectrofotométrico basado en transmitancia en un rango de 400 nm a 1000 nm con 4 diferentes fuentes de luz, una fuente halógena y tres fuentes monocromáticas centradas a 533.4 nm, 653.7 nm y 811 nm con la finalidad encontrar una fuente comercial capaz de diferenciar entre el Tereftalato de Polietileno (PET) y Policloruro de Vinilo (PVC) de manera eficiente y a bajo costo. Se encontró que el láser a 653.7 nm, proporciona una mayor distinción en la transmitancia de ambos materiales y que el espesor de ambos polímeros no influye en los resultados.

ABSTRACT

Polymers are one of the main sources of contamination, causing environmental and health damages. Therefore, there is a need for efficient methods for detecting different polymers for subsequent separation and recycling. In this project a spectrophotometric study based on light transmission in a range of 400 nm to 1000 nm with four different light sources, a halogen source and three monochromatic sources focused at 533.4 nm, 653.7 nm and 811 nm, in order to find a commercial source for differentiating between polyethylene terephthalate (PET) and Polyvinyl Chloride (PVC) efficiently and at low cost. It was found that 653.7nm laser, provides a higher distinction in transmittance of both materials and the thickness of both polymers do not affect the results.

Introducción

México es el tercer país consumidor de PET a nivel internacional, esto implica que la producción de este material es excesiva para la población, generando una sobretasa de material desechado, ya que se producen alrededor de 800 mil toneladas de PET al año (NTR Periodismo Critico, 2015). El PET nos es de mucha ayuda por su utilización en la industria, ya que en él se pueden contener: alimentos, líquidos, medicamentos, cosméticos, etc.

Hoy en día, existe la necesidad de proteger el medio ambiente ya que se han encontrado "sopas plásticas" navegando alrededor de los diferentes océanos (Clarity Systems, 2010), provocando un gran riesgo para la supervivencia de los animales marinos, causando que su desarrollo genético esté en constante cambio y atentando contra su hábitat natural. La pesca también se ve afectada lo que implica que los humanos puedan ingerir alimentos en mal estado. Actualmente, se pueden ver desechos de botellas plásticas por todas partes, en drenajes, coladeras, calles, parques, provocando inundaciones y otras afectaciones a la sociedad.

Recientemente ha crecido el mercado del reciclaje de polímeros como una opción para reducir los daños causados por estos desechos, sin embargo, este porcentaje es mínimo. Según la ECOCE en el 2012 se logró una recuperación del 62% de PET (ECOCE, 2012).

Para obtener un reciclado puro, se requiere que no se contamine el PET con otros polímeros que a simple vista pueden parecer iguales como el PVC. La importancia de separar al PET del PVC es que éste último, es un material tóxico y nocivo para la salud del ser humano.

Para poder utilizar el PET reciclado en contenedores de alimentos o medicamentos, se requiere una alta calidad en el proceso de separación de 50 ppm de PVC dentro del material reciclado de PET (Zhao, 2013).

La Sociedad de la Industria del Plástico (SPI) en 1988 propuso un sistema para la identificación de polímeros dependiendo de la cantidad en la que se reciclan, asignándoles un número que varía del 1 al 7 (Ojeda, 2011).

En 2016, Kohei Oda y Kenji Miyamoto publicaron en la revista Science el hallazgo de una bacteria "Ideonella sakaiensis" capaz de comer PET, degradándolo en un periodo de 6 semanas, con lo cual se obtiene un avance significativo en el tratamiento de desechos de PET (Prostak, 2016). Sin embargo, el reciclaje sigue siendo la alternativa más usada hasta el momento.

En 1994, se desarrollo un dispositivo capaz de separar polímeros empleando un espectrómetro en el infrarrojo cercano con dos filtros de color. La detección se logra mediante la relación de dos longitudes de onda que se le hacen incidir al material a 1716 nm y 1660 nm con un amplificador diferencial generando un mínimo de error para la separación de PVC del PET (Scott, 1995).

En 2012, desarrollaron un sistema para la identificación y clasificación de resinas plásticas utilizando espectrofotometría por reflectancia infrarroja cercana. Identificando a los polímeros (PET, PVC, PP, PS, HDPE) con dos etapas de filtrado para mejorar la sensibilidad de detección, presentando una reflexión de 1660 nm para PET y 1716 nm para el PVC, donde la relación de absorción del PVC se presenta entre 1671 nm a 1660 nm siendo superior al del PET, resultando en una alta eficiencia de detección (Masoumi et al. 2012).

En 2015, Pérez-Sánchez y colaboradores desarrollaron una investigación basada en un prototipo para separar PVC del PET utilizando transmisión infrarroja, proponiendo así un método económico para la identificación de dichos materiales.

En este trabajo se desarrolla el estudio espectrofotométrico del PET y PVC para encontrar una longitud de onda en donde la diferencia en la transmitancia de los materiales sea significativa y así seleccionar una fuente de luz monocromática comercial y económica para la detección de estos materiales.

Metodología

Espectrofotometría de los Materiales

Para tener una visión general de cómo se transmite la luz a través de las muestras de PET y PVC, se realizó el arreglo experimental que se muestra en la figura 1. Este arreglo se compone de una fuente de luz de halógeno que se coloca a 10 cm de la rendija de entrada del espectrómetro, a la salida; se conecta a un electrómetro que mediante una interface GPIB se conecta a una PC en donde se visualiza el espectro de transmisión mediante un programa en LabView. Esta prueba se realiza en el rango de longitudes de onda de 400 nm a 1000 nm con una resolución de 0.1 nm. Una vez caracterizada la fuente de luz halógena, ver figura 2, y usando el mismo arreglo, se colocan una por una las muestras de PET o PVC entre la fuente de luz y el espectrómetro, y se caracteriza la transmitancia de luz sobre cada muestra de PET y PVC. Ver figura 4.

Resultados y discusión

En la tabla 1 se despliega un listado de las muestras comerciales de PET y PVC utilizadas para la experimetación, cada una de ellas presenta diferentes espesores.

Tabla 1. Espesor de las muestras de PET y PVC.

No. de muestra	Nombre	PET	PVC	Espesor
1	PET1	*		0.41 mm
2	PET2	*		0.43 mm
3	PET3	*		0.39 mm
4	PET4	*		0.47 mm
5	PVC1		*	0.43 mm
6	PCV2		*	0.51 mm
7	PVC3		*	0.52 mm
8	PVC4		*	0.20 mm

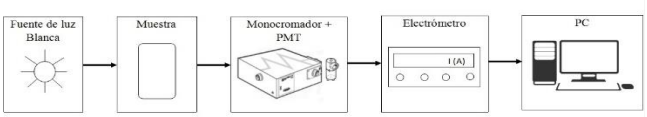


Figura 1. Arreglo para la caracterización de la fuente de luz blanca y las muestras de PET y PVC.

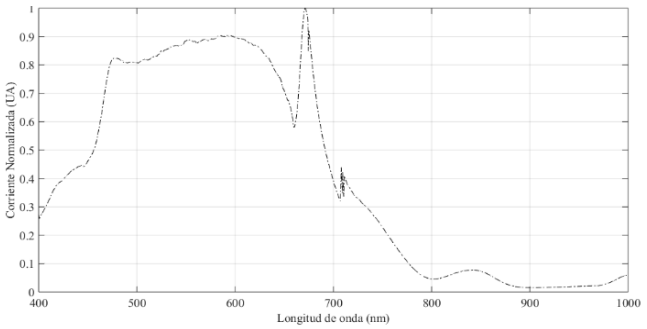


Figura 2. Espectro de emision de luz blanca.

En la figura 3 se observa que las muestras de PET y PVC, al realizar el análisis de transmitancia con luz blanca en el rango de longitud de onda de 400 nm a 1000 nm en ambos materiales, tienen curvas de comportamiento similar, pero con niveles de transmitancia diferentes, ya que las muestras de PVC presentan menor transmitancia que las muestras de PET.

En el rango de 400 nm a 500 nm aproximadamente la transmitancia para cada una de las muestras aumenta conforme aumenta la longitud de onda, posteriormente, en el intervalo de 500 a 600 nm, la transmitancia para las muestras de PET y PVC se mantiene casi constante.

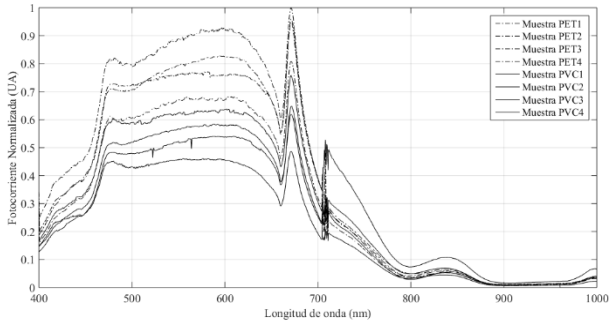


Figura 3. Espectrofotometría de PET y PVC con fuente de luz blanca.

En el intervalo de 600 a 700 nm se puede observar que la transmitancia empieza a disminuir hasta llegar a un valor mínimo relativo para las longitudes de onda cercanas a 660nm, después de este valor, la transmitancia aumenta conforme aumenta la longitud de onda, hasta llegar a tener un máximo absoluto para cada una de las muestras de PET y PVC, cercano a la longitud de onda de 676 nm. Una vez alcanzada la máxima transmitancia en las muestras de PET y PVC, ésta disminuye rápidamente conforme aumenta la longitud de onda.

Una vez que se tiene el espectro de transmisión para las muestras de PET y PVC, se realiza el experimento anterior; ahora reemplazando la fuente de luz halógena con fuentes de luz monocromáticas comerciales, seleccionando tres longitudes de onda entre 400 nm y 1000 nm, para diferenciar de manera más simple si una muestra de polímero es PET o PVC. (Figura 4).

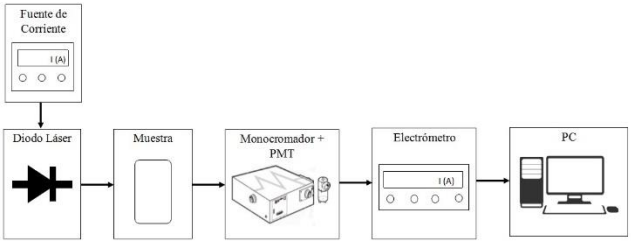


Figura 4. Arreglo para la caracterización de los diodos láser, verde, rojo e infrarrojo y las muestras de PET y PVC.

Primero se caracteriza un láser rojo en el intervalo de longitud de onda de 646 nm a 660 nm, la longitud de onda central del láser rojo es 653.7 nm. Véase figura 5. Una vez caracterizado el diodo laser rojo, se colocan las muestras de PET y PVC, manteniendo la distancia de 10 cm de la fuente de luz láser a la muestra de PET o PVC. El láser se alimenta con 30 mA, se caracterizan los materiales en el intervalo de longitud de onda de 652 nm a 655 nm.

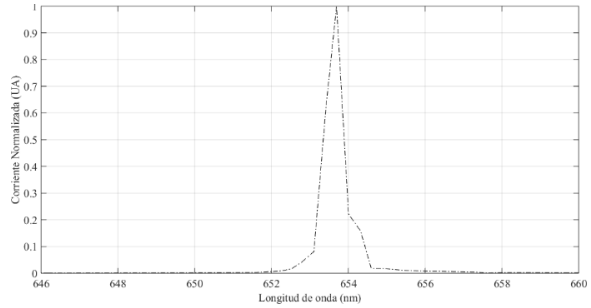


Figura 5. Espectro de emision de luz roja.

En la figura 6 se observa que las muestras de PVC presentan una transmitancia máxima de 0.24, mientras que las muestras de PET se encuentran por encima de este valor. De esta forma se tiene una fácil identificación de los materiales.

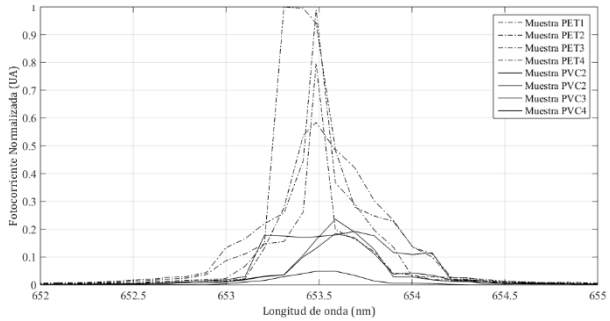


Figura 6. Espectrofotometría de PET y PVC con laser rojo.

Para el caso del diodo laser verde y diodo laser infrarrojo se repiten los pasos anteriores, alimentando el láser verde con 150 mA. Se realiza tanto la caracterización del láser y la de las muestras de PET y PVC en el intervalo de longitud de onda de 531 nm a 534 nm.La longitud de onda del láser verde es 533.4 nm (Figura 7).

En la figura 8 se observa que no existe una clara identificación de los materiales con la fuente utilizada, esto debido a la reflexión que presentan las muestras en esta longitud de onda. En la última caracterización se usa un diodo laser infrarrojo, el cual se alimenta a 150 mA.

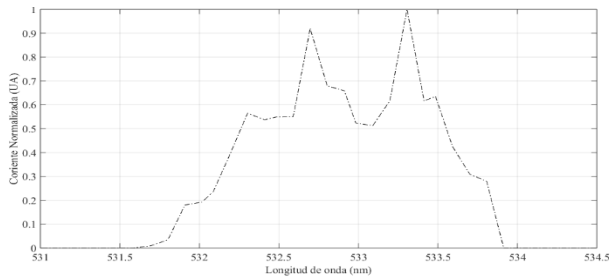


Figura 7. Espectro de emision de luz verde.

En la figura 8 se muestra la espectrofotometría de los diferentes materiales, tanto de las muestras de PET como de las de PVC con el láser verde.

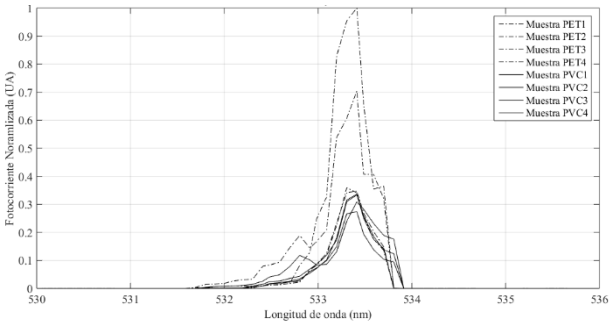


Figura 8. Espectrofotometría de PET y PVC con luz verde.

La caracterización del láser y de las muestras de PET y PVC, se realiza en el intervalo de longitud de onda de 809 nm a 814 nm con una resolución de 0.1 nm. La longitud de onda del láser infrarrojo es 811 nm Véase figura 9.

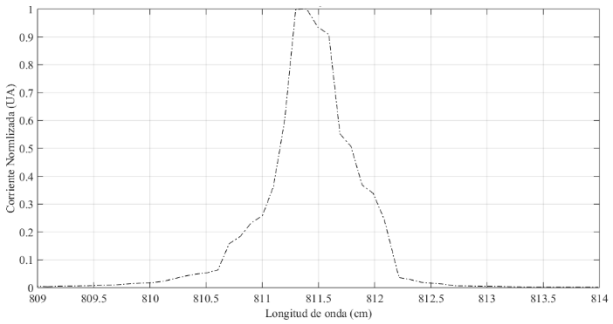


Figura 9. Espectro de emision de luz infrarroja.

En la figura 10 se muestra el comportamiento de las muestras del PET y las del PVC para el laser infrarrojo, observando que en el rango de 809 nm a 811.7 nm la transmitancia del PVC es menor que en el PET. Sin embargo, este comportamiento se invierte a partir de 811.7 nm.

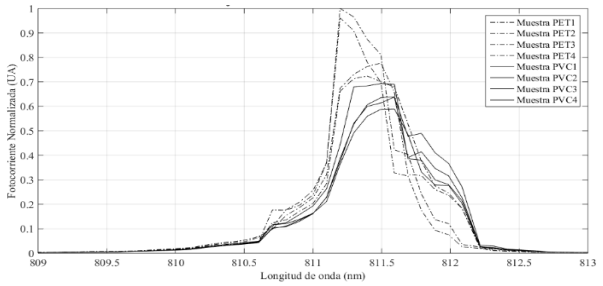


Figura 10. Espectrofotometría de PET y PVC con laser infrarrojo.

Conclusiones

Se observó la dependencia de la transmitancia en las muestras de PET y PVC con la longitud de onda y la fuente de luz usada.

Con el láser rojo a 653.7 nm es posible distinguir a través de la transmitancia si una muestra de polímero es PET o PVC con una eficiencia del 100%. Para el láser infrarrojo es posible distinguir las muestras; sin embargo, el comportamiento de la transmitancia se invierte a partir de 811.7 nm, y para el láser verde se superponen las curvas de las muestras de PET y PVC lo que no es de utilidad para diferenciar las muestras. Se observa que el espesor de las muestras comerciales utilizadas no influye de manera significativa en los resultados obtenidos.

Como trabajo futuro se utilizará el láser rojo para el diseño de un sensor para la identificación, y posterior discriminación del PVC en muestras de PET comerciales. Se repetirá este procedimiento analizando una variedad más amplia de muestras de PET y PVC con superficies rugosas.

Agradecimientos

Agradecemos a los departamentos de Ciencias Básicas de la UAM Azcapotzalco por el apoyo brindado para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

Clarity Systems. (2010). Clean Water for healthy children Mexico. Recuperado el 7 de julio del 2016, de http://www.watersaveslives.org/waterdisaster/ecology-blog/118-sopa-de-plastico.html.

Scott D. M. (1995). “A two-colour near-infrared sensor for sorting recycled plastic waste”, *Meas. Sci. Technol.*, 6: 156-159.

ECOCE. (2012). Por un México más limpio y sustentable Datos estadísticos. Recuperado el 7 de julio del 2016, de http://www.ecoce.mx/datos-estadisticos.php

Pérez-Sánchez G.G., Álvarez Chávez J.A., Pérez-Torres J.R., Gómez-Vieyra A. (2015). “PET and PVC Separation System Based on Optical Sensors”, *SPIE Infrared Sensors, Devices, and Applications V*, 9609: 96090T.

H. Masoumi, S. M. Safavi, and Z. Khani “Identification and Classification of Plastic Resins using Near Infrared Reflectance Spectroscopy”, World Academy of Science, Engineering and Technology, Vol. 6, 2012.

Ojeda M. (2011). Tecnología de los plásticos. México. Recuperado el 7 de julio del 2016, de http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx

Zhao. (2013). PVC in PET Bottle Recycling. China. Recuperado el 7 de julio del 2016, de http://www.petbottlewashingline.com/pvc-in-pet-bottle-recycling/

NTR Periodismo Crítico. (2015). En México se recicla 15% anual de 800 mil toneladas de PET. México. Recuperado el 7 de julio del 2016, de http://ntrzacatecas.com/2015/01/14/en-mexico-se-recicla-15-anual-de-800-mil-toneladas-de-pet/

Prostak S. (2016). Ideonella sakaiensis: Newly-Discovered Bacterium Can Break Down, Metabolize Plastic. *SCI. NEWS*. Recuperado el 7 de julio del 2016, de http://www.sci-news.com/biology/ideonella-sakaiensis-bacterium-can-break-down-metabolize-plastic-03693.html.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química Inorgánica

Universidad Autónoma Metropolitana
QM189

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis y caracterización de 12-tungstoborato del ácido nicotínico

Kaziev Garry Z.[1], Kirichenko Olga. A.[1], Stepnova Anna F.[1], Holguín Quiñones Saúl[2]*, Morales Sánchez Leticia Andrea[3]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Moscú, Fed. Rusa.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Depto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo 180, Ciudad de México, C.P. 02200, México.
[3]Instituto politécnico Nacional. Ciudad de México, México.

*Autor de correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:

02/Mayo/2016

Aceptado:

20/Julio/2016

Palabras clave

Heteropolicompuestos, ácido nicotínico, borato, tungsteno

Keywords

Heteropolycompounds, nicotinic acid, boron, tungsten

RESUMEN

Fue sintetizado 12-tungastoborato del ácido nicotínico protonado $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$ (I). El compuesto I fue estudiado por análisis químico, difracción de rayos X, termogravimétrico, IR y RMN. Se determinó que el compuesto I pertenece a heteropolimetalatos de la serie 12 con estructura tipo Keggin y cristaliza en elsistema triclínico con parámetros de celda elemental: a=12.74, b=11.99, c=10.74Å, α=67.26, β=109.02, γ= 117.11°, V=1324.75 $Å^3$. Densidad picnométricaρ_{calc}=7.12 g/cm^3. Número de fórmulas unitarias Z=2.

ABSTRACT

Protonated nicotinic acid 12-tungstoborate $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$ (I) is synthetized and studied by chemical analysis, X-ray difraction, IR and NMR spectroscopies, and thermogravimetry. The compound I is found to crystallize in a tricliclinic crystal system with unit cell parameters: a=12.74, b =11.99, c =10.74Å; α =67.26, β= 109.02, γ=117.11°. V=1324.75 $Å^3$. Picnometrica density ρ=7.12 g/cm^3. Number of unit formulas Z=2.

Introducción

Los heteropolicompuestos (HPC) son objeto de gran interés científico por parte de investigadores de la química, física, bioquímica, etc. y constituyen una clase de compuestos de coordinación, pertenecientes a complejos poliligantes (Pope, 1983). De gran perspectiva es el diseño y determinación de características estructurales de nuevos compuestos híbridos órgano-inorgánicos.

Existe gran interés hacia nanos polímeros con moléculas de arquitectura compleja de iso y heteropolicompuestos de V, Mo y W con cationes orgánicos e inorgánicos en la esfera externa de coordinación. El carácter insular, la alta simetría de los heteropolianiones (HPAn), su relativa baja densidad de carga negativa con respecto a la gran superficie del polianión, las dimensiones nano y polifuncionaldad de este tipo de compuestos, conllevan a propiedades singulares, lo que permite el acceso a perspectivas tales como la síntesis de nuevos compuestos con propiedades predeterminadas. Los HPC son de los ácidos más fuertes, catalogados como superácidos, sujetos a mayor poder de reducción que los reactivos de origen (Hill, 1998).

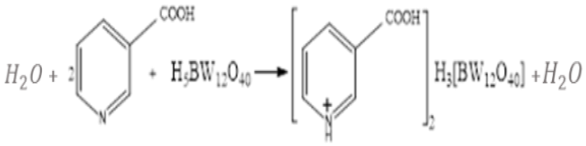
El presente trabajo reporta la síntesis y estudio físicoquímico del HPC 12-tungstoborato del ácido nicotínico protonado $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$ (I).

Metodología

Algunos de los autores reportan la síntesis de 12-tungstofosfato de ácido piridin-3-carbónico (Kaziev, 2014). El estudio estructural por rayos X indica que el compuesto cristaliza en la estructura hexagonal donde el número de fórmulas unitarias es igual a nueve.

La síntesis de 12-tungstoborato del ácido nicotínico protonado se llevó acabo a 70°C donde la relación molar de los reactivos ácido nicotínico: ácido 12-tungstobórico = 2:1. El ácido 12-tungstobórico se preparó de acuerdo al método descrito en (Nikitin, 1962).

A la solución de ácido nicotínico se agregó, bajo agitación, una solución de ácido tungstobórico, previamente disuelto en una cantidad mínima de agua destilada. La mezcla resultante se dejó reposar hasta temperatura ambiente y enseguida depositada en un desecador con ácido sulfúrico concentrado. Al cabo de una semana se formaron cristales blanco-nacarados de forma cúbica.



La composición química del compuesto I se determinó mediante un espectrómetro de masas EMAL-2. El agua de cristalización se calculó por análisis termmogravimétrico; el hidrógeno por diferencia (Tabla 1).

El estudio de solubilidad a 20°C mostró que el compuesto I es soluble en agua, acetona, etanol, éter dietílico y prácticamente insoluble en benceno, tolueno, tetracloruro de carbono y cloroformo.

Para confirmar la pureza e individualidad del compuesto sintetizado, y con el fin determinar los parámetros cristalográficos, se efectuó el análisis de fases por rayos X en un difractómetro EMMA (Enchanced mini-Materials Analyser) mediante la técnica de polvos empleando radiación CuKα en el intervalo de ángulos 2θ: 5–70° con salto de escaneo 0.010° a temperatura ambiente. Para la indización en la estructura se utilizó el programa "WinPow".

El espectro IR del compuesto **I s**e realizó en un espectrómetro de transformada de FurieNicolet 380 por el método de emisión (suspensión en vaselina) en el diapasón 200-4000 cm^{-1}, en tabletas de CsI.Los espectros IR fueron interpretados por medio del software "OMNIC".

Resultados y discusión

En la Tabla 1 se muestra la composición del $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$.

Tabla 1. Composición química del compuesto I.

$(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}].2H_2O$	C	N	O	H	B	W	H_2O
Experimental	4.73	1.31	22.79	o.68	0.32	68.75	1.43
Teórico	4.58	0.89	22.39	0.48	0.34	70.17	1.15

El análisis de fases por rayos X (tabla 1, Figura 2) muestra que el compuesto I cristaliza en la estructura triclínica, los parámetros de la celda: a=12.74, b=11.99, c=10.74Å, α=67.26, β=109.02, γ=117.11°. V=1324.75$Å^3$. Densidad picnométrica ρ=7.12g/cm^3. Número de fórmulas unitarias Z = 2.

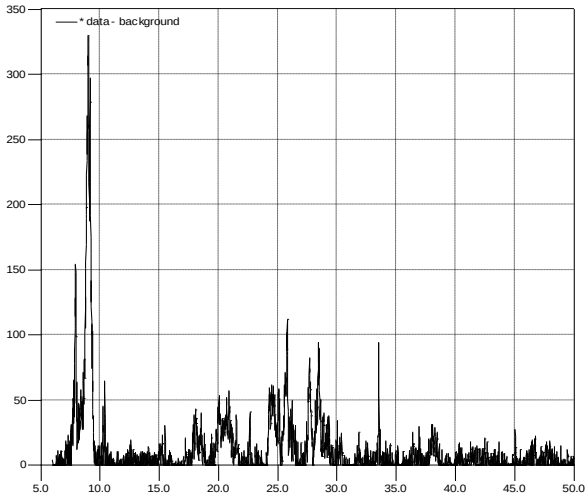


Figura 1. Difractograma del compuesto I.

Los espectros NMR ^{1}H y ^{13}C del compuesto I fueron registrados en DMSO-d_6 en un espectrómetro JEOL JNM-400 a frecuencias 399, 782 MHz y 100, 525MHz, respectivamente. La información obtenida se muestra en las figuras 2 y 3, y en la tabla 2 muestran los desplazamientos químicos

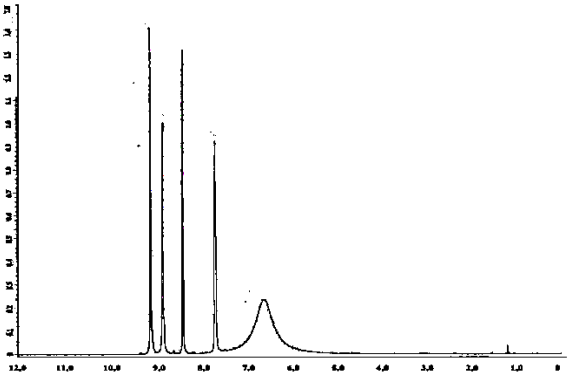


Figura 2. Espectro NMR ^{1}H del 12–tungstoborato del ácido nicotínico.

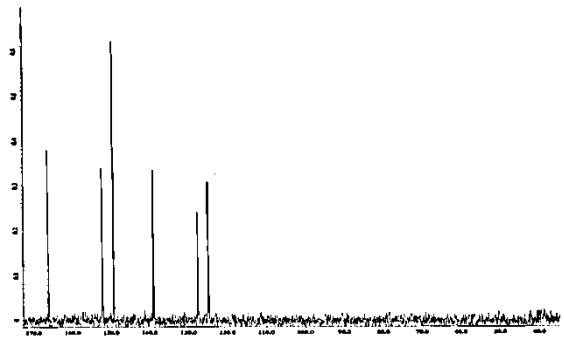


Figura 3. Espectro RMN ^{13}C del 12-tungstoboralto del ácido nicotínico.

En los espectros NMR ^{1}H del compuesto I se muestran las señales esperadas del fragmento orgánico, pero comparando el espectro del ácido nicotínico libre, se aprecia un desplazamiento químico de 8.15 ppm que se ensancha cuando la solución del HPC se calienta a 45°C. Este fenómeno se justifica por la protonación del nitrógeno al formarse la heteropolisal. Partiendo de esto puede inferirse que mediante el átomo de nitrógeno se efectúa el enlace del fragmento orgánico con el heteropolianión (HPAn). El desplazamiento químico del grupo carboxílico se observa hacia el campo débil (4.07 ppm) debido a la influencia del átomo de nitrógeno protonado.

Tabla 2. Desplazamientos químicos (ppm) de ^{1}H y ^{13}C en DMSO-d_6 en el compuesto I.

	^{1}H	**^{13}C**
^{2}CH	9,07	149,45
^{3}C	-	127,71
^{4}CH	8,36; 8,34	139,14
^{5}CH	7,64; 7,63; 7,62; 7,61	125,03
^{6}CH	8,80; 8,79	152,32
C=O	-	166,31
H_2O	6,53	-

El espectro IR del compuesto I se comparó con el del ácido nicotínico libre y con espectros de heteropolitungstatos de la serie 12 con estructura Keggin (Kaziev et al. 2014; Zaitzev et al. 2008).

Para el compuesto $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}]2H_2O$ (I), las bandas en el diapasón 1575-1579 cm^{-1} corresponden a vibraciones del anillo aromático, mientras que las registradas a los 1112 y 1700 cm^{-1} se deben a vibraciones en el plano de los grupos CH y COOH, respectivamente.

A diferencia del ácido nicotínico libre, en el espectro IR del compuesto I se observan bandas de absorción intensas en el diapasón 200-1000cm^{-1} evidentemente responden a la presencia de enlaces metal-oxígeno del heteropolianión $[BW_{12}O_{40}]^{-5}$.

Para moléculas de alta complejidad, como en el caso del HPC sintetizado resulta difícil realizar un análisis detallado de las vibraciones, por lo que la asignación de bandas a menudo se hace bajo el supuesto de vibraciones en grupo. De acuerdo a información bibliográfica, en el HPAn $[BW_{12}O_{40}]^{-5}$ pueden seleccionarse grupos de átomos cuyas vibraciones poco dependen de las vibraciones de otros grupos. Entre ellos

se identifican: 12 enlaces terminales múltiples M=O_t, con frecuencias de vibración en la zona 900-1000 cm^{-1}; 12 enlaces (casi) lineales y 12 angulares M-O-M de los cuales se registran tres bandas vibracionales valentes simétrica (ν_s), asimétrica (ν_{as}) y una deformativa. Estas bandas se ubican en el diapasón 200-900 cm^{-1}: 12 enlaces sencillos M-O donde los átomos de oxígeno son comunes a tres átomos de M y al átomo central. Las vibracones del tetraedro central se manifiestan en el diapasón 800 a 1100 cm^{-1}. Las bandas presentes a valores menores de 300 cm^{-1} presumiblemente correspondan a vibraciones deformativas de la carcasa del heteropolianión en su conjunto (Kazanskii, 1987).

La presencia y cantidad de agua de cristalización no influye significativamente en la posición de las bandas de absorción de los espectros IR. De acuerdo a lo arriba descrito, para el compuesto I la banda ancha e intensa en la región 957-987 cm^{-1}, así como la observada a 970 cm^{-1} corresponden a vibraciones de enlaces terminales múltiples M=O_t. La banda intensa ubicada a 1000cm^{-1} se justifica por las pulsaciones de los enlaces M=O_t. Las presentes a 790 y 890 cm^{-1} corresponden a vibraciones valentes antisimétricas de los enlaces pseudolineales y angulares M-O-M, respectivamente. Las bandas a los 230 y 550 cm^{-1} presumiblemente corresponden a vibraciones simétricas valentes de este grupo, donde los puentes angulares W-O-W se manifiestan a mayor frecuencia. Cabe señalar que en todos los casos la intensidad de las bandas a 890 cm^{-1} es menor que la intensidad a 790 cm^{-1}, pues el enlace angular presenta mayor carácter iónico. Simultáneamente, las bandas de vibraciones asimétricas son notoriamente más intensas que aquéllas que originan vibraciones simétricas, lo que coincide satisfactoriamente con cálculos reportados (Kazanskii, 1987).

Las bandas observadas en la región 200-400 cm^{-1} corresponden a vibraciones deformativas, tanto de los grupos terminales M=O_t, como de las vibraciones de la carcasa polianiónica en su conjunto. Las vibraciones del tetraedro central se ubican como un doblete a los 921-930 cm^{-1}. La disociación de esta banda presupone la distorsión del tetraedro.

Conclusiones similares se reportan en (Kazanskii, 1987; Baker, 1980). Las bandas en la región 3500-3600 cm^{-1} se adjudican a vibraciones del agua de cristalización, mientras que las registradas a 1461, 1377, 2924 y 2854 cm^{-1} corresponden a la vaselina (Figura 4).

Los estudios efectuados y reportados sobre espectros vibracionales de HPAn con estructuras Keggin confirman gran similitud entre ellos y un mismo tipo de HPA.

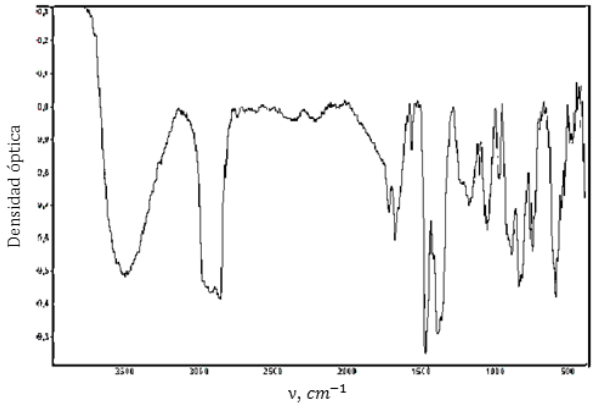


Figura 4. Espectro IR del compuesto I.

El estudio termogravimétrico **s**e efectuó en medio atmosférico en un analizador Paulik-Paulik-Erdey en el intervalo 20-1000°C, velocidad de calentamiento 10grad/min. Como patrón de referencia: α-Al_2O_3. En la curva DTA se observan dos efectos endotérmicos y tres exotérmicos. El primero se presenta a 120 °C por la pérdida de dos moléculas de agua de cristalización, el segundo se debe a la fusión del ácido nicotínico. El primer efecto exotérmico, presente a 380 °C es consecuencia de la combustión y eliminación de la parte orgánica del HPC sintetizado. Evidentemente, los dos efectos exotérmicos a 480 y 640°C se deben a la recristalización de la muestra amorfizada y formación de óxidos de composición variable. Para confirmar el esquema de descomposición térmica del compuesto I se hizo el estudio de espectroscopía infrarroja y el análisis de fases de los productos. En los espectros IR de la muestra calentada a 380°C no se observan las bandas de absorción correspondientes a vibraciones del fragmento orgánico y de sus productos de descomposición. El roengenograma de la muestra calentada a 640°C (Figura 5) muestra reflejos de oxotungstato de boro, $B_{0.001}WO_3$ (Guo et al. 2007).

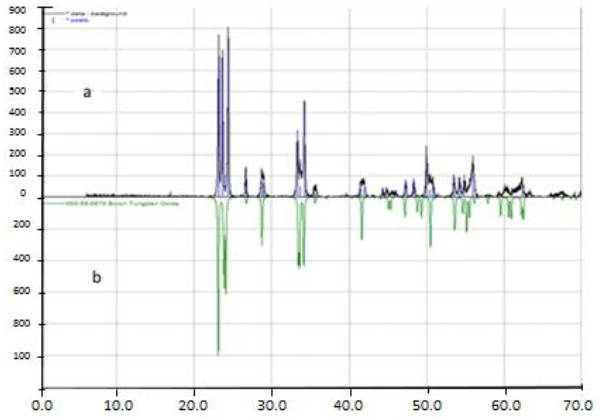


Figura 5. Roentgenogramas a) productos de la descomposición del compuesto I a 640°C; b) del compuesto $B_{0.001}WO_3$.

El esquema de descomposición térmica propuesto:

$$(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O \xrightarrow[-2H2O]{120^\circ C} \rightarrow$$

$$(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}] \xrightarrow[fusión]{265^\circ C} \rightarrow$$

$$2(C_6NO_2H_6)\cdot H_3[BW_{12}O_{40}] \xrightarrow[-12CO2-2NO2-6H2O]{380^\circ C} \rightarrow$$

$$H_3[BW_{12}O_{40}] \xrightarrow[-H2O,recristalización]{480^\circ C,640^\circ C} \rightarrow$$

$$12B_{0.001}WO_3 + 0.3B_2O_3$$

Conclusiones

Fue sintetizado 12-tungastoborato del ácido nicotínico $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$.

Se determinó que el compuesto $(C_6NO_2H_6)_2H_3[BW_{12}O_{40}]\cdot 2H_2O$ pertenece a heteropolimetalatos de la serie 12 con estructura tipo Keggin, cristaliza en el sistema triclínico con parámetros de celda elemental: a=12.74, b=11.99, c=10.74 Å; α=67.26, β=109.02, γ=117.11°. V=1324.75 Å^3. Densidad picnométrica ρ=7.12 g/cm^3. Número de fórmulas unitarias Z = 2.

La información experimental obtenida y al análisis de lo reportado en la bibliografía, confirman que el tipo y tamaño del catión orgánico no influye en la estructura del heteropolianión, pero sí en el empaquetamiento de la molécula en el cristal.

Referencias

Baker L. C. and Glick D.G. (1998). Present general status of understanding of heteropoly electrolyte and a tracing of some mayor highlights in the history of their elucidation. *Chemical Reviews*, 98, No 1: 3.

Guo L., et al. (2007). Crystal structure and electrical properties of new tungsten bronzes B_xWO_3 (0.01 ≤0.08). Chem. *Mater. Res. Bull.* 20, Bd42:1384.

Hill C.L. (1998). Polyoxometalates. *Chemical Reviews.* 98 (1): 1-359.

Kazanskii L.P. (1987). Doctoral dissertation. Moscow.

Kaziev G.Z., et al. (2014). Study of acid pyridine-3-carboxilic acid dodecatungstenphosphate of the composition $(C_6NO_2H_5)_2HPW_{12}O_{40}].2H_2O$. *Journal of structural Chemistry* 55 (4): 674-681.

Nikitin E.A. (1962). Geteropolisoedinienia. M. Gosximizdat: 87.

Pope M. T. (1983). Heteropoly and isopolycompounds. Berlin: Springer, pp. 23-56.

Vasylev M., et al. (2003). Inorganic–organic hybrid materials based on keggin type polyoxometalates and organic polyammoniumcations**.** *J. Molec. Struct.* 656:27.

Zaitsev et al. (2008). Primenienie IK spektroscopii v ximii. M.RUDN.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis y caracterización de 12-molibdofosfato de 6-azepan–2–ona $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$

Kaziev Garry Z.[1], Stepnova Anna F.[1], Xrustalev Victor N.[3,4], Holguín Quiñones Saúl[2]*, Morales Sánchez Leticia Andrea[5], Naranjo Castañeda Felix Antonio[2]

[1]Universidad Pedagógica Estatal de Moscú, Moscú., Fed. Rusa
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Dpto. de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Cd. México. C.P. 02200. México
[3]Universidad Rusa de la Amistad de los Pueblos, Moscú, Fed. Rusa
[4]Instituto de compuestos elemento-orgánicos A.N. Hesmeyánov, Acad. Ciencias Rusa, Moscú, Fed. Rusa
[5]Instituto Politécnico Nacional, México

*Autor de correspondencia: hoqs41@gmail.com

Recibido:

2/Mayo/2016

Aceptado:

20/Julio/2016

Palabras clave

Heteropolicompuestos, Molibdeno, Fosfato

Keywords

Heteropolycompounds, Molybden, Phosphate

RESUMEN

Fue sintetizado 12-molibdofostato de 6-azepan-2-ona$(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$(I). El compuesto fue estudiado mediante análisis químico y espectroscopías NMR e IR. El compuesto I cristaliza en la estructura monoclínica, grupo espacial $P2_1/c$. Los parámetros de la celda elemental: (a=24.210, b=12.330, c = 25.355) Å, α=90, β=117.56, γ = 90°. ρ_{calc} = 2,479 g/cm^3; M=2504.22; Z=4; V=6710 Å^3.

ABSTRACT

6-azepan-2-ona 12-molibdofosfate $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo12O4]$ (I) is synthetized and studied by chemical analysis, X-ray diffraction, IR and NMR spectroscopies. The compound I is found to cristallizeina monoclinic system, space group, $P2_1/c$ with the following unit cell: a=24.210, b=12.330, c=25.355 Å, α = 90, β = 117.56, γ= 90°. ρ_{calc}=2,479 g/cm^3, M = 2504.22, Z = 4, V= 6710 Å^3.

Introducción

En las últimas décadas los heteropolicompuestos (HPC) han gozado de gran interés científico en los ámbitos de la química, física, bioquímica, etc., y constituyen una clase de compuestos de coordinación con poliligantes poco comunes de alta masa molar, de grandes perspectivas en el diseño, síntesis de nuevos materiales híbridos y aplicación en diversas ramas del quehacer humano. Particulares intereses ofrecen los polímeros nanoestructurados donde macromoléculas de iso y heteropolicompuestos de V, Mo y W con cationes inorgánicos y orgánicos presentan estructuras de gran complejidad (Kaziev et al. 2003; Baker, 1998; Hill, 1998).

El carácter individual de los heteropolianiones (HPAn), la alta simetría, la densidad de carga negativa relativamente pequeña con respecto a su gran superficie, las dimensiones nano y polifuncionalidad de dichos compuestos conllevan a propiedades singulares de los HPC respectivos. Esto permite ampliar la perspectiva de síntesis con propiedades predeterminadas. Es importante resaltar que los heteropoliácidos (HPA) son ácidos fuertes con poder oxidante mayor que los reactivos de partida.

El presente trabajo reporta la síntesis y estudio de propiedades fisicoquímicas de 12-molibdofosfato de 6-azepan-2-ona $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$.

Metodología

Algunos compuestos análogos fueron reportados en (Kaziev, 2003; Holguin, 2007).

La síntesis de 12- molibdofostato de 6-azepan-2-ona $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$ se efectuó en medio acuoso a 85°C.

Considerando la triple basicidad del heteropoliácido $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ y, consecuentemente, la posibilidad de protonar tres moléculas de azepan-2-ona, se tomaron los reactivos azepan-2-ona y HPA en relación molar 3:1. Mediante agitación constante, se vertió la solución de ácido 12-molibdofosfórico a la solución acuosa de azepán-2-ona La mezcla resultante se dejó enfriar hasta temperatura ambiente, después de lo cual se depositó en un desecador con ácido sulfúrico concentrado. Al cabo de una semana se formaron cristales amarillos de forma cúbica.

La composición química del compuesto sintetizado I, se determinó con un espectrómetro de masas EMAL-2. El contenido de hidrógeno se calculó por diferencia. Los resultados del análisis elemental están en la tabla 1.

Los parámetros de la celda elemental e intensidad de los reflejos fueron medidas en la estación sincrotrónica BELOK del Centro Nacional de las Investigaciones "Instituto Kurchatov", empleando el detector bicoordinado MAR CCD (λ= 0.9867 A°, φ-escaneo con avance de 1.0°. El tratamiento de los datos experimentales se efectuó con el programa iMOSFLM como parte del conjunto de programas CCP4 (Battye et al, 2011). De la información obtenida se calculó la absorción de la radiación mediante el programa Scala (Evans, 2005). Los datos experimentales básicos y los datos estructurales, así como los parámetros fundamentales se presentan en las tablas 2 y 3. Asimismo, las figuras 1 y 2 muestran la estructura del compuesto I.

Los espectros NMR ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P del compuesto I fueron registrados en DMSO en un espectrómetro JEOL JNM-ECX400 en DMSO a una frecuencia de 400 MHz; los desplazamientos químicos se tomaron en referencia a TMS y H_3PO_4 (para ^{31}P) como estándar externo. Ver figuras 3 y 4 y tabla 4.

El espectro infrarrojo del compuesto I se registró en un espectrómetro Nicolet 380 en el intervalo 400-4000 cm^{1}. El espectro fue tratado mediante el programa OMNIC y comparado con el de azepan-2-ona libre.

En un espectrómetro de masas de cuadrupolo simple ThermoScientific DSQII se efectuó el análisis por introducción directa de la muestra. El análisis se efectuó en régimen de escaneo a corriente iónica total en el diapasón 33-900 aem, velocidad de escaneo 500 aem/s, energía de radiación ionizante 70 eV, corriente de emisión 50 μA, temperatura de la fuente iónica 250 °C. La muestra se depositó en un microcrisol mediante el método de introducción directa a través de una compuerta hacia el compartimiento al vacío del espectrómetro. La temperatura se programó a 320 K durante 3 min, enseguida a 10 K/min hasta 760 K durante un minuto.

La figura 5 muestra la politerma de corrientes iónicas totales, registrada durante el calentamiento de la muestra I.

Resultados y discusión

El análisis químico mostró que el compuesto cristaliza de tal forma que la relación azepan-2-ona: HPA= 6:1, confirmado también por análisis estructural de rayos X.

Tabla 1. Composición química del compuesto I.

$(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$	C	N	O	P	Mo	H
Calculado	17.25	3.35	29.39	1.24	46.00	2.75
Encontrado	17.17	3.58	30.01	1.31	45.68	2.25

El estudio de difracción de rayos X muestra que el compuesto cristaliza en el sistema monoclínico y Z=2.

Tabla 2. Datos cristalográficos y parámetros fundamentales del compuesto I.

Estructura	I
Bruto-fórmula	$C_{36}H_{69}Mo_{12}N_6O_{46}P$
Masa molar	2504.22
Temperatura, K	100(2)
Dimensiones del cristal, mm^3	0.12x0.10x0.10
Forma del cristal	<prisma
<longitud de onda, Å	0.9870
Estructura, grupo espacial	Monoclínica, $P2_1/c$
Z	4
a, Å	24.210(5)
b, Å	12.330(2)
c, Å	23.355(5)
α, grad.	90.0
β, grad.	117.56(3)
γ, grad.	90.0
V, $Å^3$	6710(3)
ρ_{calc}, g/cm^3	2.479
F(000)	4856
μ, mm	5.519
$2\theta_{max}$, grad.	72.6
Número de reflejos medidos	98306
Número de reflejos independientes	9692
Número de reflejos con I>2ρ	8853
Número de parámetros precisados	875
R_1(I >2 σ (I))	0.0928
wR_2( )	0.2101
Coeficiente de extinción	0.00106(2)
GOF	1.009
T_{min}; T_{max}	0.512 / 0.580

La estructura del compuesto sintetizado se forma del heteropolianión individual $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ y del catión externo formado por tres pares de dímeros de azepan-2-ona donde átomos de oxígeno forman fuertes puentes de hidrógeno O-H…O entre dos moléculas de azepan-2-ona (Figura 1, tabla 3).

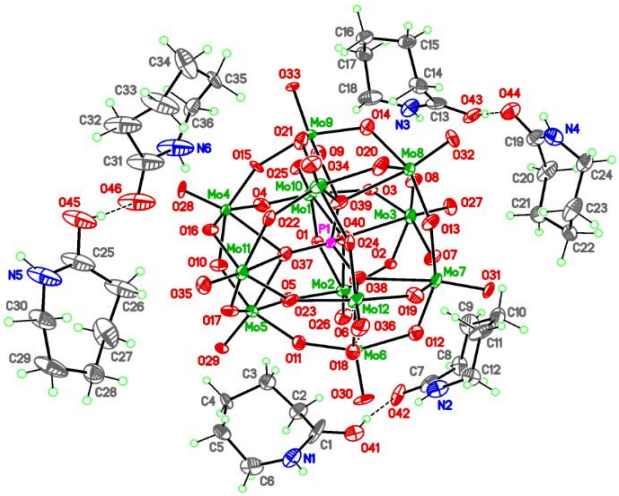
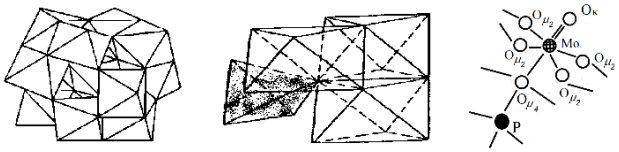


Figura 1. Estructura del 12-molibdofosfato de 6- azepan–2–ona.



(a) (b) (c)

Figura 2. Estructuras: a) HPAn, b) bloque Mo_3O_{13} con el tetraedro central, c) octaedro MoO_6 enlazado al átomo de P.

Tabla 3. Parámetros geométricos de los puentes de hidrógeno en la estructura del compuesto I (Å y grad).

D-H…A	d(D-H)	d(H…A)	d(D…A)	<(DHA)
O(41)-H(41O)…O(42)	0.84	1.62	2.45 (11)	168.0
N(1)-H(2N)…O(43)#1	0.88	2.11	2.979.(8)	169.4
N(2)-H(2N)…O(28)#2	0.88	2.65	3.161(11)	117.8
N(2)-H(2N)…O(41)	0.88	2.53	3.171(6)	130.1
O(43)-H(43O)…O(44)	0.84	1.63	2.469(11)	179.5
N(3)-H(3N)…O(42)#3	0.88	2.10	2.927(8)	156.6
O(45)-H(45)…O(46)	0.84	1.60	2.429(10)	171.3
N(5)-H(5N)…O(20)#4	0.88	2.36	3.113(9)	143.0
N(6)-H(6N)…O(16)	0.88	2.23	3.082(9)	162.9

De las interacciones específicas no valentes entre el polianión y los cationes de diazepan-2-ona sobresalen puentes de hidrógeno muy débiles entre los oxígenos O(16), O(20) y O(28) del heterepolianión $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ y los protones de los fragmentos NH de los cationes azepan-2-ona.

El heteropolianión $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$(figura 2a) se forma de 12 octaedros distorsionados (MoO_6) formando 4 grupos o triadas (Mo_3O_{13}). En cada grupo Mo_3O_{13} tres octaedros MoO_6 se unen entre sí por sus caras donde el átomo de oxígeno $O_{\mu 4}$ funge como vértice común (Figura. 2b) que se enlaza con el átomo central de fósforo. Cada átomo de Mo se desplaza del plano ecuatorial del octaedro MoO_6 hacia el átomo de oxígeno terminal O_t. El octaedro MoO_6 presenta también $O_{\mu 4}$ cuatro átomos de oxígeno $O\mu_2$ dos de los cuales se enlazan a los átomos de oxígeno de una triada, mientras que los otros dos a las triadas vecinas (figura 2c). Los primeros participan en la unión de los octaedros mediante una cara común, los segundos mediante sus vértices. Debido a que la formación de los octaedros se efectúa mediante sus caras y vértices, en la HPA se forman fuentes Mo-O-Mo de dos tipos: 12 casi lineales o pseudolineales y 12 notoriamente angulares (Vasilev et al., 2003; Coronado et al., 2008; Rocchiccioliet al., 1983; Kazanskii, 1987).

En el centro del anión se localiza el heteroátomo de fósforo, enlazado tetraédricamente con átomos de oxígeno del tipo $O_{\mu 4}$ (O37, O38, O39 y O40), cada uno de los cuales se enlaza con tres átomos de molibdeno de los octaedros distorsionados MoO_6.

Tabla 4. Desplazamientos químicos NMR^{1}H,^{13}C en DMSO del compuesto I.

	^{13}C	^{1}H
C(1)O	178.18	--
C(2)H	36.37	2.46
C(3)H	30.38	1.60
C(4)H	23.28	2.31
C(5)H	29.30	1.46
C(6)H	42.13	3.05
N(1)H	--	7.50
N(1)H_2	--	10.2

En los espectros RMN del compuesto I están presentes todas las señales esperadas del fragmento orgánico (Figura 3, 4 y Tabla 4). Resalta en el espectro RMN ^{13}P la señal del heteroátomo ^{31}P presente como un singulete en la región de ~13-15ppm independientemente del carácter y tipo de catión.

La estructura del catión orgánico, durante la interacción con el heteropoliácido, se conserva intacta. Por otra parte, en los espectros RMN^{1}H del compuesto I existen ciertas particularidades. Junto a la señal NH (δ = 7.76 ppm) de azepán-2-ona se observan dos señales con desplazamientos químicos 10.2 y 11.4 ppm. Estas señales se justifican por la protonación del átomo de N, es decir NH_2, y del átomo de oxígeno formando puentes de hidrógeno. Esto se confirma por el hecho de que con el aumento de la temperatura las señales se ensanchan, lo que apunta a la presencia efectos volumétricos. En el espectro NMR ^{13}C se detecta una débil señal de ^{13}C desplazada en ~3 ppm con respecto al reactivo azepan-2-ona por la formación de puente de hidrógeno entre dos fragmentos del catión reactivo orgánico.

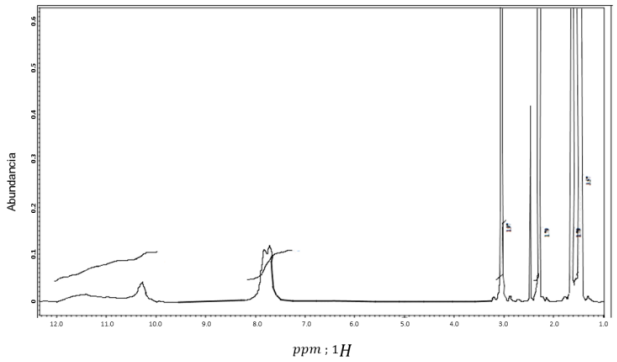


Figura 3. Espectro NMR^1H del compuesto I.

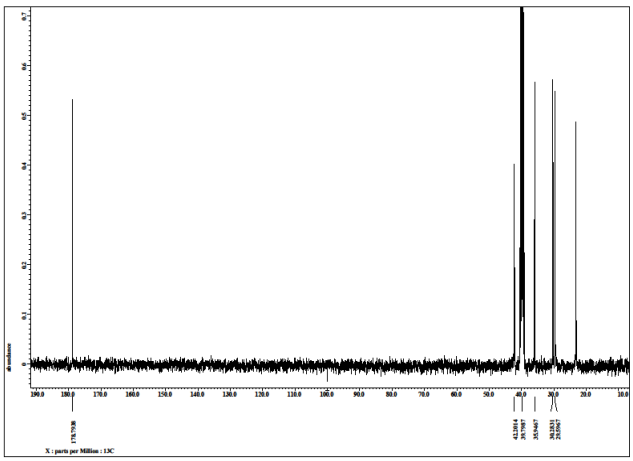


Figura 4. Espectro NMR ^{13}C del compuesto I.

Para moléculas como las de HPC resulta complejo efectuar un análisis completo de las vibraciones normales, por lo que la asignación de bandas se efectuó bajo el supuesto de vibraciones en grupo, lo que se observa en la mayoría de los trabajos sobre espectros vibracionales de estructura compleja (Kaziev, 2005).

En el HPAn$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ pueden identificarse 12 enlaces múltiples terminales $Mo{=}O_t$, 12 enlaces pseudo o casi lineales y 12 angulares Mo-O-Mo, 12 enlaces Mo-O donde los átomos de oxígeno se enlazan a tres átomos de Mo y al átomo central fósforo (figura 2c).

Comparando espectros con estructuras tipo Keggin, se puede efectuar la asignación bandas. La banda ancha e

intensa a los 777 cm^{-1} corresponde a los enlaces terminales múltiples Mo=O_t. Las bandas ubicadas a 906 y 963 cm^{-1} se adjudican a vibraciones antisimétricas valentes de los enlaces pseudolineales y angulares Mo-O-Mo, respectivamente. Las vibraciones valentes simétricas de estos grupos se ubican a los 517 cm^{-1}. En todos los casos la intensidad de las bandas a 906 cm^{-1} es algo mayor que la de la banda 963 cm^{-1} aunque el número de enlaces correspondiente a esta vibración sea el mismo. Esto puede justificarse porque el enlace angular tiene mayor carácter iónico. Las bandas a 600 cm^{-1} corresponden a vibraciones deformativas de toda la carcasa. Las vibraciones en la región 593 y 108 cm^{-1} se adjudican al tetraedro central PO_4. Conclusiones análogas se reportan en los trabajos (Vasylev, 2003; Rocchiccioliet al., 1983; Kazanskii,1987) donde fueron estudiados espectros vibracionales de compuestos con HPA similares.

Por otra parte, en el compuesto I se observan todas las bandas de absorción características de azepan-2-ona. La tabla 5 resume la asignación de bandas del compuesto I.

Tabla 5. Asignación de bandas del espectro IR del compuesto $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$.

Asignación de bandas	ν (cm^{-1})	Asignación de bandas	ν (cm^{-1})
ɥuc- Mo=O terminales ν_{as} Mo–O–Moangulares ν_{as} Mo–O–Mo*lineales* ν_s Mo–O–Mo angulares ν_s Mo–O–Mo*lineales*	767.1 906.3 963.2 517.1 592.3	OH- -NH- $-(CH_2)_n-$ -(C=O)- -(C-N-H-C)- ν_{alf} *de la carcasa del HPA*	3650 3288.7,3195.8,3066.2 2919.8, 2852.8, 1358.4 1649.9 1192.2, 1247.2 686.4, 578.5

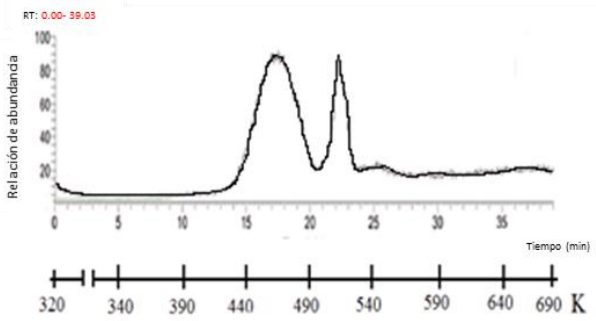


Figura 5. Politerma del compuesto I.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos se concluye que el catión orgánico prácticamente no influye en la estructura del heteropolianión.

Se reporta la sinteis del 12-molibdofostato del dímero azepan-2-ona.

El compuesto $(C_6H_{11}NO)_6H_3[PMo_{12}O_{40}]$ cristaliza en el sistema monoclínico, grupo especial $P2_1/c$. Los parámetros de la celda elemental: a=24.210, b=12.330, c=25.355 Å, α=90, β=117.56, γ = 90°. ρ_{calc} = 2.479 g/cm^3, M=2504.22, Z=4, V=6710 $Å^3$

Referencias

Baker L.C.W., Glick D.G. (1998). Present General Status of Understanding of Heteropoly Electrolytes amd a Tracing of some mayor hightlights in the History of their Elucidation. *Chemical Reviews*. 98. No.1:4.

Battye T.G.G., et al. (2011). IMOSFLM a new graphical interface for diffraction image processing with MOSFLM. *Acta Cryst*. D67: 271-281.

Evans P.R. (2005). Scaling and assessment of data quality. *Acta Cryst.* D62:72-82.

Hill C.L. (1998). Thematic issue on polyoxometalates edited. *Chemical Review.* 98:1.

Holguin Q.S., et al. (2007). Synthesis and study of acid ammonium metaphenyleneaminedodecatungstenphosphate($C_6H_4(NH_2)(NH_3)_2H[PW_{12}O_{40}]8H_2O$. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 33, No. 9:648-664.

Kazanskii L.P. (1987). Doctoral Dissertation. Moscow: 352.

Kaziev G.Z., et al. (2003). An X-ray structural study of indium dodecatungstosilicate(IV). *Russian Journal of Inorganic Chemistry*.33 (5): 693-699.

Kaziev G. Z., et al. (2005). X-ray difraction study of acid aniliniumdodecatungstenphosfate. *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 31, No.4:253-259.

Kitaigorodskii A.I. (1971) Molekularnye kristalli. M. Nauka. p.424.

Rocchiccioli-Deltchev C., et al. (1983). Vibrational investigations of polymetallates. I*norganic Chemistry.* 22:207-221.

Vasylev M. (2003). Inorganic–organic hybrid materials based on keggin type polyoxometalates and organic polyammoniumcations**.** *J. Molec. Struct.* 656:27.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estabilidad de compuestos de coordinación en reacción de sustitución de ligando: a) en solución y temperatura; y b) mecanoquimicamente, para obtener libetenita

Fernández Sánchez Lilia[1 *], Gutiérrez Arzaluz Mirella[1], Corral López Elpidio[2], Rodríguez González Gustavo[3]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Área de Química Aplicada. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[3]Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, CBI, Alumno de Ingeniería Física.

*Autor para correspondencia: lfs@correo.azc.uam.mx

Recibido:

22/Mayo/2016

Aceptado:
10/Agosto/2016

Palabras clave

Compuestos de coordinación, estabilidad

Keywords

Coordination compounds, stability

RESUMEN

Libetenita o hidroxifosfato de cobre (II), Cu_2 (PO_4) (OH), se sintetizó usando fosfato de sodio e hidróxido de sodio, a través de una reacción: a) en solución caliente y b) un método mecanoquímico. La Libetenita se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de imágenes de SEM. El análisis térmico mostró que el sólido es estable arriba de 580°C. A temperaturas más altas, la libetenita se descompone en $Cu_4O(PO_4)_2$ y agua. El intercambio del ligando agua por oxhidrilo en el fosfato de cobre corresponde a una cinética de pseudo primer orden en fase acuosa con pH alcalino. El producto verde proviene de un compuesto termodinámicamente inestable y cinéticamente inerte a temperatura ambiente. El producto negro obtenido mecanoquímicamente_probablemente se deba a la deshidratación de la Libetenita: el $Cu_4O(PO_4)_2$. La nanoestructura de la libetenita fue analizada a través de las micrografías que muestran prismas ortorrómbicos dispuestos radialmente.

ABSTRACT

Libethenite or Copper*(II)* hydroxide phosphate, $Cu_2(PO_4)(OH)$, was synthesized using sodium phosphate and sodium hydroxide, through a reaction, a) in hot solution and b) mechanochemical method. The libethenite was characterized by X-ray diffraction (XRD) and spectroscopy SEM images. Thermal analysis showed that the solid is stable up to 580°C. At higher temperatures, the Libethenite decomposes in $Cu_4O(PO_4)_2$ and water. The ligand exchange water by hydroxyl in the copper phosphate corresponds to a pseudo first order kinetics in aqueous phase with an alkaline pH. The green product comes from a thermodynamically unstable and kinetically inert compound at room temperature. The black product obtained mechanochemically is probably due to dehydration libethenite: the $Cu_4O(PO_4)_2$. The nanostructure of the Libetenita was analyzed by the image of his micrograph showing orthorhombic prisms arranged radially.

Introducción

Los fosfatos son de interés como catalizadores industriales: en la oxidación de compuestos orgánicos e hidrocarburos como el metano (Alptekin et al. 1999), en procesos de oxideshidrogenación (Cavani et al. 1998) y deshidrogenación de hidrocarburos (Ai & Ohdan, 1997). Los fosfatos de cobre catalizan la oxidación de compuestos aromáticos (Xiao et al. 2001a; Xiao et al, 2001b; Meng & Xiao, 2004) debido a que el cobre presenta diferentes estados de oxidación y por consiguiente diferentes coordinaciones. Éstos compuestos también presentan poros grandes que los hacen útiles en procesos de separación actuando como agentes selectivos (A. Choudhury & Natarajan, 2000) y adsorbentes. La preparación de nanoestructuras de los fosfatos de cobre (Wu et al. 2005) aumentan las propiedades catalíticas y de adsorción.

Los óxidos de cobre y sales básicas de Cu(II) presentan propiedades de semiconducción tipo p (Du & Van Tendeloo, 2004; Lu et al., 2004; Rodríguez et al 1994; Song et. al. 2004; Wen et al., 2002a; Wen et al. 2003b). Las nanoestructuras tienen propiedades de superconductores y aplicaciones en la fabricación de sensores y celdas solares (MacDonald, 2001; Macilwain, 2000; Nakaoka et al. 2004; Xu et al., 2003).

Las nanoestructuras de fosfato de cobre presentan diversas morfologías desde "nanoflores" (Aghjani et al., 2010; Fernández et al. 2015) figura 1 y figura 2, agregados framboidales, placas cuadrangulares dispuestas radialmente como en la cornetita Figura 3, nanofibras policristalinas ortorrombicas de alta resistencia a la abrasión (Lichtenegger et al. 2002).

Fórmula	Imagen	Morfología de las NPs
$Cu_3(PO_4)_2\ 3H_2O$		Nanoflores

Figura 1. Nanoflores de Fosfato de cobre tríhidrato.

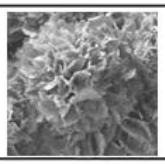
Fórmula	Imagen	Morfología de las NPs
$Cu_3(PO_4)_2\ 3H_2O$		Nanoflores

Figura 2. Nanoflores de Fosfato de cobre tríhidrato.

Fórmula	Imagen	Morfología de las NPs
$Cu_3PO_4(OH)_3$		Nanoflores Agregado framboidal

Figura 3. Agregado framboidal de trihidroxi fosfato de cobre (II).

Nanopartículas NPs se han sintetizadas 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, cristalización en gel de sílice (López-Acevedo & 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**),** la síntesis de nanopartículas utilizando microorganismos o extractos de plantas llamada biosíntesis (Prabha et al. 2010). La corrosión galvánica es un método que permite controlar la formación de micro o nanoestructuras (Wen et al. 2003)

Reacciones de sustitución de ligandos. En una reacción de sustitución un ligando Y (grupo entrante) desplaza a un ligando X (grupo saliente) de la esfera de coordinación de un "complejo".

Y + M-**X** →**X** + M-**Y**

La velocidad de reacción viene definida por la velocidad de desaparición del complejo inicial. Las reacciones que se producen con exceso de **Y,** se conocen como de 'pseudoprimer orden', dado que la concentración de **Y** viene englobada en la constante (constante observada, kobs).

$$velocidad = -d[M\text{-}X]/dt = k\,[Y][M\text{-}X] = kobs[M\text{-}X]$$

Este trabajo describe la preparación y caracterización del mineral Libetenita, bajo condiciones más suaves de temperatura y sin presión, como las reportadas en la literatura (Sierra et al., 2009; Yakubovich, 1993).

Metodología

a) Preparación del hidroxifosfato de cobre (II), libetenita en solución caliente

El procedimiento general consistió en preparar una solución con la fuente de cobre (Sulfato de cobre) y otra con la fuente de fósforo (Fosfato de sodio), de tal manera que al mezclarlas se formó el precipitado de Fosfato de cobre trihidrato.

$$3CuSO4(ac) + 2Na_3PO_4(ac) \rightarrow Cu_3(H_2O)_3(PO_4)_{2}\downarrow + 3Na_2SO_4(ac)$$

El producto azul pastel se filtró y lavó tres veces con agua desioinizada, se secó y pesó.

Para obtener la libetenita se realizó un cambio de ligando siendo el agua el grupo saliente y el oxhidrilo el grupo entrante, se agregó agua al fosfato precipitado y un exceso de base (NaOH) con respecto a la cantidad estequiométrica y se calentó aproximadamente a 67°C hasta el cambio de color de azul pastel a verde olivo. El producto se filtró y lavó tres veces con agua desioinizada, se secó y pesó. Se mantuvo en un desecador hasta su caracterización por difracción de RX y Micrografía de barrido con análisis elemental.

$$2Cu_3(H_2O)_3(PO_4)_2 + 3NaOH(ac) \rightarrow$$

$$3Cu_2(OH)PO_4\downarrow + Na_3PO_4(ac) + 3H_2O$$

b) Reacción mecanoquímica del fosfato de cobre (II) e hidróxido de sodio a temperatura ambiente

El fosfato de cobre (II) sólido y seco preparado en el inciso a) se mezcló con hidróxido de sodio sólido en un mortero obteniéndose inmediatamente un producto negro, el cual se lavó con agua desionizada, filtró y secó.

Nota: Pequeñas cantidades de fosfato de cobre se juntaron con pequeñas cantidades de sosa, obteniéndose un compuesto verde entre esmeralda y limón (varias gamas de color).

Caracterización del producto verde olivo obtenido en solución

Los datos de difracción de rayos X se realizaron en la Unidad de Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad azcapotzalco UAM-A Departamento de energía; ver figura 4. Las micrografías de barrido electrónico en los laboratorios de la UAM-A, División de CBI, Área de Química Aplicada. Las fotomicrografías Figura 5, se adquirieron con la técnica de microscopía electrónica de barrido en el Microscopio Electrónico de Barrido XL30 ESEM (PHILIPS).

Resultados y discusión

Análisis de RX

La figura 4 muestra el difractograma del producto verde en la parte superior (en azul). En la parte inferior se observan las señales del fosfato de cobre trihidrato.

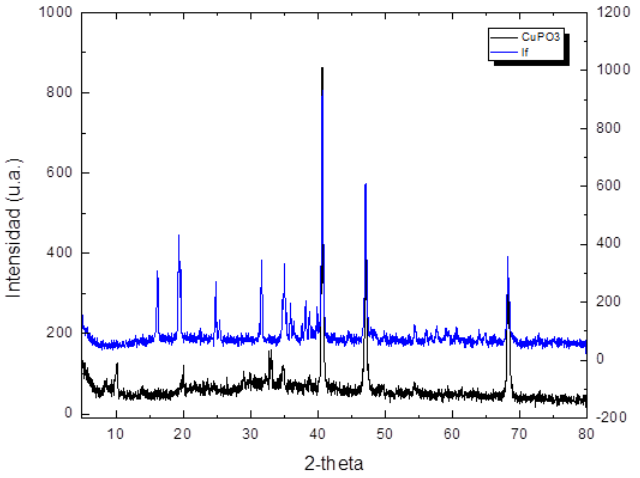


Figura 4. Difractograma de la libetenita en azul. En negro las señales del Fosfato de cobre. Los picos más altos (entre 40, 50 y 70) corresponden a la sustancia de referencia.

En la figura 5, se muestra el patrón de la libetenita reportada en la literatura.

Las señales del DRX de la Libetenita sintetizada en el inciso a) de la parte experimental corresponden con los picos de la lIbetenita tanto natural como sintética reportada en la literatura.

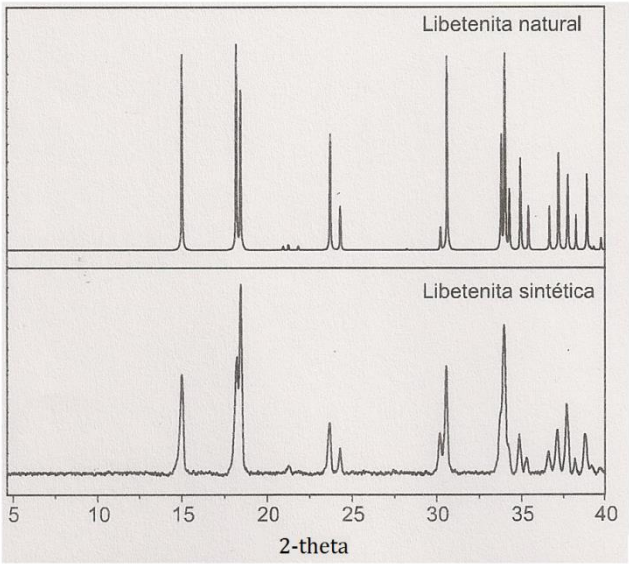


Figura 5. DRX de la libetenita natural y sintética reportada en el ICDD, PDF, número de tarjeta 8-107, 2013.

Análisis de las micrografías de barrido

En la figura 6 se muestra la micrografía de la libetenita obtenida en este trabajo por el método en solución.

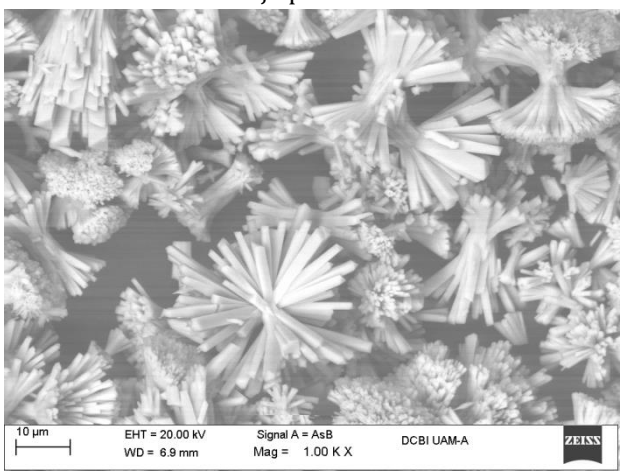


Figura 6. Micrografía de la libetenita obtenida por el método descrito en solución.

La estructura de la libetenita presenta conformación tridimensional de prismas ortorrómbicos que se unen en el centro como atados en un "manojo de papas fritas" y que se esparcen radialmente en todas direcciones,

La libetenita obtenida en este artículo presenta estabilidad ante la humedad del ambiente y térmicamente también. Después de 4 meses se tomó otra micrografía observándose que no hay cambios morfológicos figura 7.

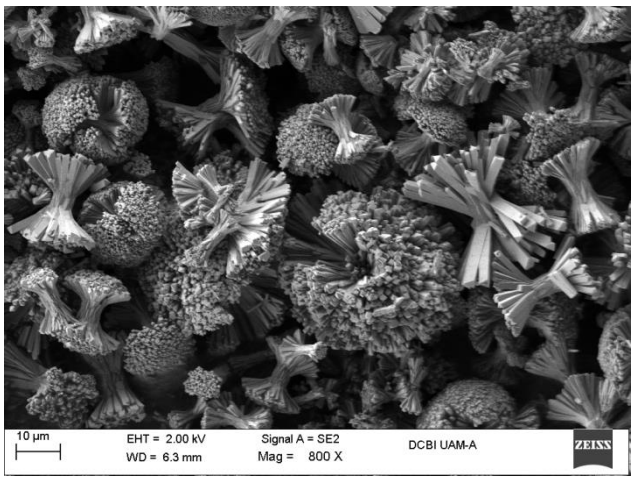


Figura 7. Micrografía de la libetenita después de 5 meses de su síntesis, presenta la misma morfología.

Análisis elemental

La figura 8 muestra los picos del espectro procesado de la micrografía de la libetenita.

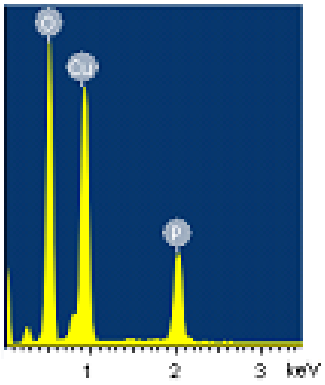


Figura 8. Espectro de picos del análisis elemental de la libetenita obtenida conforme al método en solución.

La tabla 1 muestra los porcentajes de cobre, fosforo y oxígeno de la libetenita reportada en este artículo y cuyos porcentajes concuerdan con los reportados en la literatura (Frost et al. 2002).

Tabla 1. Composición del fosfato de cobre, libetenita de la síntesis del método en solución.

Element	Weight %	Atomic %
O K	36.80	65.44
P K	13.31	12.23
Cu L	49.88	22.33
Totals	100.00	

Análisis de la síntesis mecanoquímica de b)

La reacción mecanoquímica entre los sólidos: fosfato de cobre y la sosa produjo un sólido negro, probablemente la libetenita se deshidrato con el calor desprendido en la reacción triboquímica produciendo el $Cu_4O(PO_4)_2$ de color negro.

$$2Cu_2(OH)PO_4\,(s) + \text{calor} \rightarrow Cu_4O(PO_4)_2\,(s) + H_2O$$

Conclusiones

Se obtuvo sintéticamente el mineral libetenita bajo condiciones suaves de temperatura en solución acuosa básica. Este mineral es estable a la humedad del ambiente. Por lo que es un compuesto de coordinación termodinámicamente y cinéticamente estable e inerte con respecto al fosfato de cobre trihidrato del cual se sintetizó por intercambio de ligandos.

Los rayos X del cristal tanto del fosfato de cobre como de la Libetenita no se han realizado por la dificultad de tener los cristales sobre todo del Fosfato trihidrato. De la Libetenita se intentará en un fututo.

Se realizarán estudios de tamaño de partícula aplicando la ecuación de Scherrer.

Se realizarán estudios de estabilidad térmica en la libetenita.

Se realizó la síntesis mecanoquímica del fosfato de cobre y el Hidróxido de sodio, pero el producto no fue la libetenita verde, por lo que se procederá a su elucidación con DRX, Micrografía de Barrido y análisis termogravimétrico.

El producto negro de la síntesis mecanoquímica puede ser la libetenita deshidratada

Se intentará la reacción mecanoquímica del inciso anterior, pero controlando la temperatura y la velocidad de mezclado

Agradecimientos

Los autores agradecen al laboratorio de Difracción de Rayos X y al laboratorio de Microscopia Electrónica Divisional de CBI de la UAM-A por los análisis realizados.

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*, Vol.3, No.4: 326–332.

Ai M., y Ohdan K. (1997). Effects of differences in the structures of iron phosphates on the catalytic action in the oxidative dehydrogenation of lactic acid to pyruvic acid. *Applied Catalysis A*. Vol. 165: 461-465.

Alptekin G., Herring A.M., Williamson D.L. (1999). Methane Partial Oxidation by Unsupported and Silica Supported Iron Phosphate Catalysts Influence of Reaction Conditions and Co-Feeding of Water on Activity and Selectivity. *Journal of Catalysis*. Vol. 181: 104-112.

Cavani F., Tanguy A., Trifirò F., Koutrev M. (1998). Effect of Antimony on the Chemical–Physical Features and Reactivity in Isobutyric Acid Oxidehydrogenation of Keggin-Type Heteropolycompounds. *Journal of Catalysis*, Vol. 174: 231-241.

Choudhury A., Natarajan S. (2000). A new threedimensional open-framework iron (III) phosphate, $[C_2N_2H_{10}]$ $[Fe_2(HPO_4)_4]$. *International Journal of Inorganic Materials*. Vol. 2: 217-223.

Du G.H., Van Tendeloo G. (2004) $Cu(OH)_2$ nanowires, CuO nanowires and CuO nanobelts. *Chem. Phys. Lett*, 393: 64–69. Recuperado de http://ematweb.cmi.ua.ac.be/emat/pdf/1248.pdf

Fernández S.L., Gutiérrez A.M., Salcedo L.C. (2015). Interesantes imágenes del fosfato de cobre obtenidas en un microscopio electrónico de barrido. *Tendencias en Docencia e Investigación en Química* Vol. 1, No, 1: 397-403.

Frost R.L., Kloprogge T., Williams P.A., Martens W., Johnson T.E., Leverett P. (2002). Vibrational spectroscopy of the basic copper phosphate minerals: pseudomalachite, ludjibaite and reichenbachite. *Spectrochimica Acta Part A*. Vol. 58: 2861-2868.

ICDD-PDF, International Centre for Diffraction Data – Powder Diffraction File, 12 Campus Blvd. Newtown Square, PA 190731-3273.

Lichtenegger H.C., Schoberl T., Bartl M.H., Waite H., Stucky, G.D. (2002). High abrasion resistance with sparse mineralization: copper biomineral in worm jaws. *Science,* 298: 389–392. Recuperado de http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12376695

Lu C.H., Qi L.W., Yang J.H. Zhang, D.Y., Wu, N.Z., Ma, J.W. (2004), Simple Template-Free Solution Route for the Controlled Synthesis of $Cu(OH)_2$ and CuO Nanostructures. *Phys. Chem.* 108: 17825–17831. Recuperado de http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp046772p

MacDonald A.H. (2001). Superconductivity: Copper oxides get charged up. *Nature,* 414: 409–410. Recuperado de http://palgrave.nature.com/nature/journal/v414/n6862/full/414409a0.html

Macilwain, C. (2000). Inadequate optics 'threat to US laser facility'. *Nature*, 403: 121–122. Recuperado de http://www.nature.com/nature/journal/v403/n6766/pdf/403120a0.pdf

Meng X.J., Xiao F.S. (2004). Novel Copper Phosphates with High Catalytic Activities under Mild Conditions. *Acta Phys. -Chim. Sin.,* 20: 939–945. Recuperado de http://www.whxb.pku.edu.cn/EN/article/searchArticle.do?pager=155

Nakaoka K., Ueyama J., Ogura K. (2004), *J. Electrochem. Soc*,151: C661–C665.

Rodríguez-Clemente R., Serna C.J., Ocan M., Matijevic A,E. (1994). *Cryst, Growth,* 143: 277–286. Recuperado de http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022489490068X

Sierra G.G., Echavarría A., Palacio L.A. (2009). Síntesis de la Libetenita por métodos hidrotérmicos. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia* N.° 48: 9-17. Recuperado de http://www.redalyc.org/pdf/430/43016337001.pdf

Song X.Y., Sun S.X., Zhang W.M., Yu H.Y., Fan W.L. (2004). Synthesis of $Cu(OH)_2$ Nanowires at Aqueous–Organic Interfaces. *Phys. Chem.* 108, 5200–5205. Recuperado de http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp036270w

Wen X.G., Zhang W.X., Yang S.H. (2003). Synthesis of $Cu(OH)_2$ and CuO Nanoribbon Arrays on a Copper Surface. *Langmuir*, 19: 5898–5903. Recuperado de http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0342870

Wu X., Shi G., Wang S., Wu P. (2006). Formation of 3D Dandelions and 2D Nanowalls of Copper Phosphate Dihydrate on a Copper Surface and Their Conversion into a Nanoporous CuO Film. *Eur. J. Inorg. Chem*.: 4775–4779

Wen X.G., Zhang W.X., Yang S.H. (2002a). Solution Phase Synthesis of $Cu(OH)_2$ Nanoribbons by Coordination Self-Assembly Using Cu_2S Nanowires as Precursors *Nano Lett*. 2: 1397–1401. Recuperado de http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl025848v

Wen X.G., Zhang W.X., Yang S.H. (2003b). Synthesis of $Cu(OH)_2$ and CuO Nanoribbon Arrays on a Copper Surface. *Langmuir*, 19: 5898–5903. Recuperado de http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la0342870

Xiao F.S., Su, J.M., Meng X.J., Yu R.B., Xu R.R. (2001a). Synthesis and Structure of Copper Hydroxyphosphate and Its High Catalytic Activity in Hydroxylation of Phenol by H_2O_2. *J. Catal.*199: 273–281.

Xiao F.S., Sun J.M., Meng X.J., Yu R.B., Yuan H.M., Jiang D.Z., Xu R.R. (2001b). *Appl. Catal*. A: General, 207: 267–271. Recuperado de http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951701931665

Xu J.Z., Zhu J.J., Wang H., Chen H.Y. (2003). Nano-Sized Copper Oxide Modified Carbon Paste Electrodes as an Amperometric Sensor for Amikacin. *Anal. Lett.*, 36: 2723–2733. Recuperado de http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1081/AL-120025251?journalCode=lanl20

Yakubovich O.V., Mel'Nikov O.K. (1993). Libethenite $Cu_2(PO_4)OH$: Synthesis, crystal-structure refinement, and comparative crystal chemistry. *Crystallography Reports,* 38: 32-36

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

A tetraiodo cuprate NHC-MIC biscarbene proligand: coordination chemistry and preliminary catalysis

Mendoza Espinosa Daniel[1], Ángeles Beltrán Deyanira[1], Negrón Silva Guillermo Enrique[1*], Álvarez Hernández Alejandro[2], Suarez Castillo Oscar R.[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México
[2]Area Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 42090. México

*Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

Recibido:

19/Mayo/2016

Aceptado:

11/Agosto/2016

Palabras clave

Carbenos clásicos, carbenos mesoiónicos, catálisis

Keywords

N-Heterocyclic carbenes, Mesoionic carbenes, catalysis

RESUMEN

La preparación de una sal híbrida conteniendo cationes imidazolio/triazolio [NHC-MIC]$^{2+}$ fue llevada a cabo en tres pasos sintéticos utilizando la cicloadición de azida-alquino catalizada por cobre (CuAAC) y la subsecuente *N*-metilación del 1,2,-3 triazol. Deprotonación selectiva de la sal mixta con NaH en presencia de un precursor metálico (M = Pd, Rh) permite la síntesis de NHC-metálicos conteniendo fragmentos catiónicos de tipo triazolio [NHC·(M)-MIC]$^{+}$. La subsecuente deprotonación del triazolio con KO^{t}Bu en presencia de **M** permite entonces la síntesis de complejos inusuales tipo quelato conteniendo carbenos clásicos tipo NHC y carbenos mesoiónicos MIC con estructura general [NHC·(M)·MIC]$^{+}$**M**X$_2^{-}$. Todos los compuestos han sido caracterizados mediante RMN de ^{1}H y ^{13}C, FT-IR y cristalografía de rayos-X de monocristal. Estudios catalíticos preliminares de los nuevos complejos en procesos de formación de α-cetoamidas serán discutidos.

ABSTRACT

A novel linked imidazolium/triazolium salt [NHC-MIC]$^{2+}$ was prepared in three synthetic steps using copper catalyzed alkyne azide cycloaddition (CuAAC) and *N*-methylation protocols. Metallation of the imidazolium moiety using KHMDS in presence of a metallic precursor (M = Pd, Rh) yields NHC-anchored/pendent triazolium species [NHC·(M)-MIC]$^{+}$ in good yields. The subsequent deprotonation of the triazolium fragment with KO^{t}Bu in presence of one equivalent of M delivers the rare chelating mixed classical NHC/mesionic biscarbene complexes with the general formula [NHC·(M)·MIC]$^{+}$MX$_2^{-}$. All the complexes were fully characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR, FT-IR and single crystal X-ray diffraction. Preliminary catalytic performances of the new complexes in the oxidative preparation of α-ketoamides will be discussed.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Introduction

Since the discovery of free, isolable N-Heterocyclic carbenes (NHCs) by Arduengo in 1991 (Arduengo et al. 1991), the use of these ligands has risen tremendously, especially in homogeneous catalysis and organometallic chemistry (Diez-Gonzáles et al. 2009). The intense interest in NHCs and related species has led to several variations of these ligands, a consequence of their readily tunable properties. Interestingly, until 2001 all imidazol-ylidene based NHCs invariably contained their lone pair located in the C-2 position (**A**). NHC having the free carbene functionality at the C-4 (**B**) position was first reported by Crabtree (Crabtree et al. 2001) by means of the internal metallation of a pyridine functionalized imidazolium species **C**. (Figure 1).

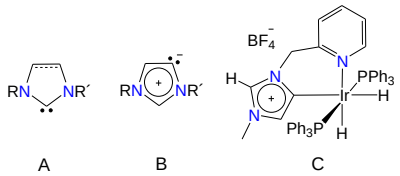
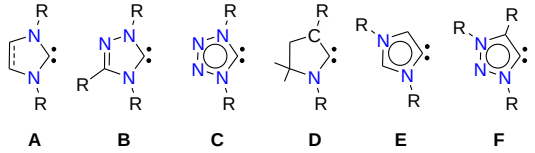


Figure 1. Classical NHCs (**A**), mesoionic carbenes (**B**), and mesoionic carbene iridium complex (**C**)

Since this discovery, a number of groups have targeted these species owing to their impresive electron donating properties that overpass even the donating properties of classical NHCs. These "wrong way" carbenes were first termed "abnormal" carbenes due to the unsual locatization of the lone pair, however in 2010, Bertrand and coworkers suggested the mesionic carbene (MICs) nomenclature due to the fact that no neutral resonance forms of these ligands can be drawn (Bertrand, et al, 2010). At present, a series of ligands based on imidazole(2-ylidenes) (**A**), triazole- (**B, F**), tetrazole- (**C**), cycloalkylamino- (CAAC, **D**), and imidazole(4-ylidenes) (**E**) scaffolds have been developed and successfully employed in numerous organic and organometallic applications (Schuster et al, 2009) (Scheme 1).



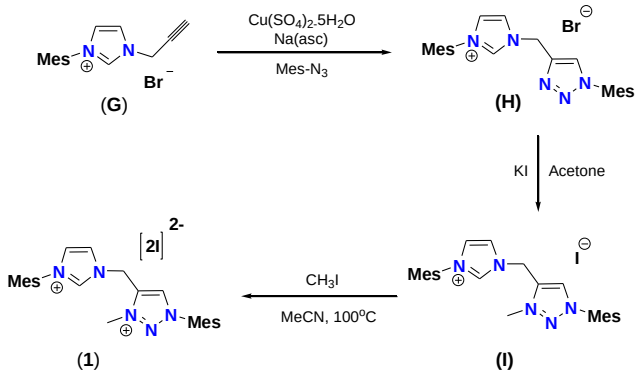
Scheme 1. Most commonly used NHCs.

Our interest in biscarbene ligands for the preparation of multicentered transition metal complexes (Mendoza-Espinosa et al. 2015) led us to target the preparation of unsymmetrical ligands which are still rare in the literature but could provide a versatile platform for the preparation of metal complexes with various coordination and electronic environments (Albrecth et al. 2009). Consequently, we sought the synthesis of a hybrid NHC/MIC ligand and its use as bridge in the preparation of metal complexes with several coordination modes and electronic properties. We consider that a ligand capable to combine two metals with different properties into one catalyst can potentially function as tandem catalyst in which a pair of metals mediate two mechanistically different catalytic processes in one pot with high atom economy (Zamora et al. 2012). In dicarbene-bridged tandem catalysis, it seems unlikely that symmetric dicarbenes, having the same carbene unit bound to each metal, will be optimal in promoting the required differing reactivity at the different metals. With this background, is the objective of the present work to develop unsymmetrical biscarbenes to provide a greater flexibility in tuning the electronic and steric properties around the metal centers.

Metodology

Synthesis of imidazolium/triazolium salt (1)

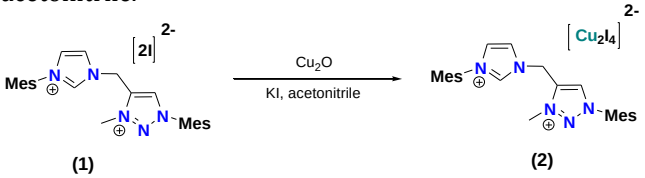
The preparation of the hybrid salt **1** was performed according to Scheme 2. The first step involves the copper catalyzed cycloaddition of precursor **G** with mesityl azide in acetonitrile at 100°C. After 72 h of reflux, the isolation of the product by means of precipitation and filtration produces the cationic precursor **H.** Further treatment of the latter with excess of KI and then methyl iodide delivers the expected imidazolium/triazolium hybrid (**1**). Pure product was obtained after recystalization of the crude material with acetonitrile/diethyl ether in 65% yield.



Scheme 2. Synthesis of hybrid salt **1.**

Synthesis of Tetraiodo cuprate imidazolium/triazolium salt (2)

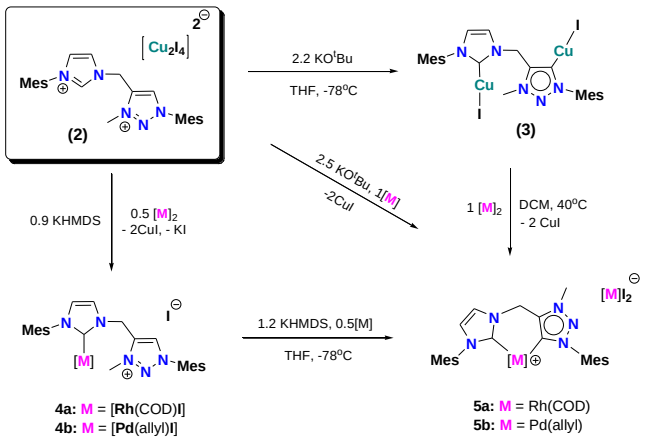
A mixture of the solid salt **1** (1 mmol), Cu_2O (1.2 mmol), and KI (2 mmol) were added to a pressure tube under air. Acetonitrile (10 mL) was added to the reaction mixture and the resulting suspension was refluxed at 80°C for 16 hr (Scheme 3). After cooling drown to room temperature, filtration of the insoluble material via cannula yields a yellowish supernantant that is further precipitated by the addition of copious amounts of diethyl ether. The resulting brown solid is washed three times with 20 mL portions of diethyl ether and the pure product is obtained after recrystallization form acetonitrile.



Scheme 3. Synthesis of tetraiodo cuprate hybrid salt **2.**

Synthesis of NHC-MIC bimetallic copper complex (3)

The cuprate salt **2** (0.5 mmol) and potassium tert-butoxide (1.1 mmol) were charged in a Schlenk flask purged with nitrogen. Dry THF (7 mL) were added at 0°C and the reaction mixture was stirred for 6 h while it reached room temperature (Scheme 4). The reaction mixture was filtered via cannula and the solution was evaporated under vacuum. The residue was extracted with 10 mL of dichloromethane (DCM) and vacuum dried to yield the crude product. Pure complex **3** was obtained in 91% after recrystallization from a mixture of DCM/Hexanes.



Scheme 4. Synthesis of carbene transition metal complexes **3**, **4** and **5.**

Synthesis of NHC-anchored/pendent triazolium species [NHC:(M)-MIC]+ (4a-b)

The cuprate salt **2** (0.5 mmol) potassium hexamethydisilazane (KHMDS, 0.45 mmol), and the proper metal dimer (0.25 mmol) were charged in a Schlenk flask purged with nitrogen. Dry THF (7 mL) were added at -78°C and the reaction mixture was stirred for 16 h while it reached room temperature (Scheme 4). The reaction mixture was filtered via cannula and the solution was evaporated under vacuum. The residue was extracted with 10 mL of dichloromethane (DCM) and vacuum dried to yield the crude product. Pure complexes **4a** or **4b** were obtained in 53 and 49%, respectively, after chromatographic column separation using mixture of DCM/acetone (2:1).

Synthesis of NHC-MIC bimetallic complexes (5)

Method A

The respected monometallic NHC complex of the type **4** (0.25 mmol), KHMDS (0.51 mmol), and the metal precursor $[M]_2$ (0.125 mmol) were charged in a Schlenk flask. THF (5 mL) were added at -78°C and the reaction was stirred for 16 h while it reached room temperature. The reaction mixture was filtered via cannula and the solution was evaporated under vacuum. The residue was extracted with 5 mL of dichloromethane (DCM) and vacuum dried to yield the crude product. Pure complexes **5a** or **5b** were obtained in 75 and 81%, respectively after recrystallization using a mixture of DCM/hexanes.

Method B

The bimetallic copper complex **3** (0.25 mmol) and the dimeric metal precursor $[M]_2$ (0.25 mmol) were charged in a Schlenk flask. DCM (5 mL) were added and the reaction mixture was stirred at 40oC for 3 hr. The suspension was filtered via cannula and the solution dried under vacuum. Pure **5a** or **5b** were obtained after recrystallization form THF-MeCN/hexanes in 67 and 59% yield, respectively.

Method C: The cuprate salt **2** (0.5 mmol), KOtBu (1.25 mmol), and the dimeric metal precursor $[M]_2$ (0.5 mmol) were charged in a Schlenk flask. THF (10 mL) were added and the reaction mixture was stirred at -78°C for 12 hr. The final suspension was filtered via cannula and the solution dried under vacuum. Pure **5a** or **5b** were obtained after recrystallization from THF-MeCN/hexanes in 73 and 65% yield, respectively.

Results and discussion

Synthesis and characterization

Albrecht and Bertrand have reported the synthesis of a MIC by coupling an aryl azide with phenylacetylene (PhCCH) using "click" chemistry to form a 1,2,3-triazole, followed by alkylation at *N*-3 to generate a cationic triazolium ring, which can later be deprotonated to form the MIC. In a subsequent report by Elsevier et al. (Elsevier et al, 2014), the preparation of various triazolyl-functionalized NHCs, in which the triazolyl group functioned as a pendent hemilabile *N* donor, was outlined in which an azide was coupled with the pendent propargyl arm (−CH_2CCH) of an imidazolium salt. Inspired by both of these studies, we began investigating the synthesis of the targeted hybrid NHC/MIC precursors by combining these two methodologies. According to Scheme 1, reaction of the propargyl imidazolium salt with mesitylazide ($MesN_3$) in the presence of copper sulfate and sodium ascorbate yields the 1,2,3-triazolyl compound (**E**), for which all ^1H and ^{13}C NMR resonances are typical for systems involving both imidazolium and triazolyl groups. To avoid any mixture of anions in the final product, complex **E** was treated with excess of KI to exchange the bromine ion and the triazolyl compound **F** was then reacted with MeI to generate the expected mixed salt **1** in good yields. Formation of the desired product was easily monitored by the emergence of a new signal in the ^1H NMR spectrum at ca. δ 4.5, indicating methylation of the triazolyl moiety (at N-3). Most of the other resonances in the ^1H NMR spectrum shift only slightly, with the exception of the now-acidic triazolium proton, which moves to higher frequency (ca. δ 8.9 ppm).

The initial exploration on the coordination capabilities of salt **1** was carried out by its "one pot" reaction with KHMDS and CuI. After work up the ^1H NMR spectroscopy showed a complex mixture with no copper carbene complexes observed. As the *in-situ* deprotonation process with a strong metallic base proved unsuccessful, we then performed the reaction of **1** with Cu_2O and KI in acetonitrile. The NMR spectroscopy showed no deprotonation by instead a noticeable shift in the imidazolium and triazolium CH^+ peaks. After recrystallization from MeCN/diethyl ether, the crystal structure of the new product was obtained and the ORTEP diagram is depicted in figure 2. The structure of the new compound **2** comprises a mixed imidazolium/triazolium salt with a tretraiodo cuprate anion which neutralizes the overall salt charge.

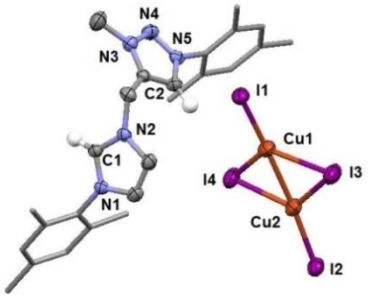


Figure 2. Molecular structure of salt **2** with ellipsoids shown at 50% of probability. Selected hydrogen atoms have been ommited for clarity.

Having still a dicationic precursor whit potential as proligand for asymmetric biscarbenes, we tested the possibility of deprotonating salt **2** with a strong base in hope that the copper source could lead *in situ* to the bimetallic copper complex. Thus, salt 2 was treated with excess of KO^tBu in THF at -78°C. After work up and purification, the expected bimetallic complex **3** was isolated in 91% yield as a white solid. The preparation of complex **3** was confirmed by elemental analyses and by NMR spectroscopy by disappearance of the CH^+ signals above 9 ppm in ^1H and the presence of two new carbenic-copper signals at 155 and 175 ppm in ^{13}C NMR. With the recent reports by Cazin and Furst on the use of copper carbenes as NHC-transfer reagents for heavier NHC transition metal complexes, we decided to investigate if this methodology could be applied to our mixed NHC-MIC biscarbene. Indeed, the reaction of complex **3** with equimolar amounts of $[Rh(COD)Cl]_2$ or $[Pd(allyl)Cl]_2$ allows for the high yield transmetallation process delivering complexes **5a** and **5b** in a single step (Scheme 3). Confirmation of the synthesis of **5a** and **5b** was achieved by ^{13}C NMR. At first glance, we expected the structure of complexes of the type **5** to contain a equivalent metal center coordinated to each of the NHC/MIC carbenes in a monodentate fashion; however X-Ray analysis of the single crystals of complex **5b** unveiled a unusual coordination mode for a biscarbene ligand.

According to figure 3, the mixed NHC/MIC biscarbene ligand coordinates only one of the palladium centers (Pd1) in a bidentate fashion generating a cationic fragment. The second palladium center with negative nature (Pd2) compensates the overall molecule charge being bounded to an allyl fragment and two iodine atoms. In the cationic fragment, the Pd1-C1 and Pd1-C2 bond distances are 2.062(8) and 2.047(9) Å

respectively, which denotes the stronger donation of the MIC moiety to the metal center.

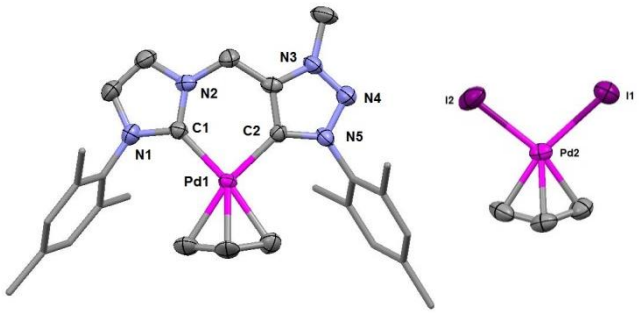


Figure 3. Molecular structure of complex **5b** with ellipsoids shown at 50% of probability. Hydrogen atoms have been ommited for clarity.

The six-membered ring formed by the biscarbene and the metal center resides in a quasi-planar conformation with only slight deviations at the CH_2 linker (torsion angles 5.21 and 12.3 °). The mesityl fragments are orientated orthogonal to the six-membered ring plane providing steric protection to the palladium center. The anionic fragment shows a palladium center in a distorted trigonal planar geometry with Pd-C and Pd-I bond distances in the range of reported analogue complexes.

Rationalizing that the copper intermediate **3** is generated by deprotonation with KO^{t}Bu and that further transmetallation generates complexes of the type **5**, we explored the possibility of performing this conversion in a single step. Thus, the "one-pot" reaction of salt **2** with excess of KO^{t}Bu in presence of equimolar amounts of the proper $[M]_2$ (M = Pd(allyl)Cl, Rh(COD)Cl) yields complexes **5a** or **5b** in 73 and 65%, respectively. Analytically pure products are obtained after recrystallization from THF-MeCN/hexanes.

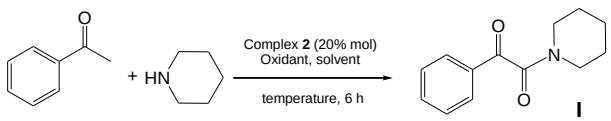
1,2,3-triazol-5-ylidenes (MICs) have been shown to to be significantly better electron donors than imidazole-2-ylidene NHCs; therefore, it was assumed that the MIC(H$^+$) fragment will be less acidic and therefore harder to deprotonate than the NHC(H$^+$) counterpart. Thus, with the aim of synthesizing NHC-anchored/pendent traizolium species, we attempted the partial metallation of salt **2** using NaH in presence of ½ of $[Rh(COD)Cl]_2$. ^{1}H NMR analysis of the crude mixture showed the generation of complex **3** as a major product in mixture with unreacted material and traces of a new complex which showed the metallation with the Rh(COD) moiety. After several trials, we discovered that the reaction of **2** with 0.9 equivalents of KHMDS and ½ of $[Rh(COD)Cl]_2$ at -78°C results in the generation of the partially metallated complex **4a** in 53% yield together with a small amount of complex **3** (12%). Pure **4a** is isolated after chromatographic column separation and was characterized by ^{1}H and ^{13}C NMR spectroscopy, FT-IR and elemental analyses. The same strategy can be applied to the insertion of the Pd(allyl) fragment rendering complex **4b** in 49% yield. The partial metallation results demonstrate the faster deprotonation of the NHC(H$^+$) moiety and preference of the NHC ligand for coordination to heavier transition metals rather than copper which is present in the starting dicationic salt.

To complete the metallation trials, the MIC(H+) fragment from complexes of the type **4** was deprotonated with a slight excess of KHMDS in presence of 0.5 equivalents of $[M]_2$ in THF. The reaction proceeds cleanly delivering the respective complexes of the type **5** in high yields (75-81%).

Catalytic trials

The activation and utilization of molecular oxygen as an oxygen source and oxidant agent in synthetic organic chemistry, has attracted great interest in academia and industrial scenarios owing to its low cost, and environmentally benign features. The recently developed aerobic oxidative reactions employing molecular oxygen, offer particularly appealing approaches to α-ketoamides. Although a Cu(I) catalyzed synthesis of α-ketoamides in neat conditions was reported previously, it cannot be applied to solid substrates such as tetrahydro-β-carbolines. Moreover, despite the predominant utility of Cu(I) halides in organic reactions, their poor solubility in water and most organic solvents can cause issues with catalyst activity, reliability and reproducibility. In this regard, a stable and isolable Cu(I) complex [(tetrabutylammonium) di-μ-iodo-diiododicuprate(I)] with enhanced solubility in water and proficient in the production of several α-ketoamides was identified recently. Motivated by these results, we decided to test the potential of salt **2** in the catalytic preparation of α-ketoamides using molecular oxygen as the oxidant source.

As a model reaction, we chose the use of acetophenoe and piperidine as starting materials, complex **2** as catalyst, water/ethanol as solvents (1:1 ratio) and several oxidant agents. The results of various reaction conditions are depicted in table 1.



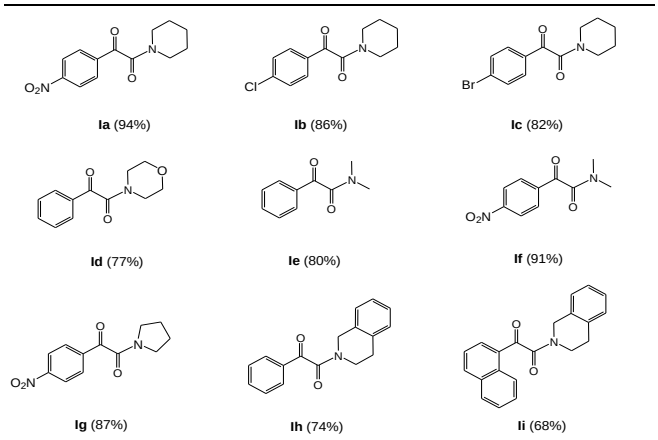
I

Table 1. The results of various reaction conditions.

Entry	oxidant	solvent	temp (°C)	yield (%)
1	$K_2S_2O_8$	H_2O/EtOH	40	>5
2	H_2O_2	H2O/EtOH	40	14
3	NBS	H_2O/EtOH	40	>7
4	TBHP	H_2O/EtOH	40	23
5	O_2	H_2O/EtOH	40	58
6	O_2	H_2O/MeCN	40	33
7	**O_2**	**H_2O/EtOH**	**60**	**83**
8	O_2	H_2O/MeCN	60	41
9	O_2	EtOH	60	33

Reaction conditions: Acetophenone (1 mmol), piperidine (2 mmol), catalyst (20% mol), oxidant (5 mmol), solvent (3 mL). The yields are the average of two runs.

As observed in table 1, the best conversion to product is reached using molecular oxygen as oxidant, a mixture of water/ethanol as solvent, and 60oC for 6h. The scope of the reaction can be extended to several secondary amines and substituted acetophenones according to Scheme 5.



Scheme 5. Scope of the direct oxidative synthesis of α-ketoamides from aryl ketones and secondary amines.

Conclusion

In conclusion, a novel linked imidazolium/triazolium salt $[NHC\text{-}MIC]^{2+}$ has been prepared in three synthetic steps using copper catalyzed alkyne azide cycloaddition (CuAAC) and *N*-methylation protocols. Reaction of precursor **1** with Cu_2O yields a novel tetraiodo cuprate mixed salt which **2** is successfully deprotonated to generate the dicopper complex **3** in good yields. Metallation of the imidazolium moiety using KHMDS in presence of a metallic precursor (M = Pd, Rh) yields NHC-anchored/pendent triazolium species $[NHC\cdot(M)\text{-}MIC]^{+}$ in good yields. Further deprotonation of the triazolium fragment with KHMDS in presence of one equivalent of $[M]_2$ delivers the rare chelating mixed classical NHC/mesionic biscarbene complexes with the general fórmula $[NHC\cdot(M)\cdot MIC]^{+}MX_2^{-}$. Crystal structure of complex **5b** unveils a rare coordination fashion for a biscarbene ligand where the second metal center is outside the primary coordination sphere. Preliminary catalytic trials of the salt **2** on the oxidative synthesis of α-ketoamides from aryl ketones and secondary amines was carried out demonstrating the good performance on this process using oxygen as oxidant agent and enviromentally friendly solvents such as water and ethanol.

References

Arduengo A.J.III., Harlow R.L., Kline M. (1991). A Stable Crystalline Carbene. *J. Am. Chem. Soc.*, 113: 361-363.

Díez-González S., Marion N., Nolan S. P. (2009). *N*-Heterociclic Carbenes in Late Transition Metals. *Chem. Rev.*, 109: 3612-3676.

Elsevier C.J., Sluijter S.N. (2014). Synthesis and Reactivity of Heteroditopic Dicarbene Rhodium(I) and Iridium(I) Complexes Bearing Chelating 1,2,3 Triazolylidene–Imidazolylidene Ligands. Organometallics, 33: 6389-6397.

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.

Grundemann S., Kovacevic A., Albrecht M., Faller J.W., Crabtree, R. H. (2001). Abnormal Binding in a Carbene Complex Formed from an Imidazolium Salt and Metal Hydride Complex. *Chem. Commun*. 2274-2275.

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.

Mendoza-Espinosa D., Gonzalez-Olvera R., Negrón-Silva, G. E., Angeles-Beltran D., Suarez-Castillo O. R., Alvarez-Hernadez A., Santillan R. (2015). Phenoxy-linked Mesoionic Triazol-5-ylidenes as Platforms for Multinuclear Transition Metal Complexes. *Organometallics*, 34: 4529-4542.

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.

Zamora M.T., Ferguson M.J., McDonald R., Cowie M. (2012). Unsymmetrical Carbenes Based in N-Heterocyclic/Mesionic Carbene Frameworks: A Stepwise Metallation Strategy for the Generation of a Dicarbene Bridged Mixed-Metal Pd/Rh Complex. *Organometallics*, 31: 5463-5447.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de Películas delgadas de $LuVO_4$: Eu^{3+}, Bi^{3+} con propiedades luminiscentes

Morales Ramírez Ángel de Jesús[1], Martínez Falcón Paulina[2], Medina Velázquez Dulce Yolotzin[2]*

[1]Instituto Politécnico Nacional, CIITEC IPN, Coordinador del Programa. Cerrada de Cecati S/N Col. Santa Catarina, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02250, México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: dyolotzin@uam.azc.mx

Recibido:

2/Junio/2016

Aceptado:

8/Agosto/2016

Palabras clave

Luminiscencia, Fósforos, $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+}

Keywords

Luminescence, Phosphors, $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+}

RESUMEN

En el presente trabajo, se lograron sintetizar películas delgadas y transparentes del sistema $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+} (vanadato de lutecio, impurificado con europio y bismuto) por medio del método de síntesis sol-gel y la técnica de inmersión (dip-coating). Se usaron como precursores europio y bismuto en forma de nitratos, lutecio en forma de acetato y al metavanadato de amonio en una solución de etanol como solvente, ácido cítrico como agente quelante y di-etilénglicol como estabilizador. Las películas fueron tratadas desde 600°C hasta 1000°C para analizar su comportamiento químico (FTIR), su estructura (XRD) y su morfología (MEB). El estudio luminiscente se llevó a cabo para diferentes concentraciones molares de Eu^{3+} y Bi^{3+} para estudiar los diferentes mecanismos de transferencia entre iones, así como la intensidad de emisión y la posibilidad de obtener luz blanca.

ABSTRACT

In this work, we were able to synthesize transparent thin films for the system $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+} (lutetium vanadate codoped with europium and bismuth) by a new procedure for sol-gel synthesis and dip-coating technique. The used precursors were ammonium metavanadate, bismuth and europium as nitrates and lutetium acetate as metal sources, ethanol as solvent, citric acid as chelating agent and dietilenglicol as stabilizer. The films were heat-treated from 600°C-1000°C and it was analyzed the effect on chemical (FTIR), structural (SEM) and morphological properties on obtained films. The luminescence study was carried out for different molar content of Eu^{3+} and Bi^{3+} in order to study the energy transfer mechanism between the ions, as well as, the light emission intensity ratio between the ions to obtain white emission.

Introducción

Actualmente, los fósforos son materiales con propiedades luminiscentes los cuales se han sintetizado por diversas técnicas y estudiado ampliamente debido a su gran capacidad de convertir radiación UV al espectro visible y a sus múltiples aplicaciones en campos como la catálisis, la óptica y la electrónica (Chen et al. 2010; Chen et al. 2014). En su mayoría, los materiales luminiscentes suelen ser óxidos, sulfuros u oxisulfuros impurificados con algún metal de transición o tierras raras (Xu et al. 2011; Yang et al. 2013). Es por ello que algunos lantánidos conocidos como ortovanadatos son actualmente utilizados como matrices debido a su eficiencia de emisión como lo ha demostrado el YVO_4, el $LaVO_4$ y el $LuVO_4$ (Zhang et al. 2011), gracias a que tienen propiedades únicas debido a las combinaciones que se logran de cada componente estequiométricamente y las simetrías con los cristales de los óxidos complejos que no se encuentran en aquellos que son simples (Morales Ramírez et al., 2013; Morales Ramírez et al. 2014). Así mismo, los iones de tierras raras que se utilizan como impurezas en los ortovanadatos han mostrado emisiones fuertes, así como variantes en los colores de emisión correspondientes a los diferentes iones activadores bajo excitación de un haz de electrones o ultravioleta. Las propiedades luminiscentes presentadas en estos materiales dependen en gran parte a la localización en los niveles de energía 4f de los dopantes y la relación de la banda de valencia (BV) y de conducción (BC) de la matriz (Zhang et al. 2011; Xia et al. 2010; Li et al. 2015; Krumpel et al. 2009 Chen et al. 2014).

En el caso del $LuVO_4$, existe investigación relacionada a diversos métodos de síntesis y de sus propiedades a nivel nanométrico, ya que ha demostrado tener mejores propiedades ópticas que el vanadato de itria (Yang et al. 2013, Chen et al. 2010). Sin embargo, la mayoría de los procesos de síntesis que se han desarrollado para su obtención requieren temperaturas altas y ambientes muy controlados para llevar a cabo la reacción; por ejemplo, la síntesis por reacción de estado sólido o la hidrotermal. Como consecuencia, en estudios recientes se investigan nuevos procesos de síntesis que sean sencillos, ayuden a ahorrar energía y puedan ser escalables a la industria. En el caso de la síntesis sol-gel, nos permite preparar materiales homogéneos, de alta pureza, con la posibilidad de controlar morfologías e impurezas a temperaturas bajas de preparación sin tener ambientes en extremo controlados.

En este trabajo, hemos obtenido películas delgadas y transparentes del fósforo $LuVO_4:Eu^{3+}$, Bi^{3+} usando síntesis sol-gel y el método por inmersión (dip-coating), las cuales pueden utilizarse en LEDs de emisión de luz blanca, usando al Bi^{3+} como sensibilizador del Eu^{3+} para mejorar la intensidad de emisión roja, bajo radiación UV; así mismo, se han caracterizado las películas en término de su estructura cristalina y la intensidad de excitación/emisión de los espectros en relación al incremento de la temperatura de tratamiento de las mismas y al incremento en la concentración de Bi^{3+}.

Metodología

Síntesis

Materiales

Se usaron como precursores de tierras raras y metales al $Eu(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (99.9%, Sigma-Aldrich), al $Bi(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (98.0%, Sigma-Aldrich), al $(CH_3CO_2)_3Lu{\cdot}xH_2O$ (99.9%, Sigma-Aldrich) y al NH_4VO_3 (99.0%, Fermont). Además, se utilizaron los reactivos: Hidróxido de amonio (NH_4OH, Fermont), ácido nítrco (HNO_3, Sigma-Aldrich), dietilenglicol ($(HOCH_2CH_2)_2O$, Sigma-Aldrich), Etanol (CH_3CH_2OH, Fermont), acetilacetona ($CH_3COCH_2COCH_3$, Sigma-Aldrich), ácido plurónico F-127 (Sigma-Aldrich), todos con grado analítico.

Equipos

Todos los espectros de difracción fueron obtenidos mediante un equipo Bruke D-8 Advance, 40kV y 20mA, CuKα, rendija de 1.0 mm. Los espectros de emisión y excitación fueron determinados mediante un equipo Hitachi F-7000, lámpara de Xe. Así mismo, los estudios de IRTF se llevaron a cabo por un equipo Perkin-Elmer Spectrum 65.

Preparación

Se llevaron a cabo dos soluciones separadas, dónde una contendrá los dopantes y en la otra se formará la matriz de vanadato de lutecio. Primero, se partió de una solución con $BiNO_3$ disuelto con agua destilada a las concentraciones x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] aforado a 10 ml con agua destilada, 0.508 g de Acetato de Lutecio, 0.026 g de nitrato de europio, correspondientes al 2.5% at. Eu^{3+}, 1 ml de ácido nítrico [HNO_3] y se llevó a agitación vigorosa durante 1 hr. a 80°C hasta disolver. Segundo, de acuerdo a una concentración 0.12 Molar de Acetato de Lutecio [$Lu(CH_3CO_2)_3$], se preparó una segunda solución con 0.155 g de Metavanadato de Amonio [$NHVO_4$], 2 ml de Hidróxido de amonio [NH_4OH], 8 ml de Agua destilada y se llevó a agitación magnética a 60°C por una hora. Finalmente se unieron

ambas soluciones, se agregó 1.5 g de ácido cítrico y se agitó durante una hora hasta obtener finalmente una solución azulada, transparente y homogénea. La última etapa consistió en conseguir una solución viscosa y con suficiente adherencia para depositar en sustratos de cuarzo por el método de inmersión (dip- coating), agregando 7ml de dietilenglicol, 9 ml de etanol, 1 ml de Acetilacetona, 100µl de HNO_3 y 100 mg ácido plurónico F127.

Resultados y discusión

Análisis de formación, estructura y morfología

IR-TF (Espectroscopía infraroja con transformada de Fourier) y Difracción de rayos-X (DRX)

La figura 1 muestra los espectros obtenidos mediante espectroscopía infraroja con transformada de Fourier (FTIR) en los cuales se muestra la evolución química del proceso sol-gel para la síntesis de $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+}. Los espectros muestran los resultados referentes a la muestra con 1.0% at. Bi^{3+}, se utilizó la técnica por creación de pastilla de KBr con polvos tratados a diferentes temperaturas de tratamiento. Como se puede observar, la solución con los precursores fue secada desde 200°C hasta 1000°C y presenta bandas fuertes de 3400 cm^{-1} a 1640 cm^{-1} y 450 cm^{-1} relacionadas con los grupos O-H debidas a la presencia de agua y alcoholes (etanol y dietilenglicol) con bandas características en 3300 cm^{-1} (ν), 1650 cm^{-1} (δ) y 750 cm^{-1} (δ) las cuales se atribuyen a la extensión (ν) y deformación por vibración (δ) propia del enlace. Estas bandas comienzan a desaparecer a partir de los 700°C, lo cual indica que ésta temperatura es la adecuada para lograr desaparecer a los grupos O-H presentes en las muestras. Además, se observan bandas asociadas a los grupos carbonilo (-COOH) ~1725-1700 cm^{-1} atribuidas al estiramiento del enlace debido al precursor de Lutecio empleado y que son eliminados a partir de los 600°C, lo cual indica que a partir de ese momento comienza el proceso de cristalización (Yang et al. 2013). Debido al uso de ácido plurónico F-127, se observan bandas aproximadamente en ~1430-1100 cm^{-1} que corresponden a la simetría y asimetría de las vibraciones de los enlaces C-H presentes y que desaparecen a 700°C (Morales et al. 2013). En seguida, se pueden observar a partir de los 500°C bandas relacionadas con la cristalización del $LuVO_4$ en ~810-830 cm^{-1} y ~446-455 cm^{-1} relacionadas con los enlaces V-O del grupo vanadato (VO_4^{3-}) y Lu-O, respectivamente (Chen et al. 2010). Lo expuesto anteriormente, puede comprobarse gracias a los patrones de difracción obtenidos mediante DRX. Los patrones de difracción relacionados con las películas de $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+} a diferentes concentraciones de x% at. Bi^{3+}[x= 0, 0.5, 1.0, 1.5] y bajo diferentes temperaturas de tratamiento térmico, son mostrados en la figura 2_{a-d}. Los resultados muestran que la cristalización comienza a partir de los 700°C, esto a su vez confirmado por los resultados obtenidos mediante FTIR. Los picos mostrados en las figuras 2 y 3 muestran compatibilidad con el patrón de difracción del vanadato de lutecio cuya estructura es tetragonal con un grupo espacial I41/amd y con los parámetros de red a(7.01Å), b(7.01Å) y c(6.19Å) (015600, ICSD). En la Figura 2, puede observarse para todos los casos que mientras se incremente la temperatura de tratamiento, los picos incrementan su intensidad y su aspecto es más agudo arriba de 700°C, dado que se logra una mejor cristalinidad de las películas delgadas. En las figuras 2_{a-d} se localizan picos prominentes en ~25-25.5°, los cuales se agudizan al incrementar la temperatura; a su vez, desaparecen los demás picos propios de la estructura del vanadato de lutecio, lo cual indica que tenemos películas que se están orientando hacia una sola dirección. Cabe mencionar que al usarse el ácido plurónico F127, en algunos estudios se ha demostrado que llega a modificar el tamaño de las partículas y su orientación (Morales et al. 2013; Morales et al. 2014), por lo que, si se desean optimizar las propiedades ópticas del material, en éste caso películas luminiscentes, es de gran ayuda su utilización, ya que esto ayudará a que se incremente su eficiencia cuántica.

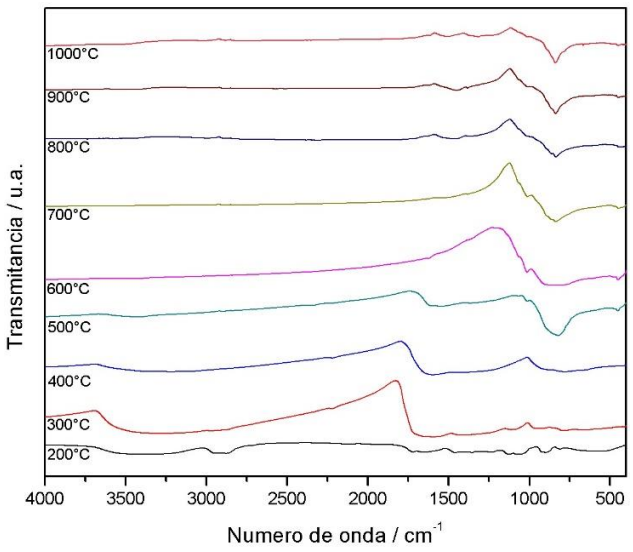


Figura 1. Espectro obtenido mediante FTIR del sistema $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+} para una concentración de 2.5% at. Eu^{3+} y 1.0% at. Bi^{3+}.

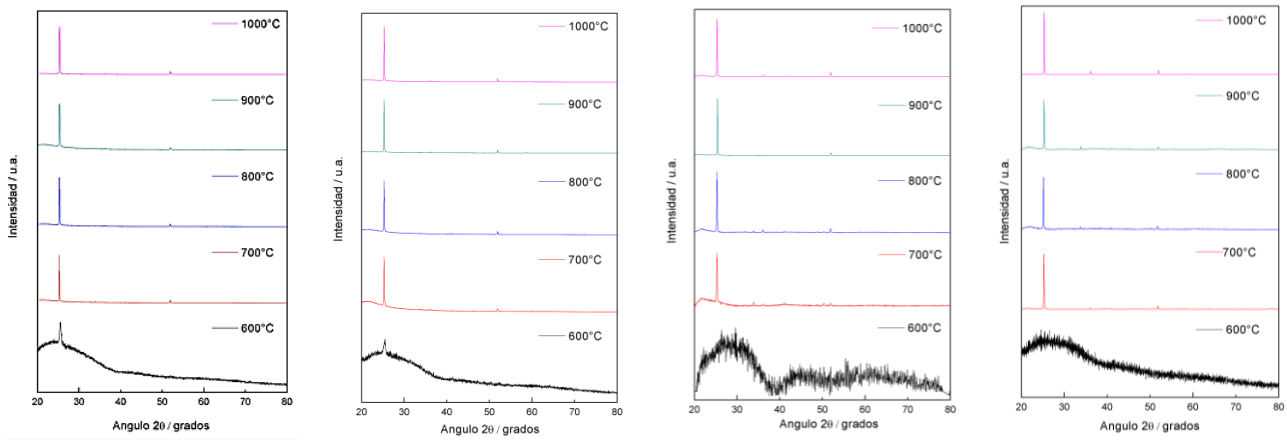


Figura 2. Difractogramas con la evolución estructural de las películas de $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+} para una concentración de x% at. Bi^{3+}[x= 0, a; 0.5, b; 1.0, c; 1.5, d].

Estudio fotoluminiscente

La figura 4 muestra el espectro de excitación correspondiente a la muestra con una película de $LuVO_4$ con 2.5% de Eu^{3+}y 1.5% at. Bi^{3+}, tratada a 1000°C y, en la cual se puede detectar una banda amplia de los 230-280 nm, donde en que se asigna a la absorción de λ_{em}=620 nm los grupos vanadato (VO_4^{3-}); a su vez, se pueden observar las transiciones $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0, 1, 2, 3, 4,5) propias del Eu^{3+}con una banda centrada en los 260 nm y otra banda en 300 nm que se puede atribuir a las transiciones entre los iones de Bi^{3+} y la matriz, es decir, la transferencia de carga del enlace metal-metal (Bi^{3+},V^{5+}) y posteriormente una transferencia de energía hacia el Eu^{3+} (Li et al. 2015).

En la figura 5a y 5c se muestran los espectros de emisión de las películas del sistema $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+} bajo excitación a 300 nm En la Figura 5a se perciben picos $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J=0, 1, 2, 3, 4,5) los cuales son transiciones características del ion Eu^{3+}: 594, 609, 615, 6,19, 650, 700 nm, respectivamente, de los cuales el situado a 619 nm es el más agudo, por lo tanto, es el que tiene mayor emisión. Cuando el $Eu.^{3+}$ se acomoda en un punto con baja simetría (sin un centro de inversión), la transición $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ domina en el espectro de emisión (Xu, 2011), esto va de acuerdo al mecanismo que de generación de luminiscencia en el material. Es decir, primero se absorben fotones UV por el grupo vanadato dentro de la matriz y después se da una transferencia no radiativa de los iones de Eu^{3+}, para que al final regrese al estado base a través de una transición radiativa y que da como resultado una emisión fuerte en rojo.

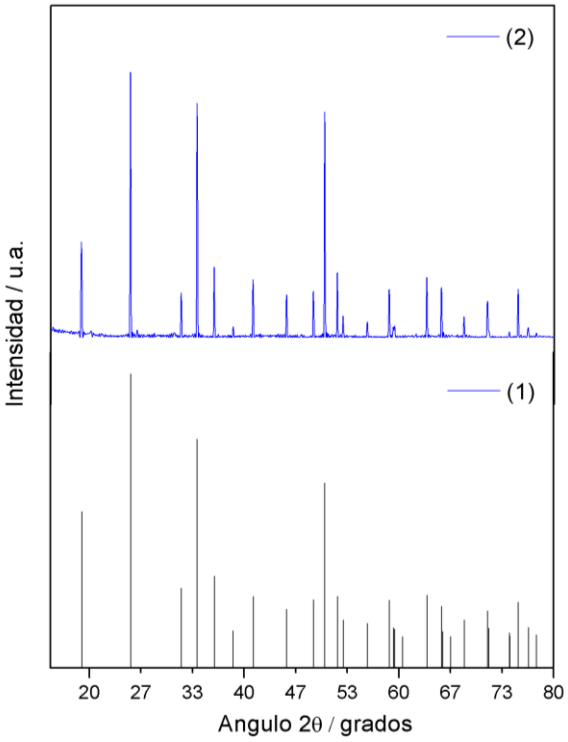


Figura 3. Comparación de patrón de difracción conseguido experimentalmente (2) en un intervalo de 20-80° y el patrón estándar (1), para una muestra con 0.12 M de acetato de lutecio [$Lu(CH_3CO_2)_3$]

La influencia del contenido de Bi^{3+} en la luminiscencia del Eu^{3+}puede ser observada en las figuras 5b y 5d. En ellas se contempla el comportamiento de los espectros de emisión en relación al incremento de temperatura de tratamiento (700-1000°C) y la concentración de Bi^{3+} en las películas, respectivamente. En la Figura 5c es similar

el comportamiento de las muestras con diferentes concentraciones de Bi^{3+} a una misma temperatura (100°C), la intensidad incrementa al tiempo que incrementa la concentración de Bi^{3+}, sin embargo, se debilita también cuando el contenido excede el 0.5%, probablemente a que se pierde energía como resultado de la migración de electrones de Bi^{3+} en sitios de extinción luminiscente (quenching sites), véase figura 5d. En cuanto a la influencia de la temperatura en la emisión, se puede observar en las figuras 5a y 5b que la emisión incrementa de forma considerable, lo cual puede ser explicado en conjunto con la figura 2, donde se relaciona una mejor cristalización del material a partir de los 700°C, esto deriva entonces en un mejor índice de refracción, densidad, posiblemente una reducción de los poros y un alineamiento estructural de las películas, lo que disminuye la dispersión de las emisiones y por ello se obtienen mejores patrones (Kang et al. 2014).

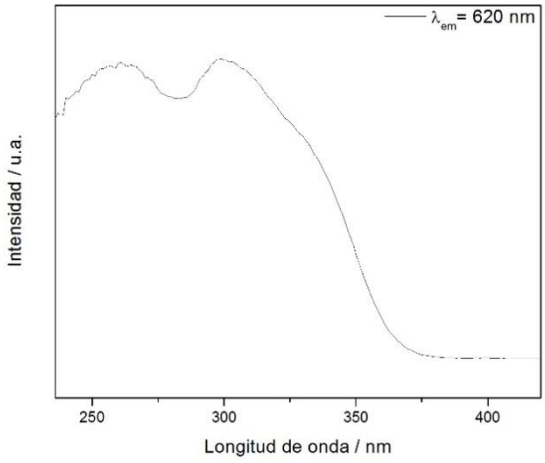
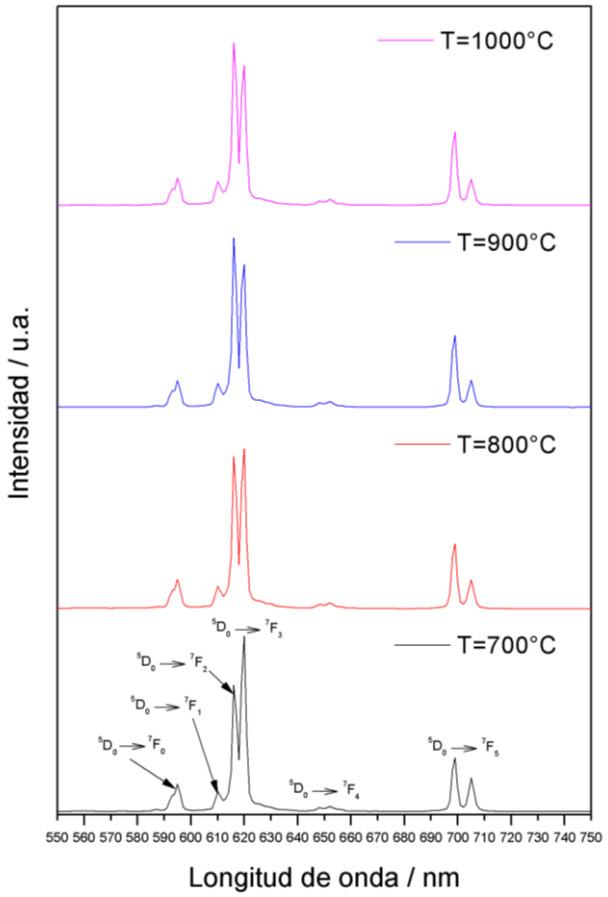
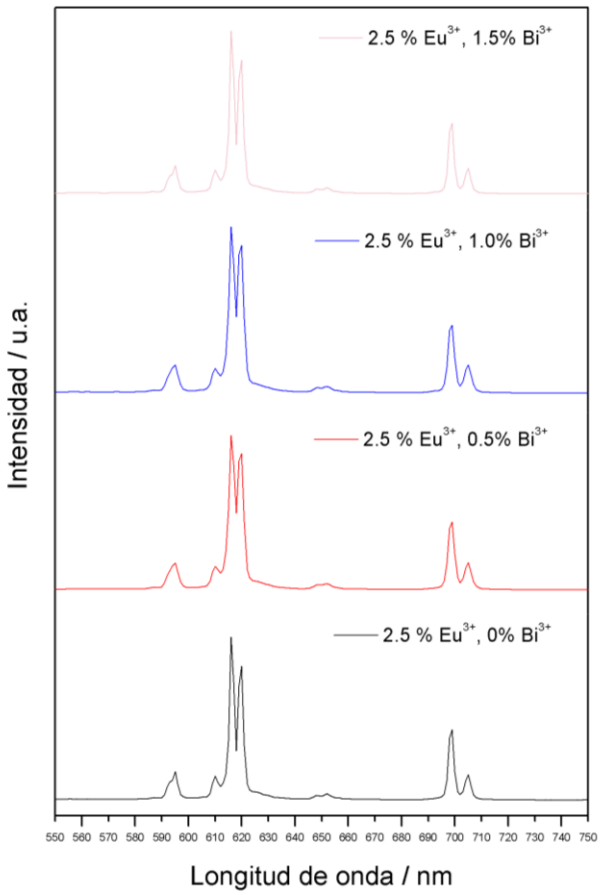


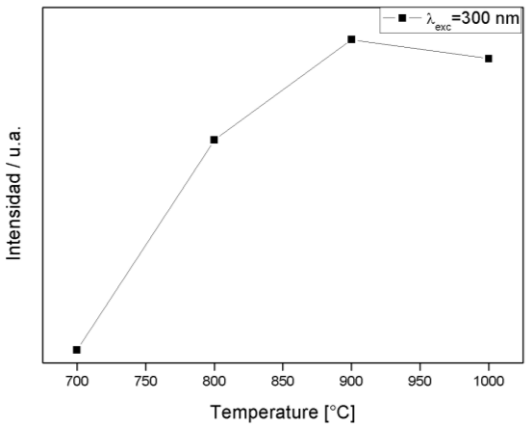
Figura 4. Espectro de excitación (λ_{em}= 620 nm) de una película de $LuVO_4$ con 2.5% at.Eu^{3+} y 1.5% at. Bi^{3+} tratada a 1000°C.



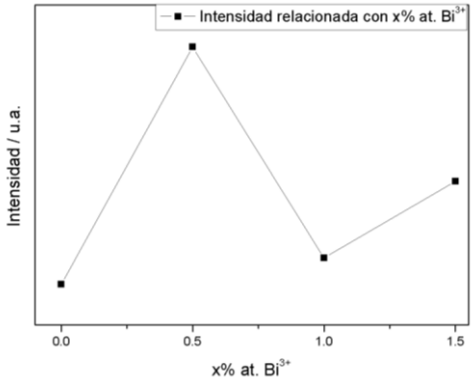
a



c



b



d

Figura 5. (a) Espectros de emisión (λ_{exc}=300 nm) de películas del sistema $LuVO_4$ con 2.5% de Eu^{3+}y 0% at. Bi^{3+}, bajo tratamiento térmico de 700-1000°C y (b) el estudio de relación de intensidad contra temperatura para el mismo sistema; (c) Espectros de emisión (λ_{exc}=300 nm) de películas del sistema $LuVO_4$ con 2.5% de Eu^{3+}y x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5], bajo tratamiento térmico de 1000°C y (d) el estudio de relación de intensidad contra concentración de x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] para el mismo sistema.

Conclusiones

Se logró sintetizar películas delgadas del sistema a diferentes concentraciones de bismuto $LuVO_4$:Eu^{3+}, Bi^{3+}, x% at. Bi^{3+} [X=0, 0.5, 1 y 1.5] por medio de síntesis sol-gel y el método de inmersión (dip-coating), de forma sencillo y a bajas temperaturas. El posible mecanismo de formación para la matriz $LuVO_4$ y el sistema con iones de Eu^{3+} y Bi^{3+} también es presentado. En el estudio luminiscente, se demostró la influencia en la intensidad de emisión roja, debido a la incorporación de los iones de Bi^{3+} y a la influencia de tratamiento de los sustratos con películas adheridas. Se están llevando a cabo trabajos de caracterización de las películas por medio de MEB y AFM, para enfatizar y entender el comportamiento luminiscente de las películas debido a la morfología en la superficie; así mismo, se está buscando la posibilidad de medir otras características como espesor y eficiencia cuántica de las películas para saber si el material realmente es mejor que otros ya existentes que se pueden utilizar para LEDs de emisión blanca, pantallas de dispositivos móviles, láseres y todo tipo de dispositivos optoelecrónicos.

Agradecimientos

Este proyecto fue financiado por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) mediante programa de becas 2014 a C. Paulina Martínez Falcón (CVU/Becario): 612967/570206 quien realiza sus estudios en el Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco (UAM-A). También se agradece al Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del Instituto Politécnico Nacional (CIITEC, IPN) quien proporcionó sus instalaciones y equipos en momentos importantes de nuestra investigación.

Referencias

Chen D., Yu Y., Huang P., Lin H., Shan Z., Zeng L., Yang A., Wang Y. (2010). Color-tunable luminescence for Bi^{3+}/Ln^{3+}: YVO_4 (Ln= Eu, Sm, Dy, Ho) nanophosphors excitable by near-ultraviolet light. *Jorurnal of the European Ceramic Society*., 35:859-869.

Chen D., Xiang W., Liang X., Zhong J., Yu H., Ding M., Lu H., Ji Z. (2014). Advances in transparent glass-ceramic phosphors for white light-emitting diodes–A review. *Jorurnal of the European Ceramic Society*., 35:859-869.

Kang F., Peng M., Zhang Q., Qiu J. (2014). Abnormal Anti-Quenching and Controllable Multi-Transitions of Bi^{3+} Luminescence by Temperature in a Yellow-Emitting $LuVO_4$:Bi^{3+} Phosphor for UV-Converted White LEDs. *Chemistry A European Journal*., 20: 11522-11530.

Li D., Liu C., Jiang L. (2015). Luminescent $LuVO_4$:Ln^{3+} (Ln= Eu, Sm, Dy, Er) hollow porous spheres for encapsulation of biomolecules. *Optical Materials.,* 48: 18-24.

Morales Ramírez A. de J., García Hernández, M., Yepez Ávila J., Carrillo Romo F., García Murillo A., de la Rosa E., Garibay Febles V., Reyes Miranda J. (2013). Eu^{3+}, Bi^{3+}

codoped Lu_2O_3 nanopowders: Synthesis and luminescent properties. *Mater.Res*., 18:1365-1371.

Morales Ramírez A. de J., Sarabia Domínguez F., Medina Velázquez D. Y., Jaramillo Vigueras D., García Hernández, M., Dorantes Rosales J. (2014). Synthesis and photoluminescent properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ thin films prepared from F127-containing solution. *Journal of the Ceramic Society of Japan*., 122:701-707.

Morales Ramírez A. de J., García Hernández, M., García Murillo A., Carrillo Romo F. de J., Moreno Palmerín J., Medina Velázquez D. Y., Carrera Jota M.L. (2013). Structural and Luminescence Properties of $Lu_2O_3:Eu^{3+}$ F127 Tri-Block Copolymer Modified Thin Films Prepared by Sol-Gel Method. *Materials*., 6:713-725.

Xu Z., Li C., Hou Z., Peng C., Lin J. (2011). Morphological and luminescence properties of lanthanide orthovanadate $LnVO_4$ (Ln= La to Lu) nano-/microcrystals *vía* hydrothermal process. *CrystEngComm*, 13: 474-482.

Yang L., Li G., Zhao M., Yang E., Li L. (2013). Lattice defect quenching effects on luminescence properties of Eu_{3+}-doped YVO_4 nanoparticles. *J Nanopart Res*., 15: 1996.

Zhang Y., He H., Zhu W. Zheng A. (2011). $LuVO_4:Ln^{3+}$ (Ln= Sm, Eu, Dy, Er, and Tm) with high uniform size and morphology: Controlled synthesis, growth mechanism and optical properties. *CrystEngComm*., 13:6471-6480.

Krumpel H. A., van der Kolk E., Cavalli E., Boutinaud P., Bettinelli M., Dorenbos P. (2009). Lanthanide 4f-level location in AVO4:Ln3+ (A= La, Gd, Lu) crystals. *Journal of Physics: Condensed Mater*., 21: 11550(8pp).

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Introducción y desarrollo de las propiedades ópticas de los materiales

Espinoza Tapia Julio César[1-2]*, Hernández Pérez Isaías[1], González Reyes Leonardo[1], May Lozano Marcos[1], Domínguez Soria Víctor Daniel[1], Olvera Neria Óscar[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180 Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: julioespinoza294@gmail.com

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

5/Agosto/2016

Palabras clave

Reflactancia, Transmitancia, Absorbancia

Keywords

Reflectance, Transmittance, Absorbance

RESUMEN

En el presente trabajo se hace énfasis en las diferentes propiedades que un material presenta al interaccionar con la luz, los fenómenos que ocurren cuando la luz entra en contacto con la superficie de un sólido (reflexión, difracción, transmisión, absorbancia, etc.). Además de las implicaciones que estas interacciones representan, es decir las leyes matemáticas que rigen estos fenómenos (interpretación de las propiedades ópticas en términos del modelo de bandas de energía de los distintos materiales); también se mencionan las aplicaciones que estas propiedades ópticas de los materiales tienen en diferentes técnicas espectroscópicas (El Infrarrojo, Ultravioleta-Visible, Fotoluminiscencia, etc.).

ABSTRACT

In this work the emphasis is on the different properties that are presented in a material to interact with light, the phenomena that occur when light comes into contact with the surface of a solid (reflection, diffraction, transmission, absorbance, etc.). In addition to the implications that these interactions represent, i.e. mathematical laws governing these phenomena (interpretation of the optical properties of the model in terms of energy bands of different materials); we also take into account the applications of these optical properties of different materials over different spectroscopic techniques (The Infrared, Ultraviolet-Visible, Photoluminescence, etc.).

Introducción

Hoy en día el desarrollo de nuevos materiales que mejoran nuestra manera de vivir ha sido posible gracias a los conocimientos que se han generado de los mismos, especialmente los diferentes fenómenos que ocurren cuando un material entra en contacto con la luz. El entender el comportamiento que tendrá la luz al entrar en contacto con una superficie de un material es de gran importancia para conocer las propiedades de dicho material, además de las posibles utilidades que puede tener el mismo.

Sabemos que la luz está conformada por diferentes frecuencias, lo que representa distintas energías dentro del espectro de luz, por lo cual el comprender los fenómenos que suceden debido a las diferentes regiones del espectro es de vital importancia para tener un estudio apropiado de las propiedades de los diferentes tipos de materiales.

Por ejemplo, hoy en día el análisis por espectroscopia de UV-Vis en solidos nos es de utilidad para determinar se trata de un material semiconductor, conductor o aislante; o también una prueba de luminiscencia nos proporciona información de las posibles transiciones electrónicas de los mismos, por lo cual identificar aplicaciones potenciales en la fabricación de nuevos dispositivos móviles.

El presente trabajo muestra una breve introducción a las diferentes interacciones que se producen al interaccionar un material con los diferentes tipos de luz y las implicaciones matemáticas que conllevan este tipo de fenómenos.

Desarrollo

Los materiales y la luz

En la naturaleza existen diferentes tipos de materiales, y estos a su vez presentan diferentes propiedades y características, ¿pero que es un material? Un material será todo aquello que ocupa un lugar en el espacio, pero además de esto presenta una serie de características específicas (que lo hacen único en comparación a otros materiales), de igual forma presentara una masa, peso, volumen e inercia que serán percibidos por nuestros sentidos.

Debido a las propiedades únicas que presentan los materiales, cuando hablamos por ejemplo de la madera, sabemos que esta es totalmente diferente a una roca, o esta es distinta a un polímero. Esto es debido a que propiedades que presentan cada uno de los materiales anteriormente mencionados pueden ser semejantes, pero no exactamente iguales (cuando se habla de materiales distintos). Dentro de estas propiedades especiales de los materiales se encuentran la dureza en la superficie, el esfuerzo a la deformación, a la ductilidad, el magnetismo, entre otras (Bravo, 2003).

Como todo material está constituido por átomos, y estos a su vez son la entidad más pequeña que influye directamente en las propiedades que presentan los materiales. La estructura del átomo está establecida según la mecánica cuántica, la cual indica que el átomo está constituido por un núcleo con carga positiva rodeado de una nube difusa de electrones con carga negativa y unido al núcleo por la presencia de fuerzas de atracción coulómbica (de cargas negativas y positivas). El electrón es una partícula a la cual se puede representar su movimiento en el campo de potencial en torno al núcleo, mediante una expresión de densidad de probabilidad (Ψ), que es la posibilidad de encontrar el electrón en cualquier punto del espacio (x, y, z); tal como se muestra en la figura 1 (Mangonon, 2001).

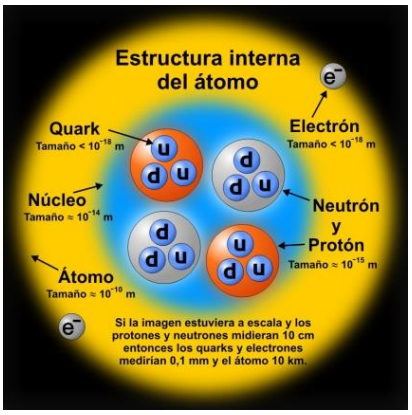


Figura 1. Esquema de la estructura de un átomo. Ciencia de Materiales, Selección y Diseño, Mangonon Pat L.; (2001).

Basados en la probabilidad de encontrar un electrón en un punto dentro del especio que comprende la densidad electrónica, esta se puede dividir en capas las cuales cambian en base a la distancia que presente con respecto al núcleo, hecho que provoca una distinta fuerza de interacción coulómbica entre el electrón y el núcleo. Mientras ambas partículas se encuentren lo más cercanamente posible la fuerza de interacción que presentaran es mayor, esto en comparación a distancias mayores. En la figura e, estas capas son nombradas como K, L, M, N, O, P y Q; cada uno de ellos representa un nivel energético diferente iniciando del mayor energético hasta llegar al nivel con menor energía. Mientras más cercano se encuentre el electrón al núcleo

la interacción coulómbica entre ellos es mayor, por lo que se necesita una gran cantidad energética para lograr el cambio a otro nivel energético (Mangonon, 2001).

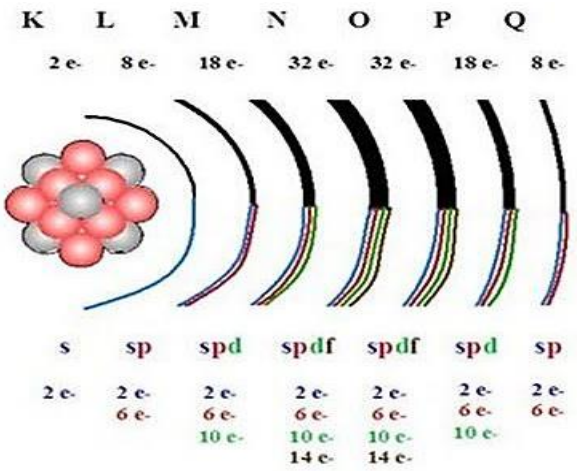


Figura 2. Representación de los niveles energéticos atómicos. Ciencia de Materiales, Selección y Diseño, Mangonon Pat L.; (2001).

Hoy en día se conoce el fenómeno de la dualidad de "onda-partícula", que resuelve una aparente paradoja, demuestra que la luz posee propiedades de partícula y propiedades ondulatorias. De acuerdo con la física clásica existen diferencias entre onda y partícula. Una partícula ocupa un lugar en el espacio y tiene masa mientras que una onda se extiende en el espacio caracterizándose por tener una velocidad definida y masa nula. Actualmente se considera que la dualidad onda-partícula es un "concepto de la mecánica cuántica según el cual no hay diferencias fundamentales entre partículas y ondas: las partículas pueden comportarse como ondas y viceversa" (Stephen Hawking 2001). Es un hecho comprobado experimentalmente en múltiples ocasiones.

A principios del siglo XX el físico francés Louis-Víctor De Broglie introdujo este término, en 1924 dentro de su tesis doctoral propuso la existencia de ondas de materia, es decir que toda materia tenía una onda asociada a ella. Esta idea revolucionaria, fundada en la analogía con que la radiación tenía una partícula asociada, propiedad ya demostrada entonces, no despertó gran interés, pese a lo acertado de sus planteamientos, ya que no tenía evidencias de producirse. Sin embargo, Einstein reconoció su importancia y cinco años después en 1929, De Broglie recibió el Nobel en Física por su trabajo. En el cual se decía que la longitud de onda (λ) de la onda asociada a la materia era:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \qquad (1)$$

En donde *h* es la constante de Planck y *p* es la cantidad de movimiento de la partícula. La mecánica cuántica nos sirve como marco de trabajo unificado para comprender que toda materia puede tener propiedades de onda y propiedades de partícula. El movimiento de las partículas de la naturaleza, sean un protón, un electrón, átomo o cual fuese, se describe mediante una ecuación diferencial, generalmente la Ecuación de Schrödinger. Las soluciones a estas ecuaciones se les conocen como funciones de onda, dado que son inherentemente ondulatorias en su forma. Pueden difractarse e interferirse, llevándonos a los efectos ondulatorios y corpusculares. La figura 3 siguiente muestra un ejemplo del fenómeno de la dualidad "onda-partícula", en el cual se observa un objeto con distintas percepciones (Ebbing, 2010).

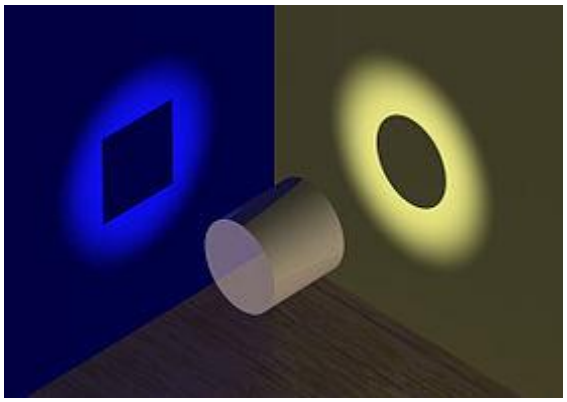


Figura 3. Ilustración de la dualidad onda-partícula. Teoría Atómica, Ebbing, D. Darrell. (2010).

Por lo que la luz es una frecuencia electromagnética, la cual es una energía cuantizada (emitida en ciertas cantidades), y también está compuesta por ciertas entidades corpusculares llamados fotones; esta radiación electromagnética a su vez puede considerarse como una combinación de campos eléctricos y magnéticos alternos que viajan por el espacio con un movimiento de onda. La velocidad que presenta la luz en el vacío no puede ser superada por la de ningún otro movimiento existente en la naturaleza (c = 300000 km/s) y en cualquier otro medio, la velocidad de la luz es inferior. La energía transportada por las ondas es proporcional a su frecuencia, de modo que cuanto mayor es la frecuencia de la onda, mayor es su energía, las ondas del espectro electromagnético de la figura 4, se clasifican según su frecuencia como puede verse en el siguiente esquema (Beiser, 1989; Marini et. al. 2016).

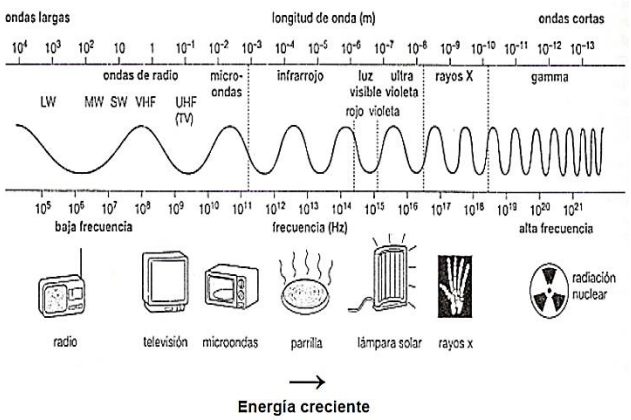


Figura 4. Representacion del espectro electromagnético. Conceptos de Física Moderna, Arthur Beiser, (1989).

Retomando lo anteriormente mencionado sobre la relación que presenta la longitud de onda con respecto a una energía, a través de la mecánica cuántica se puede determinar la cantidad de energía que hay en función de la longitud de onda que se presente. Dicha expresión fue desarrollada en base de los trabajos de De Broglie, expresado en la ecuación siguiente (Raymond, 2008):

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad (2)$$

En dónde:

ΔE = Energía (J)
h = Constante de Planck (6.62 X 10^{-34} J s)
c = Velocidad de la luz (3.00 X 10^{8} m / s)
ν = Frecuencia
λ = Longitud de onda

Propiedades de la luz con los materiales

Para comprender las bondades y alcances que representa el conocer las propiedades que tiene la luz con los materiales, es necesario el indicar los fenómenos que ocurren cuando la luz entra en contacto con la superficie de un material. Si la luz es una expresión de energía la cual se puede determinar, entonces hay que observar los parámetros que involucran su obtención, la radiación electromagnética tiene diversos fenómenos los cuales deben de ser considerados al momento de obtener esta energía, por lo que se requieren modelos matemáticos que tengan incluidos dichos términos. La onda electromagnética captura los efectos interfaces (superficie del material y la luz) y predice los fenómenos de transporte ocurridos en los medios; y el fotón captura los efectos interacción atómica y predice propiedades físicas.

Dentro de los fenómenos ocurridos se encuentran la transferencia de momento y el transporte de materia; que representan fenómenos de corto alcance.

$$\lambda_{\text{molecular}} \sim 10^{-10} \text{ m a } 10^{-8} \text{ m.}$$

10 colisiones: propiedad molecular = su entorno.

$$\text{Escala} << 1\ \mu\text{m}: \lambda_{\text{molecular}} < \text{“dV”} < \text{L.}$$

Por lo que se requiere de modelos matemáticos que contemplen uso de ecuaciones diferenciales parciales, las cuales incluyan el efecto de todos los fenómenos involucrados (Born y Wolf, 2002).

La luz se propaga en línea recta, debido a que esta línea recta representa la dirección y el sentido de la propagación, al cual se denomina rayo de luz (el rayo es una representación, una línea sin grosor, no debe confundirse con un haz, que sí tiene grosor). En la figura 5, se demuestra la propagación rectilínea de la luz es la formación de sombras, porque una sombra es una silueta oscura con la forma del objeto. Dentro de las interacciones que presenta cuando un material y un haz de luz, se encuentran las de tipo superficial que involucran los fenómenos de reflexión, refracción, transmisión y absorción; se consideran como condiciones a la frontera en los modelos matemáticos de la determinación de energía. Y también las interacciones de tipo volumétrico, que incluyen a los fenómenos de emisión, dispersión y *scattering*; que son contemplados como condiciones de una ecuación parcial integrodiferencial (Born y Wolf, 2002; Robledo, 2001).

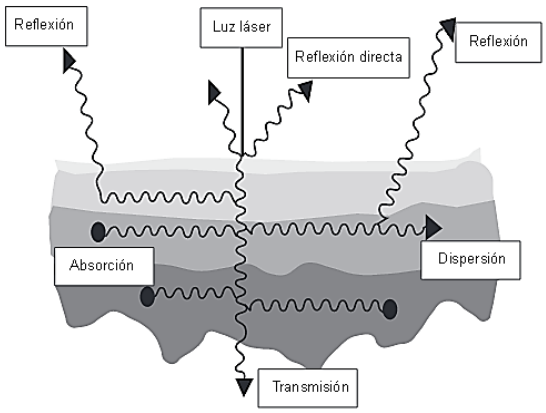


Figura 5. Distintas interacciones entre la luz y un material. Principios generales de la luz láser en la cirugía cutánea y su interacción tisular, Robledo H., (2001).

La reflexión de la luz se representa por medio de dos rayos, el que llega a una superficie, rayo incidente, y el que sale "rebotado" después de reflejarse, rayo reflejado. Si se traza una recta perpendicular a la

superficie (que se denomina normal), el rayo incidente forma un ángulo con dicha recta, que se llama ángulo de incidencia. La reflexión de la luz es el cambio de dirección que experimenta un rayo luminoso al chocar contra la superficie de los cuerpos; la luz reflejada sigue propagándose por el mismo medio que el incidente. La figura 6 representa, la reflexión de la luz que cumple dos leyes:

• El rayo incidente, el reflejado y la normal están en un mismo plano perpendicular a la superficie.

• El ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión.

$$sen\ \theta_i = sen\ \theta_r \qquad (3)$$

Y basado en este tipo de interacción se puede clasificar este fenómeno, por lo que existen dos tipos de reflexión de la luz, que son la reflexión especular y reflexión difusa.

• Reflexión especular: La superficie donde se refleja la luz es perfectamente lisa (espejos, agua en calma) y todos los rayos reflejados salen en la misma dirección.

• Reflexión difusa: La superficie presenta rugosidades. Los rayos salen reflejados en todas las direcciones. Podemos percibir los objetos y sus formas gracias a la reflexión difusa de la luz en su superficie (Skoog et. al. 2008; Requena, 2004).

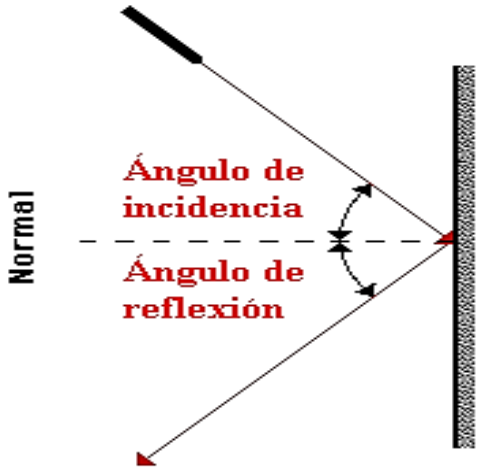


Figura 6. Esquema de una reflexión en un material. Principios de análisis instrumental, Skoog D. A., (2008).

La refracción de la luz es el cambio de dirección que experimentan los rayos luminosos al pasar de un medio a otro en el que se propagan con distinta velocidad. La figura 7 exhibe un ejemplo, al pasar del aire al agua, la luz se desvía, es decir se refracta. Las leyes fundamentales de la refracción son:

• El rayo refractado, el rayo incidente y la normal se encuentran en un mismo plano.

• El rayo refractado se acerca a la normal cuando pasa de un medio en el que se propaga a mayor velocidad a otro en el que se propaga a menor velocidad. Por el contrario, se aleja de la normal al pasar a un medio en el que se propaga a mayor velocidad.

La relación entre la velocidad de la luz en el vacío y en un medio en el que pueda propagarse se denomina índice de refracción (n) de ese medio (material), el cual se puede determinar por la ecuación siguiente (Skoog et. al. 2008; Requena, 2004).

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\text{sen}\ \theta_2}{\text{sen}\ \theta_1} \qquad (4)$$

$$n = \frac{c}{v} \qquad (5)$$

En dónde:

n = Índice de refracción
c = Velocidad de la luz en el vacío (3.00×10^8 m / s)
v = Velocidad de la luz en el medio

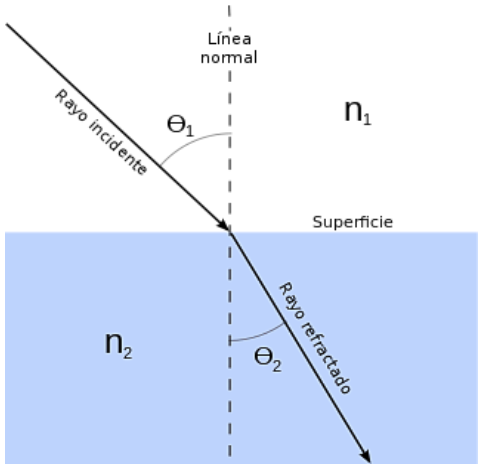


Figura 7. Esquema de una refracción en un material. . Principios de análisis instrumental, Skoog D. A., (2008).

Como se mencionó la luz está compuesta por partículas llamadas fotones, las cuales entran en contacto con una superficie, y pueden suceder otros fenómenos distintos a los anteriormente mencionados. Y esto dependerá del

enfoque con el cual se estén observando; es decir cuando se tiene una muestra de algún material a la cual se le hace incidir una cierta cantidad de luz (Intensidad Inicial o I_o), que después interacciona provocando que la luz salga del extremo opuesto de la muestra (Intensidad Final o I); y a esto se le puede observar de distintas maneras.

La transmisión es el fenómeno en el cual se observa que la I_o y la I son iguales; lo que quiere decir es que la cantidad de luz que entra en contacto con la muestra es la misma que sale, y por tal motivo no se experimenta ningún fenómeno de transferencia de la luz hacia la muestra y viceversa.

En el caso de la transmitancia, es ocasionado cuando la Io es mayor a la I, y el efecto que muestra es representación de la cantidad de energía (luz) que se tiene de paso por la muestra, interacciono y salió nuevamente, y existió una pérdida de energía en el interior del material, esto se ve reflejado por la siguiente ecuación:

$$T = \frac{I}{I_o} \qquad (6)$$

La absorbancia es otra forma de observar la interacción entre la luz y el material, para este caso se requiere Io sea mayor a la I, que solo que en esta ocasión se mantendrá la atención en la cantidad de luz o energía que se quedara dentro de la muestra, es decir la cantidad de energía que absorbida por el material. Se considera el fenómeno opuesto de la transmitancia, y se gobierna mediante la siguiente expresión:

$$A = \log\frac{I_o}{I} \qquad (7)$$

Cuando sucede la interacción de la luz con un material, no solo que tendrá un fenómeno a la vez, o una sucesión de fenómenos durante la interacción, sino que durante este el desarrollo de este fenómeno se tendrá la suma de todos los efectos anteriormente mencionados (en diferentes proporciones dependiendo de la muestra), y a la suma de todos estos efectos se le conoce como scattering, la imagen siguiente muestra una interacción de forma scattering debido a que se presenta la suma de diferentes en una muestra (Skoog et. al. 2008; Requena, 2004).

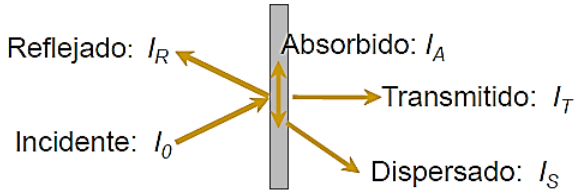


Figura 8. Distintas interacciones de la luz con un material. Espectroscopía, Requena R. A., lberto, Z. R. J., (2004).

Con la tecnología que se tiene hoy en día, es posible el observar los diferentes efectos anteriormente mencionados, gracias a la implementación de distintos detectores; y cada fenómeno entrega información que puede ser utilizada de diferentes maneras, a continuación, se indicara algunos usos de esta información.

Resultados y discusión

Uso de las propiedades ópticas

Dentro de las clasificaciones de los materiales, en base a las propiedades ópticas estos pueden ser:

• Transparentes: Transmiten la mayor parte de la luz y tienen poca absorción y reflexión.

• Traslúcidos: La luz se transmite difusamente, la luz es dispersada en el interior.

• Opacos: Son los materiales que no permiten la transmisión de la luz.

En la figura 9 se muestran las diferencias anteriores (Smart, 1995).

Figura 9. Distintos efectos de la luz en un material. Química del estado sólido, Smart L. (1995).

Por otra parte, para que las interacciones entre un material y la luz se lleven a cabo, se requiere que la radiación electromagnética que constituye a la luz interaccione con los átomos; es decir se necesita de

contar con interacciones de polarización eléctrica y transiciones energéticas de los electrones. La polarización eléctrica es un efecto causado por una nube electrónica en cada átomo que genera la formación de un campo eléctrico con un polo de carga positiva (+) y otro con carga negativa (-), teniendo como consecuencia la absorción de energía proveniente de las ondas de luz que pasan a través del medio, lo que causa una disminución en la velocidad original de la onda electromagnética. La transición electrónica se produce cuando a un material se le proporciona una cierta cantidad de energía (una longitud de onda específica), lo suficiente como para causar que el electrón que se encuentra más lejano al núcleo en un átomo, sobrepase una barrera energética que lo envié a una capa superior; a este suceso se le conoce como excitación del electrón, pero este no puede permanecer excitado por lo cual libera energía (en forma de luz a diferente longitud de onda) y regresa a un estado anterior, es decir regresa a una capa inferior (Landau, 1976).

Los materiales dependen básicamente de su estructura y composición, absorben y reflejan la luz en diferentes partes del espectro visible dando lugar a los diferentes colores observados en la naturaleza. Este hecho se extiende más allá de la región visible (que es lo perceptible por el ojo humano), incluye a todo el espectro electromagnético (Smart, 1995).

Propiedades ópticas de los metales

Los metales, por ejemplo, son materiales opacos porque la radiación incidente sobre ellos tiene frecuencias dentro del intervalo visible, que excita a los electrones hacia estados de energía desocupados arriba del nivel de Fermi. Por lo tanto, la radiación incidente es absorbida por el metal, la absorción total se lleva a cabo dentro de la capa más externa (aprox. < 0.1 micra), y en el caso de películas metálicas menores a 0.1 micras se puede transmitir la luz visible. Los metales absorben todas las frecuencias de la luz visible debido a que presentan un continuo orden de estados desocupados que permiten las transiciones entre las capas, la mayor parte de la radiación absorbida se reemite desde la superficie en forma de luz visible de la misma longitud de onda y la luz es reflejada.

Es necesario el recordar de la propagación de ondas electromagnéticas en los sólidos entendiendo este fenómeno como la interacción entre el campo eléctrico de la radiación electromagnética, asumimos que la interacción magnética es básicamente despreciable, hipótesis plausible salvo en los materiales ferromagnéticos, y las cargas existentes en el material a través de la fuerza de Lorentz. Las diferencias entre propagación de ondas electromagnéticas en el vacío y en un sólido son expresadas por la función dieléctrica, ϵ (dependiente de la frecuencia ω, y del vector de onda k, de la radiación incidente) (Smart, 1995; Landau, 1976).

La ecuación diferencial de ondas asociada a la propagación del campo eléctrico de una onda electromagnética en un medio isótropo no magnético viene dada por la expresión siguiente:

$$\nabla^2 \mathrm{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathrm{E} \qquad (8)$$

Buscando soluciones del tipo onda plana armónica, se llega a la relación de dispersión que liga la frecuencia y la longitud de onda de la radiación en el sólido.

$$\epsilon(\omega, k)\omega^2 = c^2 K^2 \qquad (9)$$

Es conveniente explicitar algunas de las consecuencias de esta relación de dispersión.

ϵ real y > 0 implica que K es real y tenemos una onda electromagnética transversal que se propaga con velocidad de fase c / ϵ½.

ϵ real y < 0 implica que K es imaginario y la onda se amortigua según *exp* (-|K| x) con longitud característica 1 / |K|.

ϵ es compleja implica que K es complejo y la onda se transmite, pero amortiguada debido a parte imaginaria de K.

ϵ = 0 veremos que da lugar a ondas longitudinales.

Por tanto, el conocimiento de la constante dieléctrica del material en función de la frecuencia nos permitirá analizar las propiedades ópticas del mismo a la frecuencia de interés. Es necesario el recordar que la energía absorbida por el sólido puede ser remitida sin cambios en su longitud de onda, remitida con diferente longitud de onda o perdida como calor en el interior del sólido.

Las propiedades ópticas de los metales siguen el modelo de Drude, que es la teoría más simple de la respuesta de un metal a la radiación electromagnética y que está basado en un modelo de electrones libres (requiero de la constante dieléctrica) (Karapetiants y Drakin, 1974).

La ecuación del movimiento de un electrón liblre en un campo eléctreico en una dimensión y teniendo en cuenta las colisiones con impurezas, imperfecciones de red o fonones es igual a:

$$m\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = -\frac{m}{\tau}\frac{\partial x}{\partial t} - eE \qquad (10)$$

En donde τ es el tiempo medio entre choque y por tanto el recorrido libre medio entre choques viene dado por $l = V_F \tau$. Recordando el carácter complejo de la constante dieléctrica, y el hecho de su igualdad con el cuadrado del índice de refracción a frecuencias ópticas, se puede llegar a la expresión:

$$n^2 - K^2 = \epsilon_r \qquad (11)$$

$$2nK = \epsilon_i \qquad (12)$$

Por lo que la imagen de la figura 10, muestra el efecto de la interacción entre el metal y la luz que percibe.

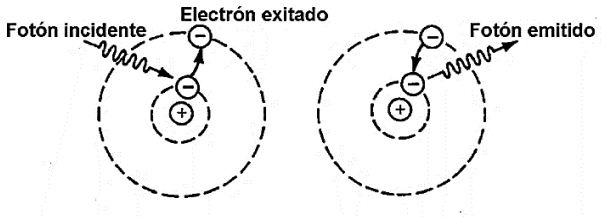


Figura 10. Absorción y emisión de un fotón en un metal. Estructura de la Sustancia, Karapetiants M., Drakin S., (1974).

Es importante señalar que en la naturaleza existen materiales diferentes a los metales los cuales presentan propiedades diferentes (Kitell y Knight, 1992).

Propiedades ópticas de los cristales iónicos

En los cristales iónicos, el campo eléctrico de la radiación óptica provocará un movimiento de cargas dando lugar a una interacción de fonones ópticos transversales y las ondas electromagnéticas transversales, acoplamiento fonón-fotón, provocando una resonancia que modifica por completo la transmisión de ondas (es decir, la relación de dispersión). Cuando la red absorbe la radiación óptica, y por conservación de la cantidad de movimiento, se debe cumplir que el vector de onda $\mathbf{K}$ (fotón) = $\mathbf{K}$ (fonón). Los vectores de onda del fotón a la frecuencia correspondiente del espectro óptico $\approx 10^{13}$ Hz, son del orden de 10^3 cm^{-1}, mientras que los vectores de onda de los fonones pueden alcanzar los 10^8 cm^{-1}. Los fonones excitados por la radiación electromagnética tienen vectores de onda muy pequeños (10^3 cm^{-1}), en relación con el límite de zona π/a. La expresión del acoplamiento entre un fotón y un fonón, a partir de expresiones de ondas electromagnéticas y de la relación de dispersión se tiene:

$$c^2 K^2 E = \omega^2 \left[E + \frac{P}{\epsilon_o}\right] \qquad (13)$$

$$\epsilon = 1 + \frac{P}{\epsilon_o} \qquad (14)$$

Para los vectores de onda pequeños y según el análisis de las vibraciones en redes bidimensionales, la frecuncia del fonón óptico transversal ωT, es independiente de K. Se busca la polarización P originada por el desplazamiento de los iones positivos con respecto a los negativos debido al campo eléctrico local de la onda electromagnética.

Interpretación de las propiedades ópticas en términos del modelo de bandas de energía

El conocimiento completo de la función dieléctrica del material sobre todo del espectro óptico, no es habitual lo cual dificulta el análisis cuantitativo de las propiedades ópticas. Utilizando la naturaleza corpuscular de la radiación electromagnética, fotones de energía $h\nu$, y con el modelo de bandas de energía, se tiene una alternativa para el análisis de estas propiedades. La existencia o de transiciones electrónicas motivadas por la absorción de fotones determinará la transmisión - reflexión de la radiación incidente (Kitell y Knight, 1992; Landau, 1976).

La figura 11 siguiente muestra un esquema simplificado de la estructura de bandas de energía para para distintos materiales, en donde la alta reflectividad de los metales es el resultado de su banda de conducción parcialmente llena que permite la absorción y posterior reemisión de fotones en un amplio rango de energías, formando un continuo desde el infrarrojo hasta el visible. En la región del visible - ultravioleta, la reflectividad presenta una marcada disminución debida a la imposibilidad de excitar electrones por encima del borde de la banda de conducción. Este hecho ocurre cuando el fotón incidente presenta una energía superior a la diferencia entre el nivel de fermi y el borde de la banda de conducción (Kittel y Knight, 1992). En semiconductores la absorción y la reflexión son bajas en el infrarrojo, por la imposibilidad de la absorción de fotones con esta energía, para aumentar drásticamente en el momento que la energía del fotón supera el ancho de banda prohibida presentando entonces una alta absorción y reflexión en el ultravioleta. En el modelo de las transiciones electrónicas posibles pueden ser clasificadas de la siguiente manera.

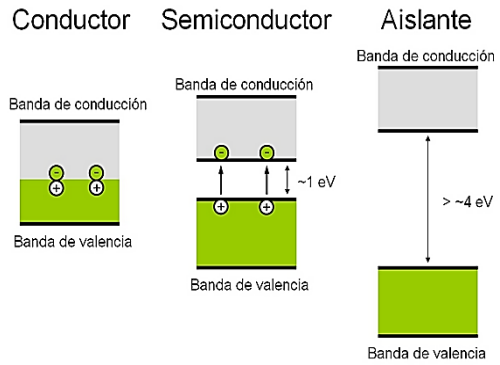


Figura 11. Diagrama de bandas de energía de los materiales conductores, semiconductores y aislantes. Kittel, (1992).

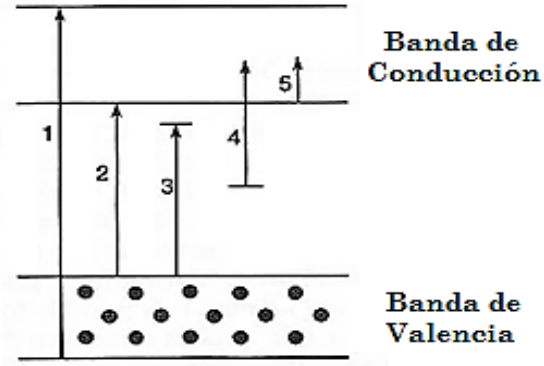


Figura 12. Clasificación de los principales tipos de transiciones electrónicas. Física, Kittel, Nnight, (1992).

Transiciones interbanda

1. Las transiciones energéticas más altas son aquellas que ocurren entre el borde inferior de la banda de valencia y el borde superior de la banda de conducción.

2. Las transiciones energéticas más bajas serán entre el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción; el borde de absorción ocurre cuando $h\nu = E_g$ presentando coeficiente de absorción altos $\eta = 10^7 - 10^8\ m^{-1}$. Este coeficiente decrece varios órdenes de magnitud cuando la energía de la radiación incidente baja de E_g.

3. Generación de excitones producidos por los pares electrón-hueco enlazados.

4. Excitación de electrones desde niveles permitidos dentro de la banda prohibida de energía y por tanto con una energía menor que E_g. Estos niveles permitidos pueden ser inducidos por impurezas, defectos y los denominados centros de color.

Transiciones intrabanda

En metales la absorción de fotones por electrones ocurre sobre un continuo de energía provocando transiciones dentro de la misma banda.

Con lo mencionado anteriormente se puede explicar, en un primer término, el color de ciertos materiales; sin embargo, necesario tener presente la diferencia existente entre color por reflexión y color por transmisión. Así, por ejemplo, un material con un ancho de banda prohibido en torno al amarillo de 2 eV, cuando es iluminado con luz blanca presentará un color naranja-rojo por transmisión y un color azul-verde por reflexión al ser ésta la radiación absorbida y posteriormente reflejada. En la figura 12 se muestra un diagrama de los principales tipos de transiciones intrabanda.

Los cristales no conductores son generalmente transparentes a temperatura ambiente si no poseen transiciones electrónicas o vibratorias importantes en el espectro visible (740 - 360 nm o 1.7 – 3.5 eV). El origen del color en algunos sólidos corrientes puede ser explicado por alguno de los siguientes fenómenos:

• El diamante perfecto y puro es incoloro, su ancho de banda prohibida es de 5.4 eV y no hay transiciones entre la banda de valencia y de conducción en la región visible. Los diamantes pueden colorearse por irradiación que provoca la creación de defectos puntuales y de los denominados centros de color.

• El sulfuro de cadmio (CdS) es de color amarillo-anaranjado por transmisión, su banda prohibida es de 2.42 eV y el cristal absorbe la región azul del espectro visible.

• El silicio (Si) tiene aspecto metálico, su banda prohibida es de 1.14 eV que está por debajo del espectro visible y toda la radiación del espectro visible provoca transiciones de electrones de la banda de valencia a la de conducción. Una lámina fina (< 100 mm) de Si transmite ligeramente el rojo, esto es debido a que para frecuencias cercanas a la banda prohibida (infrarrojo-rojo) interviene un fonón además de un fotón en el proceso de absorción y este proceso es menos probable. El umbral de absorción directa es 2.5 eV que está en el centro del espectro visible.

• El rubí (color rojo oscuro) y el zafiro (color azul), son cristales impuros de Al_2O_3 que es incoloro en estado de pureza. El rubí presenta color debido a iones de Cr^{3+} (0.5 %) sustituyendo a iones Al^{3+} los cuales introducen niveles permitidos en la banda prohibida. En el caso del zafiro se tiene color azul debido a la presencia de los iones de Ti^{3+}.

• Muchos compuestos de elementos de transición están coloreados aun sin tener banda prohibida en la región visible. La razón principal es que muchos iones de elementos de transición poseen estados electrónicos excitados con energía en la región visible formándose los denominados excitones.

• Algunos cristales pueden colorearse por irradiación (luz ultravioleta, rayos X o rayos γ), esto es debido a la creación de defectos puntuales y a que electrones o huecos son atrapados por estos defectos de la red presentando a menudo líneas de absorción en la región visible.

Excitones

Los espectros de reflexión y absorción de ciertos materiales a bajas temperaturas muestran a menudo estructuras debidas a absorción de fotones de energía por debajo de la banda prohibida y cercana al borde de absorción donde el cristal debería ser transparente, estas estructuras se deben a la formación de excitones mediante la absorción de fotones. Tomando en cuenta que la absorción de un fotón de energía superior a la banda prohibida, genera la creación de un par electrón-hueco. Y por causa de la atracción de Coulomb entre el hueco y el electrón, pueden alcanzarse estados estables en los que ambas partículas están ligadas con la consiguiente reducción de energía y por tanto la energía del fotón necesaria para crear el par ligado < E_g (Kitell y Knight, 1992).

Definiendo al excitón como un par electrón-hueco ligado por la atracción electrostática tal y como se esquematiza en la figura 13. Los excitones pueden desplazarse a través del cristal transportado energía de excitación, pero no carga al ser neutros.

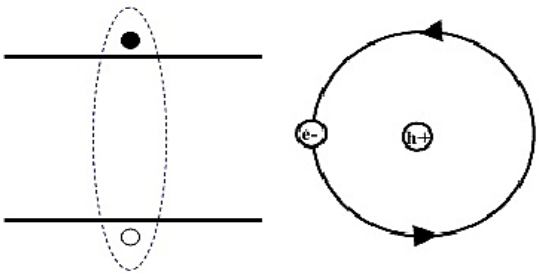


Figura 13. Excitón formado por el par hueco-electrón atraídos electrostáticamente. Física, Kittel, Nnight, (1992).

Las características fundamentales de los excitones son las siguientes:

• Un excitón se forma cuando un electrón que ha sido excitado insuficientemente no puede escapar de la influencia del hueco positivo, dando lugar a un estado estable en el que el electrón está ligado al hueco por atracción de Coulomb.

• Un excitón es eléctricamente neutro y no contribuye a la conductividad eléctrica.

• Un excitón se mueve por el cristal transportando energía de excitación, pero no carga.

• Se puede asociar a un excitón una onda de propagación (longitud de onda y dirección de propagación), existen dos tipos de excitones, los ligados débilmente (Mott-Wannier), y excitones fuertemente ligados (Frenkel).

Centros de color

Los cristales puros de haluros alcalinos son transparentes en la región visible. No obstante, existen varios métodos para colorear estos materiales:

• Introducción de impurezas químicas.

• Introducción de un exceso del ion metálico (calentando el cristal en vapor del metal alcalino y enfriándolo rápidamente).

• Bombardear el material con rayos X, rayos γ, neutrones y electrones.

• Electrólisis, por la formación de iones gracias a la interacción del compuesto con la electricidad.

Un centro de color es un defecto de la red que absorbe luz visible (una vacante normal no colorea los cristales, aunque modifica su absorción en el ultravioleta). El centro de color más sencillo es el centro F que consistente en un electrón ligado a una vacante de ion negativo tal y como se muestra en la figura 14 siguiente.

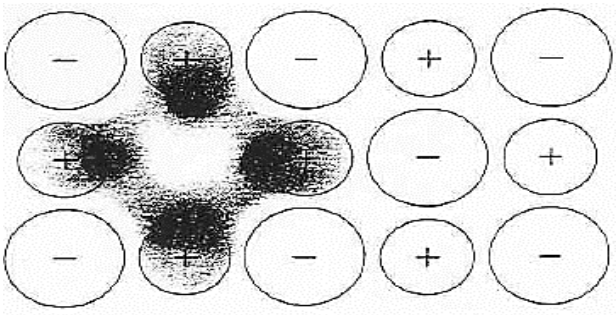


Figura 14. El centro de color F es una vacante de ion negativo con un electrón en exceso ligado a la vacancia. Mecánica Cuántica, Landau L. E., (1976).

El origen del centro F sigue el esquema que se describe a continuación:

• Se crean vacantes de iones negativos por irradiación con rayos X, o calentamiento en vapor alcalino (al añadir átomos alcalinos en exceso se crea un nº correspondiente de vacantes de ion negativo).

• Para mantener la neutralidad de carga, el electrón de valencia del átomo alcalino es atraído por la vacante de ion negativo y queda ligado a ella.

• La órbita del electrón ligado alrededor de la vacante está cuantizada, el electrón posee niveles discretos de energía permitidos a frecuencias ópticas.

Luminiscencia

La luminiscencia es el término utilizado para describir la emisión de radiación electromagnética después de una previa absorción de energía. Esta energía absorbida provoca la excitación de electrones a estados energéticos más altos que, después de un intervalo de tiempo, retornan a su estado de mínima energía, emisión espontanea, disipando la energía extra ya sea en forma de fonones, aumento de temperatura del material, o en forma de una transición radiativa con un fotón de energía $h\nu = E_{excitado} - E_{base}$, luminiscencia. La excitación electrónica puede realizarse por varios métodos destacando la radiación electromagnética (fotoluminiscencia), aunque se puede realizar por el método de bombardeo electrónico (conocido como catodoluminiscencia), o también mediante un método de transferencia de calor (termoluminiscencia), o por un golpeo mecánico (triboluminiscencia) (KItell y Knight, 1992). Dependiendo del tiempo que media entre la absorción de energía y la emisión de luz se denomina fluorescencia cuando la emisión es prácticamente simultánea a la absorción (10^{-6} s), dado que la transición electrónica no implica cambio de spin, o fosforescencia cuando la transición es más lenta (10^{-4} – 10^{3} s) debido al cambio de spin electrónico a través de estados energéticos intermedios tal y como se esquematiza en la Figura 15 siguiente.

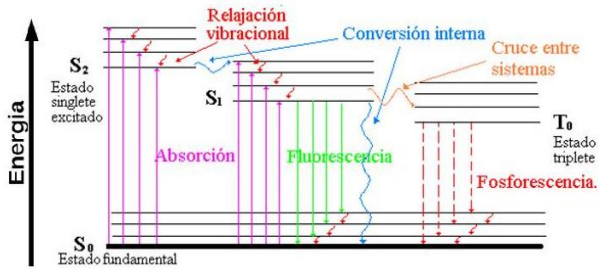


Figura 15. Fenomeno de fosforescencia y fluorescencia en un material. Priciples of Optics, Born, (1989).

En ambos casos el tiempo de vida t se define como el tiempo requerido para que la población de los estados excitados decaiga 1/e de su valor original una vez eliminada la fuente excitadora siendo por tanto la ley de decaimiento de la intensidad emitida $I = I_0\ e^{-t/t}$. En cualquier caso, el espectro luminiscente tendrá una longitud de onda mayor que la radiación excitante.

La denominación clásica de los materiales inorgánicos luminiscentes ha sido la de los fósforos, mostrados en la tabla 1 ejemplos de algunos de ellos. Consisten básicamente en una matriz inactiva, generalmente un óxido aislante o un semiconductor de banda ancha, dopada con un pequeño porcentaje de átomos luminiscentes, generalmente iones de metales de transición como Ag^{+}, Cr^{2+} o Nd^{3+} y denominados activadores. La misión de estas impurezas en introducir estados permitidos dentro de la banda prohibida de energía que posibilite la transición radiativa y por tanto la luminiscencia en el visible.

Tabla 1. Materiales luminiscentes típicos (fósforos). Priciples of Optics, Born, (1989).

Matriz	Formula	Activador	Color emisión
Silicato de Zinc	Zn_2SiO_4	Mn	Verde
Tungstanato de Calcio	$CaWO_4$	Ninguno	Azul
Sulfuro de Zinc	ZnS	Ag, Mn	Azul, Amarillo
Oxido de Ytrio	Y_2O_3	Eu	Rojo

Un ejemplo clásico de aplicación de estos materiales es el tubo fluorescente, el cual, de un tubo, pasa la descarga eléctrica en un vapor de mercurio y produce radiación ultravioleta muy eficientemente en dos longitudes de onda 185 nm y 254 nm. Mediante catodoluminiscencia trabajan las pantallas de televisión de color siendo los tres fósforos normalmente usados el ZnS dopado con Cu^{+} (verde), ZnS dopado con Ag^{+} (azul) y YVO_4 dopado con Eu^{3+} (rojo).

Conclusiones

Como se puede observar las propiedades ópticas que presentan los materiales son de gran interés científico y tecnológico, debido a que son los fundamentos de muchas de las aportaciones de hoy en día, y en el caso de no haber sido comprendidas en su momento no tendrían muchos de los avances tecnológicos con lo que contamos.

Para contribuir en el desarrollo tecnológico en base al desarrollo de nuevos materiales para diferentes aplicaciones, el conocer las propiedades que estos

tienen es importante el utilizar herramientas de análisis, las espectroscopias basadas en diferentes regiones del espectro electromagnético, son de utilidad porque nos proporcionan información sobre las diferentes propiedades que tienen los materiales analizados, y en base a esto se les puede asignar una aplicación de utilidad.

Referencias

Beiser Arthur, (1989). "*Conceptos de Física Moderna*", 2da edición, Ed. McGraw-Hill.

Born Marx, Emil Wolf. (2002). "*Priciples of Optics*", 7 ed, Cambrige University.

Bravo Trejo J. M. (2003). "*Principios de Química I*", Grupo Ed. Éxodo.

Ebbing, D. Darrell. (2010). "*Química general*". 9ª edición. México Cengage Learning.

Karapetiants M. J., Drakin S. I. (1974). "*Estructura de la Sustancia*", Editorial Mir, 1ra Ed., URSS.

Kittel Charles and Knight Walter D. (1992). "*Mecánica*", Editorial Reverte, 2da edición, España.

Landau L., Lifshitz E. (1976). "*Mecánica Cuántica*", Editorial Mir Moscú, 1ra Ed., URSS.

Mangonon Pat L. (2001). *"Ciencia de Materiales, Selección y Diseño*", Pearson Educación.

Marini Silvana, Blesio German, Godino María Eugenia, (2016). "*Modelo atómico de absorción y emisión de fotones*" Recursos pedagógicos del Instituto Politécnico de la Universidad de Nacional de Rosario Argentina.

Raymond Chang. (2008). "*Fisicoquímica para las ciencias químicas y biológicas*", Mc Graw Hill, 3ª Ed. México.

Requena R. Alberto, Zúñiga R. José. (2004). "*Espectroscopía*", Pearson Prentice Hall, 1ra Ed., España.

Robledo H. (2001). "*Principios generales de la luz láser en la cirugía cutánea y su interacción tisular*", Cirugía Española Vol. 69, No. 5.

Skoog Douglas A., Holler James F., Crouch Stanley R. (2008). "*Principios de análisis instrumental*", Cengage Learnig, España.

Smart Lesley. (1995). "*Química del estado sólido*", Ed. Addison Wesley Iberoamericana, 1ra ed., Estados Unidos.

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/b/b9/Estructura_interna_atomo_es.jpg

http://aprendequimica.blogspot.mx/2011/10/niveles-energeticos-atomicos.html.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química Orgánica

Universidad Autónoma Metropolitana
QM231

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Bromación regioselectiva de 6-(2´-cloro-6´-fluorofenil)-5,6-dihidrobenzoimidazo[1,2-c]-quinazolina. Asignación y correlación estructural de dos compuestos bromados obtenidos

González Nava Víctor Julián, Cervantes Cuevas Humberto*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: hcc@correo.azc.uammx

Recibido:

19/Mayo/5016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave:

Dihidrobenzoimidazoquinazolinas, bromación, regioselectiva

Keywords:

Dihydrobenzoimidazoquinazolines, regioselective, bromination

RESUMEN

El presente trabajo describe la síntesis de una dihidrobenzoimidazoquinazo- lina fluorada: 6-(2´-cloro-6´-fluorofenil)-5,6-dihidrobenzoimidazo[1,2-c]- quinazolina (**ClFDHBIQz 3**). La bromación regioselectiva de **3** dá lugar al compuesto monobromado 2-Bromo-6-(2´-cloro-6´-fluorofenil)5,6-dihidro- benzoimidazo[1,2-c]quinazolina (**BrClFDHBIQz 4**) y al dibromado 2,4-dibro mo-6-(2´-cloro-6´-fluorofenil)5,6-dihidrobenzoimidazo[1,2-c]quinazolina (**di BrClFDHBIQz 5**). Se describe la síntesis, asignación y correlación estruc- tural de **3** y de los dos compuestos bromados: **4** y **5**. En el proceso de síntesis del compuesto **3** mencionado, se utiliza un reactor de microondas (MO) monomodal utilizando como disolvente dimetilforma- mida (DMF). La bromación regioselectiva de **3** se realiza de forma conven- cional en una mezcla DMF/H_2O a temperatura ambiente. La caracterización, elucidación y asignación estructural de los compuestos **3**, **4** y **5** se lleva a cabo mediante sus puntos de fusión, espectroscopía IR y experimentos de RMN 1D (1H y 13C) y 2D (HSQC y HMBC) utilizando como disolvente DMSO-d6.

ABSTRACT

This paper describes the synthesis of a fluorinated dihidrobenzoimidazoquinazoline: 6-(2'-chloro-6'-fluorophenyl)5,6-dihydrobenzoimidazo [1,2-c]- quinazoline (**ClFDHBIQz 3**). Regioselective bromination of compound **3** results in the monobromo compound 2-Bromo-6-(2'-chloro-6'-fluorophenyl) -5,6-dihydrobenzoimidazo[1,2-c]quinazoline (**BrClFDHBIQz 4**) and the dibromated one 2, 4-dibromo-6-(2'-chloro-6'-fluorophenyl)5,6-dihydroben- zoimidazo[1,2-c]quinazoline (**diBrClFDHBIQz 5**). Synthesis, assignation and structural correlation of **3** and the two brominated compounds **4** and **5** are described. In the synthesis of compound **3** above, microwave reactor (MO) and dime- thylformamide (DMF) as solvent were used. Regioselective bromination of **3** is carried out conventionally in a DMF/H_2O mixture at room temperature. Characterization and structural elucidation of compounds **3**, **4** and **5** is carried out by their melting points, IR and NMR experiments 1D (1H and 13C) and 2D (HSQC and HMBC) using as solvent DMSO-d6.

Introducción

La familia de compuestos heterocíclicos dihidrobenzo-imidazoquinazolinas (**DHBIQz**), bencimidazoles y las quinazolinas comparten propiedades biológicas comunes tales como antibacterianos (Raginee et al., 2013) y antifúngicos (Asif, 2014). Los bencimidazoles y **DHBIQz** tienen en común aplicaciones en el campo de la electroquímica como inhibidores de la corrosión de aceros (Gurudatt y Mohana, 2014) la protección de cobre y zinc (Kuznetsov y Podgornova, 2006) entre otros. Las **DHBIQz** son tetraciclos (anillos A, B, C y D) las cuales al oxidarse en las posiciones N_5 y C_6 del anillo C, dan lugar a las benzoimidazoquinazolinas (**BIQz**), algunas de ellas bromadas en las posiciones 2,4 del anillo D presentan propiedades como broncodilatadores (Rao y Bahekar 1999). Otras **DHBIQz** tienen aplicación como sondas en la detección de Hg^{2+} (Pandey et al., 2012) y otros tóxicos como Cu^{2+} and CN^- (Tang et al., 2013). En nuestro grupo de trabajo hemos sintetizado una serie de distintas **DHBIQz** en las cuales mediante reacciones de bromación regioselectiva es posible bromar la posición 2 del anillo D así como las posiciones 2,4 del mismo anillo D. La **DHBIQz** 2-bromo-6-(2´,6´-diclorofenil)5,6-dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2c] quinazolina que hemos sintetizado, en particular ha resultado un excelente inhibidor de la corrosión en acero API 5L X52 en medio ácido (Aldana et al., 2016). Entre las reacciones de bromación de compuestos aromáticos reportadas y conocidas se mencionan, entre otras el uso de NBS en H_2SO_4 y CF_3COOH (Duan et al., 1999), también HBr con diversos oxidantes como *tert*-BuOOH, H_2O_2, y DMSO (Barhate et al.,1998) y el uso de Oxono con bromuros metálicos (Schmidt et al., 2012). En el presente trabajo se describe la síntesis de **ClFDHBIQz 3** y sus derivados bromados: **BrClFDHBIQz 4** y **diBrClFDHBIQz 5**.

Metodología

Se utilizó reactor de microondas CEM Discovery (MO), 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 y larga, los puntos de fusión (pf) 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 DMSO-d_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

Obtención de ClFDHBIQz 3, (ver Figura 1): Se hace una mezcla homogénea del aldehído 2 con el bencimidazol 1 en cantidades equivalentes, se pasa la mezcla al reactor de MO, se agrega DMF (2.0 ml/ mmol) se programa a 20 wats y 60 °C. La reacción se monitorea por cromatografía en placa delgada (cpd) utilizando una mezcla de Hexano/Acetato de etilo, en caso necesario se adiciona un pequeño exceso de aldehído hasta la desaparición completa del bencimidazol 1. La reacción se termina adicionando agua fría seguido de una disolución de Na_2CO_3, el producto precipita como sólido amarillo, se filtra lava y seca. El rendimiento es de 93 % y pf 223-224 °C. ^1H RMN (400MHz): δ(DMSOd6) 7.954 (1H, dd, 7.6, 1.4Hz, H_1), 7.683(1H, s, H_6), 7.661(1H, s, NH) , 7.651 (1H, d, 8.0, H_{11}), 7.473(2H, m, H_{16},H_{17}), 7.240(2H, m, H_3,H_{15}), 7.176(1H, dd 8.0, 7.2, 1.0Hz, H_{10}), 7.075(1H, dd 7.2, 1.0Hz, H_9), 6.827 (1H, dd, 8.0 Hz, H_8), 6.783(1H, dd 7.3, 1.0Hz, H_2), 6.671 (H, d 8.0Hz, H_4); ^{13}C RMN (100MHz): δ(DMSO d_6) 162.14($C_{6'}$), 147.36(C_{12a}), 144.26 (C_{11a}), 143.36 (C4a), 133.45($C_{2'}$), 132.91(C_{7a}), 132.44 ($C_{4'}$), 132. 07(C_3), 126.90($C_{3'}$), 124.90(C_1), 124.77($C_{1'}$), 122. 79(C_{10}), 122.64(C_9), 119.23 (C_{11}), 117.83(C_2), 116.36(C5´), 114.01(C_4), 110.65(C_{12b}), 109.48 (C_8), 109.55(C_8), 63.90(C_6). IR ν_{max} /cm^{-1}: 3182, 1616, 1527, 1403, 1267, 1095, 730.

BrClFDHBIQz 4: A una mezcla homogénea de 3 (0.5 mmol) con NaBr (0.5 mmol) y Oxono (0.5 mmol) se agrega 1.0 ml de DMF, se deja en agitación y se monitorea por cpd utilizando una mezcla de hexano/acetato de etilo, al cabo de 40 minutos la reacción termina, se adiciona agua fría, el producto precipita como sólido amarillo el cual se filtra, lava y seca. Se obtiene en 80% con pf 255-256 °C. El compuesto muestra leve fluorescencia en la luz UV. ^1H RMN(400MHz): δ(DMSO-d6) 8.010 (1H, d 2.0 Hz, H_1), 7.896(1H, s, NH), 7.706(H, s, H_6), 7.665(2H, d 8.0 Hz, H_{11}), 7.474(2H, m, $H_{3'}$,$H_{4'}$), 7.373(1H, dd 8.6, 2.0Hz, H_3), 7.219(2H, m, H_{10},$H_{5'}$), 7.109 (1H, d 7.6 Hz, H_9), 6.858(1H, d 8.0Hz, H_8), 6.724(1H, d 8.7 Hz, H_4); ^{13}C RMN (100MHz): δ(DMSO-d6) 162.09 ($C_{6'}$), 145.88 (C_{12a}), 143.89(C_{11a}), 142.45 (C_{4a}), 134.45(C_3), 133.38($C_{2'}$), 132.79(C_{7a}), 132.62 ($C_{4'}$), 126.98 ($C_{3'}$), 126.68(C_1), 124.47($C_{1'}$), 123.15 (C_9,C_{10}), 119.40(C_{11}), 116.38 ($C_{5'}$), 116.20(C_4), 112.20 (C_{12b}), 109.71(C_8), 108.44(C_2), 63.77(C_6). IRν_{max}/ cm^{-1}: 2356, 1627, 1530, 1470, 1270, 1073, 880, 749, 604.

diBrClFDHBIQz 5: Se hace una mezcla homogénea en un mortero de 3 (0.5 mmol), $MgBr_2$ (0.55 mmol) y Oxono (0.5 mmol) con gotas de DMF, la reacción se sigue por

cpd con una mezcla hexano/acetato de etilo, ésta termina en 50 minutos. Se adiciona agua fría con lo cual precipita un sólido amarillo, se filtra, lava y seca, en este caso no muestra fluorescencia a la luz UV. El rendimiento es de 92% y el pf 234-235 °C. ^{1}H RMN (400MHz): δ(DMSOd6) 8.122 (1H, s, H_1) , 7.835(1H, s, H_3), 7.786(2H, s, H_6, NH), 7.740 (1H, d 8.0Hz H_{11}), 7.463(2H, m, $H_{3'}$,$H_{4'}$), 7.293(3H, m, H_9, H_{10}, H_{17}), 7.098(1H, d 8.0Hz, H_8); ^{13}C RMN (100 MHz): δ(DMSOd6) 162.20($C_{6'}$), 144.48(C_{12a}), 140.67(C_{11a}), 140.34(C_{4a}), 137.72(C_3), 133.72 ($C_{2'}$), 132.79 ($C_{4'}$), 131.82(C_{7a}), 127.11($C_{3'}$), 126.57(C_1), 124.56(C_9), 124.54 (C_{10}), 124.30($C_{1'}$), 118.42 (C_{11}), 116.21($C_{5'}$), 111.50(C_{12b}), 110.55(C_8), 108. 41(C_2), 108.33(C_4), 66.58(C_6). IR ν_{max} /cm^{-1}: 2355, 1608, 1492, 1226, 1149, 862, 749.

Resultados y discusión

La condensación entre la diamina presente en el bencimidazol 1 y el aldehído 2-cloro-6-fluorbenzaldehído 2 que da lugar a la ClFDHBIQz 3 es una reacción con muy buen rendimiento, en este caso un 93% y punto de fusión de 223-224 °C y muestra una fuerte fluorescencia en la luz UV de onda larga.

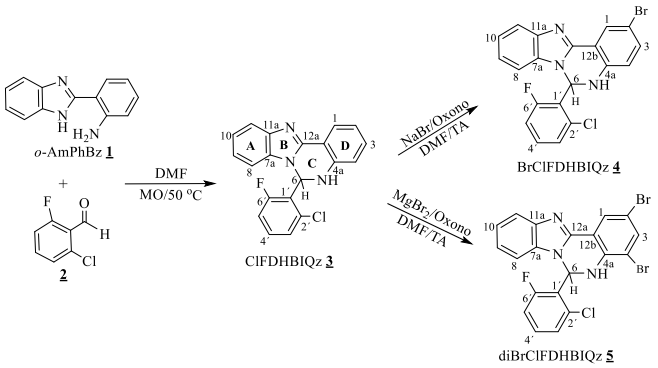


Figura 1. Esquema de reacción para la obtención de la ClFDHBIQz 3 y los bromoderivados BrClFDHBIQz 4 y diBrClFDHBIQz 5.

La bromación regioselectiva en la posición 2 del anillo D de 3 permite obtener el compuesto monobromado BrClFDHBIQz 4, la reacción se lleva a cabo utilizando NaBr y Oxono en DMF, en este caso se obtiene un rendimiento de 80%. La bromación de 3 utilizando MgBr2 y Oxono en DMF da lugar al compuesto dibromado en las posiciones 2 y 4 del anillo D de 3 para dar lugar a diBrClFDHBIQz 5 con rendimiento de 92%, punto de fusión de 234-235°C (Ver la figura 1)

Tabla 1. Dezplazamientos químicos δ(ppm) de ^{1}H y δ(ppm) de ^{13}C de ClFDHBIQz 3, BrClFDHBIQz 4 y diBrClFDHBIQz 5. Los valores en negrita indican C cuaternarios.

^{1}H δ (ppm)				^{13}C δ(ppm)				CF (*J* Hz)		
	ClFDH-BIQz 3	BrClF-DHBIQz 4	diBrClF-DHBIQz 5		ClFDH-BIQz 3	BrClF-DHBIQz 4	diBrClF-DHBIQz 5	ClFDH-BIQz 3	BrClF-DHBIQz 4	diBrClF-DHBIQz 5
H_1	7.954	8.010	8.122	C_1	124.90	126.68	126.57			
H_2	6.783			**C_2**	117.83	**108.44**	**108.41**			
H_3	6.240	7.373	6.735	C_3	132.07	134.45	137.72			
H_4	6.761	6.724		C_4	114.01	116.20	**108.33**			
NH	7.661	7.896	7.786	**C_{4a}**	**143.36**	**142.45**	**140.34**			
H_6	7.683	7.706	7.786	C_6	63.90	63.77	66.58			
H_8	6.827	6.858	7.098	**C_{7a}**	**132.91**	**132.79**	**131.82**			
H_9	7.075	7.109	7.293	C_8	109.48	109.71	110.55			
H_{10}	7.176	7.219	7.293	C_9	122.64	123.15	124.56			
H_{11}	7.651	7.665	7.740	C_{10}	122.79	123.15	124.54			
$H_{3'}$	7.240	7.474	7.463	C_{11}	119.23	119.40	118.42			
$H_{4'}$	7.473	7.474	7.463	**C_{11a}**	**147.26**	**143.89**	**140.67**			
$H_{5'}$	7.473	7.219	7.293	**C_{12a}**	**147.36**	**145.88**	**144.48**			
				C_{12b}	**110.65**	**112.20**	**111.50**			
				$C_{1'}$	**124.77**	**124.47**	**124.30**	**d 15.0**	**d 15.0**	**d 15.0**
				$C_{2'}$	**133.45**	**133.38**	**133.72**	**d 6.0**	**d 5.0**	**d 5.0**
				$C_{3'}$	126.90	126.98	127.11	d 1.5		
				$C_{4'}$	132.44	132.62	132.79	d 10.0	d 10.0	d 10.0
				$C_{5'}$	116.36	116.38	116.21	d 22.0	d 22.0	d 22.0
				$C_{6'}$	**162.14**	**162.09**	**162.20**	**d 253.0**	**d 252.0**	**d 252.0**

CF(*J* Hz)indica las constantes de acoplamiento en Hz de los mismos compuestos 3, 4 y 5 para los carbonos $C_{1'}$ a $C_{6'}$.

La introducción de bromo en la posición 2 del anillo D del compuesto 4 y en las posiciones 2 y 4 del compuesto 5, muestra desplazamientos químicos de los protones a campo bajo en general y en particular para H_8, H_9, H_{10} del anillo A(Ver la tabla1). Se observa la misma tendencia para H_1 y H_3 vecinos a los bromos del mismo anillo D, así como para el H_6 del anillo C. El efecto del bromo en los desplazamientos químicos de los carbonos de los compuestos mono- y dibromado 4 y 5 con respecto a 3 precursor de éstos, en general es poco significativo ya que hay muy poca variación de los valores de δ, excepto para los C_2 en 4 y 5 que tienen una diferencia de 9 ppm a campo alto con respecto a 3 y para C_4 la diferencia es de 6 ppm a campo alto en el compuesto 5.

Es muy notoria la diferencia de los desplazamientos químicos δ de los carbonos halogenados: con bromo en C_2 para 4 y 5 y en C_4 para 5 δ es 108 ppm, con cloro en $C_{2'}$ para 3, 4 y 5 es 133 ppm y con fluor en $C_{6'}$ para 3, 4 y 5 es de 162 ppm. Lo anterior es acorde con las electronegatividades de los tres halógenos. Los 6 carbonos del fenilo que contienen fluor en $C_{6'}$ unido a C_6 del anillo C en los compuestos 3, 4 y 5, muestran constantes de acoplamiento C-F carácter- ísticas debido a la distancia entre el carbono en cuestión y el fluor: para $C_{1'}$ ^2J 15 Hz, $C_{2'}$ ^3J 5 Hz, $C_{3'}$ ^4J 1 Hz, $C_{4'}$ ^3J 10 Hz, $C_{5'}$ ^2J 22 Hz, $C_{6'}$ ^1J 252 Hz.

Conclusiones

En el presente trabajo se describe la síntesis de tres nuevas dihidrobenzoimidazoquinazolinas, la primera ClFDHBIQz 3 se obtiene condensando *o*-aminofenil bencimidazol 1 con *o*-fluorobenzaldehído 2 en DMF a 60°C en reactor de microondas con alto rendimiento.

Los derivados bromados BrClFDHBIQz 4 y diBrClFDHBIQz 5 se obtienen en alto rendimiento por bromación regioselectiva de 3 utilizanndo NaBr/Oxono y Mgr_2/-Oxono respectivamente. Las tres DHBIQz contienen fluor en su estructura, las dos últimas además contienen bromo, la BrClFDHBIQz 4 está bromada en la posición 2 del anillo D y diBrClF DHBIQz 5 está bromada en las posiciones 2,4 del anillo D. Las tres DHBIQz fueron carácterizadas y sus estructuras asignadas utilizando RMN 1D de ^{1}H y ^{13}C y experimentos en 2D HSQC y HMBC. La tabla 1 permite correlacionar los desplaza mientos químicos de los tres compuestos. Estos compuestos serán sometidos a pruebas tanto como inhibidores de la corrosión en aceros y otros metales, así como a otras pruebas de tipo biológico. inhibidores de la corrosión en aceros y otros metales, así como a otras pruebas de tipo biológico.

Referencias

Aldana-González J., Alfaro-Romo C., Cervantes-Cuevas, H., Rodriguez-Clemente E., Uruchurtu-Chavarin J., Romero M., Palomar-Pardavé M. M. (2016). Nueva dihidrobenzoimidazoquinazolina y su aplicación como inhibidor de la corrosión del acero API 5LX52 en medio ácido, XXXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Elecroquímica 30 mayo-03Junio, Monterrey, N.L.

Asif M. (2014). Chemical Characteristics, Synthetic Methods and Biological Potential of Quinazoline and Quinazolinone Derivatives. *Int. J. Med. Chem*. Article ID 3956372014, 1-27.

Barhate N. B., Gajare A. S., Wakharkar R. D., Bedekar A. V. (1998). Simple and efficient chlorination and bromination of aromatic compounds using aqueous TBHP (or H_2O_2) and a hydrohalic acid. *Tetrahedron Lett*. *39*: 6349-6350.)

Duan J. Zhang L. H., Dolbier W. R. Jr. (1999). A convenient new method for the bromination of deactivated aromatic compounds. *Synlett*. 1245-1246.

Gurudatt D.M. and Mohana K. N. (2013). Synthesis of New Benzimidazole Derivatives and Their Corrosion Inhibition Performance on Mild Steel In 0.5 M Hydrochloric Acid. *Journal of Applicable Chemistry*. (2013). 2 (5): 1296-1314.

Kuznetsov Y. I., Podgornova L. P. (2006). Inhibition of Copper and Zinc Dissolution wih 5(6)-Nitrobenzoimidazoles in Phosphate Electrolytes. *Zashchita Metallov,* 42: 76–82.

Pandey R., Yadav M., Shahid M., Misra A., Pandey D. S. (2012). Design and synthesis of fluorescent 6-aryl[1,2-c] quinazolines serving as selective and sensitive 'on-off' chemosensor for Hg^{2+} in aqueous media, *Tetrahedron Letters* 53: 3550–3555.

Raginee J., Agarwal D.D., Sahu P.K., Selvam D.T., Sharma Y., Gupta, R., Prakash A. (2013). Mild and highly efficient copper (II)sulfate catalyzed photosynthesis of 2-aryl-benzimidazole using atmospheric air as an oxidant and its antibacterial study. *Med Chem. Res*. 22:1788–1794.

Rao R.R., y Bahekar R. H. (1999). Synthesis of benzimidazo[1,2c] quinazolines as possible bronchodilators, *Indian J. Chem.,* 38B: 434-439.

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.*, 14: 1673-1676.

Tang L., Wang N., Zhang Q., Guo J., Nandhakumar R. A. (2013). A New benzimidazole-based quinazoline derivative for highly selective sequential recognition of Cu^{2+} and CN^{-}, *Tetrahedron Letters,* 54:536–540.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis de Iminas

Popoca Morales Wendi Lizbeth[1], Carranza Téllez Vladimir[2], Cortés Cerna Jorge[1], Trujillo García Pilar[1], Peña Rosas Ulises A[*1]

[1]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de Química Analítica Av. San Claudio, Cd. Universitaria, Puebla, Puebla. C.P. 72592. México.
[2]Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Instituto de Ciencias (ICUAP). Espectrometría de masas. Av. San Claudio, Cd. Universitaria, Puebla, Puebla. C.P. 72592. México.

[*]Autor para correspondencia: ulises.pena@correo.buap.mx

Recibido:

25/Mayo/2016

Aceptado:

17/Julio/2016

Palabras clave

Imina, amina, aldehído

Keywords

Imine, amine, aldehyde

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo la síntesis de iminas en microondas a partir de 4-aminobifenil con cinamaldehído y 4-aminobifenil con *p*-dimetilbenzaldehído, las reacciones fueron monitoreadas por cromatografía en capa fina, finalmente fueron purificadas y caracterizadas por espectroscopia de rutina.

ABSTRACT

This paper aims at the synthesis of imines in microwave from 4-aminobiphenyl with cinnamaldehyde and 4-aminobiphenyl with *p*-dimethylbenzaldehyde, the reactions were monitored by thin layer chromatography, finally purified and characterized by spectroscopy routine.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

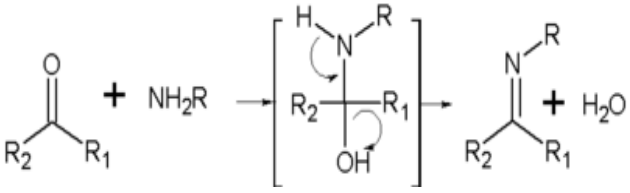
Introducción

Una imina es un grupo funcional o compuesto orgánico con estructura general RR'C=NR''.

En condiciones adecuadas una amina primaria reacciona con una cetona o un aldehído para formar una imina. Las iminas son análogos nitrogenados de las cetonas y aldehídos, con un enlace doble carbono-nitrógeno en lugar del enlace doble carbono-oxígeno. Al igual que las aminas, las iminas son básicas. (Bruice, 2008).

La formación de una imina es un ejemplo de un tipo muy amplio de reacciones conocidas como condensaciones, reacciones en las que dos (o más) compuestos orgánicos se combinan, con pérdida de agua o de otra molécula pequeña. La formación de iminas es reversible y la mayoría de las iminas se pueden volver a hidrolizar para obtener la amina y la cetona o aldehído iniciales.

El mecanismo de formación de la imina, de manera simplificada, comienza con la adición nucleofílica de la amina sobre el carbonilo electrofílico del aldehído o cetona, formándose un hemiaminal como intermedio, el cual pierde una molécula de agua para conducir a la imina.



Esquema 1. Síntesis de Iminas

La reacción habitualmente requiere catálisis ácida. Además, al ser una reacción de equilibrio para desplazarla hacia el producto hay que eliminar el agua del medio de reacción azeotrópicamente o mediante agentes deshidratantes.

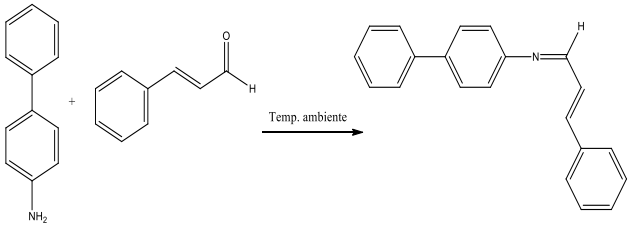
La formación de iminas está favorecida cuando existe conjugación del doble enlace carbono-nitrógeno con algún sustituyente típicamente grupos arilo (J. McMurry, 2008).

Metodología

Las iminas fueron sintetizadas por condensación.

Reacción 1

La reacción se llevó a cabo entre 4-aminobifenil y cinamaldehído para formar la correspondiente imina.



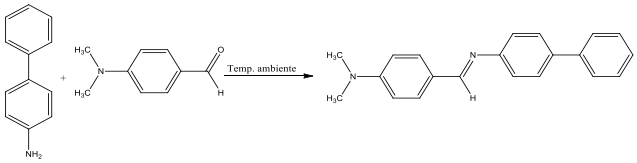
Reacción 1. Síntesis de imina a partir de 4-aminobifenil y cinamaldehído.

Procedimiento:

Se agregó 1 equivalente de 4-aminobifenil y 1 equivalente de cinamaldehído en CH_2Cl_2, se dejó reaccionar por dos intervalos de diez minutos a una temperatura de 45°C en un horno de microondas con agitación constante y potencia de 400 W, transcurrido el tiempo, el compuesto se monitoreo mediante cromatografía en capa fina, finalmente, éste se purificó y se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas: IR, RMN ^1H y RMN ^{13}C y espectrometría de masas.

Reacción 2

La reacción se llevó a cabo entre 4-aminobifenil y *p*-dimetilaminobenzaldehído para formar la correspondiente imina.



Reacción 2. Síntesis de imina a partir de 4-aminobifenil y p-dimetilaminobenzaldehído

Procedimiento:

Se agregó 1 equivalente de 4-aminobifenil y 1 equivalente de *p*-dimetilaminobenzaldehído en CH_2Cl_2, se dejó reaccionar por dos intervalos de diez minutos en un horno de microondas con potencia de 400W y agitación constante a temperatura de 40°C, transcurrido el tiempo, el compuesto se monitoreó mediante cromatografía en capa fina, finalmente éste se purificó y se caracterizó mediante técnicas espectroscópicas de rutina.

Resultados y discusión

Reacción 1

En la siguiente tabla se resumen las propiedades del compuesto sintetizado.

Fórmula molecular	Masa molecular	Estado físico, color	PF (°C)	Rendimiento (%)
$C_{21}H_{17}N$	283	Cristalino, Amarillo	218	82

El compuesto 1 (Figura 1) es un sólido amarillo. En el espectro de FT-IR se observa una banda de absorción con frecuencia de 1618 cm^{-1} asignada a la vibración de enlace (C=N).

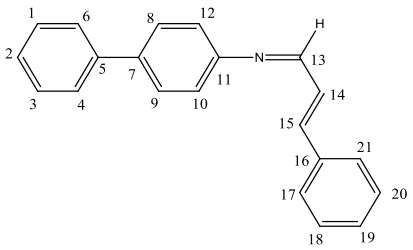


Figura 1. Estructura del compuesto 1

En el espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 1. Una señal múltiple a 5.65 ppm que integra para 1 hidrógeno que corresponden al hidrógeno de C-14; a 6.80 ppm se observa una señal que integra para 1 hidrógeno asignado a C-15; en la región de 7.18-7.41 ppm se observa una señal múltiple que integra para 14 hidrógenos asignados a los hidrógenos aromáticos C-1, C-2, C-3, C-4, C-6, C-8, C-9, C-10, C-12, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21; a 7.73 ppm se observa una señal simple que integra para 1 hidrógeno asignada al hidrógeno del carbono imínico C-13.

En el espectro de ^{13}C-RMN (100 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 1. Una señal a 108.0 ppm asignada al C-14; una señal a 115.2 ppm asignada al C-15; en el intervalo entre 120.8-151.5 ppm se observan señales asignadas a los carbonos aromáticos C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-9, C-10, C-11, C-12, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21 y una señal a 161.8 ppm asignada al carbono imínico C-13.

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 1 (m/z 283 $M^{+})^{\bullet}$ y confirma la masa molecular propuesto para $C_{21}H_{17}N$.

Reacción 2

En la siguiente tabla se resumen las propiedades del compuesto sintetizado.

Fórmula molecular	Masa molecular	Estado físico, color	PF (°C)	Rendimiento (%)
$C_{21}H_{20}N_2$	300	Cristalino, Amarillo	226	82

El compuesto 2 (Figura 2) es un sólido amarillo. En el espectro de infrarrojo se observa una banda de absorción con frecuencia de 1611 cm^{-1} asignada a la vibración de alargamiento del enlace (C=N).

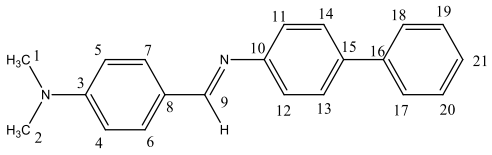


Figura 2. Estructura del compuesto 2

En el espectro de ^{1}H-RMN (400 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 2. Una señal simple a 2.89 ppm que integra para 6 hidrógenos que corresponden a los hidrógenos de C-1 y C-2; en la región de 6.59-7.64 ppm se observa una señal múltiple que integra para 13 hidrógenos asignados a los hidrógenos aromáticos C-4, C-5, C-6, C-7, C-11, C-12, C-13, C-14, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21; a 8.25 ppm se observa una señal simple que integra para 1 hidrógeno asignada al hidrógeno del carbono imínico C-9.

En el espectro de ^{13}C-RMN (100 MHz, $CDCl_3$) se observaron el número de señales esperadas para el compuesto 2. Una señal a 40.1 ppm asignada al C-1, C-2; en el intervalo entre 112.3-150.2 ppm se observan señales asignadas a los carbonos aromáticos C-3, C-4, C-5, C-6, C-7, C-8, C-10, C-11, C-12, C-13, C-14, C-15, C-16, C-17, C-18, C-19, C-20, C-21 y una señal a 162.0 ppm asignada al carbono imínico C-9.

En el espectro de masas permite observar el pico ion molecular del compuesto 2 (m/z 300$M^{+})^{\bullet}$ y confirma la masa molecular propuesto para $C_{21}H_{20}N_2$.

Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis y caracterización de dos bases de Schiff a partir de 4-aminobifenil con cinamaldehído y 4-aminobifenil con *p*-dimetilbenzaldehído en horno de

microondas a una temperatura de 40ºC durante periodos de tiempo establecidos en la metodología correspondiente y de esta forma se pudo cumplir con el objetivo antes mencionado que era principalmente el de obtener productos iminicos.

Agradecimientos

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.

Al Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la BUAP.

Al Dr. Ulises A. Peña Rosas por permitirme colaborar en su equipo de trabajo.

Referencias

Bruice P.Y. (2008). *Química Orgánica*, 5ª Edición, Ed. Pearson Prentice Hall, México.

Ebrahimi H., Hadi J.S., Al-Ansari H.S. (2013). A new series of Schiff bases derived from sulfa drugs and índole-3-carboxaldehyde: Synthesis, characterization, spectral and DFT computational studies. *J. Mol. Struct.* 1039, 37-45.

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, España.

McMurry J. (2008). *Química Orgánica*, 7ª Edición, Ed. Cengage Learning, México, pag. 768-790.

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 ligandos hidroxilados de bases de Schiff. Aplicación al desarrollo de sensores y biosensores.* Tesis de grado. Universidad Autónoma de Madrid, España.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Óxido de grafito funcionalizado con derivados y análogos de *o*-fenilendiamina, síntesis y caracterización

Cervantes Cuevas Humberto* y Barrera Pascual María Victoria

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: hcc@correo.azc.uammx

Recibido:

26/Mayo/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Óxido, Grafito, *o*-fenilendiamina

Keywords

Graphite, Oxide, o-phenylenediamine

RESUMEN

El presente trabajo tuvo como objetivo sintetizar óxido de grafito y posteriormente funcionalizar éste con diversas diaminas: *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina, *N*-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina, 2,3-diaminopiridina y 2,3-diamino-5-bromopiridina, sintetizadas a partir de *o*-fenilendiamina y 2-aminopiridina. Previo a la funcionalización, el grafito fue oxidado por el Método de Hummers modificado: el óxido de grafito obtenido se dispersó en agua desionizada, con la posterior adición de las diaminas diluidas en etanol, en presencia de ácido polifosfórico y calentamiento por 24 h. Los materiales así obtenidos se caracterizaron por espectroscopía de Infrarrojo, Raman, Difracción de Rayos X, Análisis Termogravimétrico, Microscopía Electrónica de Barrido y Voltamperometría Cíclica.

ABSTRACT

This study aimed to synthesize graphite oxide and then functionalize it with many diamines: N-(2-pyridinyl)-1,2-phenylenediamine, N-(2-pyrimidinyl)-1,2-phenylenediamine and 2,3-diaminopyridine synthesized from o-phenylenediamine and 2-aminopyridine. Prior to functionalization graphite was oxidized by the Hummers´s method; graphite oxide obtained was dispersed in deionized water with subsequent addition of diamines diluted in ethanol in the presence of polyphosphoric acid and heating for 24 h. The materials thus obtained were characterized by Infrared spectroscopy, Raman, X-ray diffraction, Thermogravimetric analysis, Scanning electron microscopy and Cyclic voltammetry.

Introducción

El óxido de grafito (**OG**), derivado del grafito, es un material de estructura en capas similar a éste, en donde el plano de átomos de carbono contiene grupos funcionales oxigenados (átomos de carbono sp^3 responsables de su carácter eléctricamente aislante) y regiones aromáticas no oxidadas distribuidas de manera aleatoria (Bourlinos et al. 2013). Fue reportado por primera vez en 1840 por Schafhaeutl y posteriormente por Brodie en 1859 quien explorando la reactividad del grafito adicionó a éste una mezcla de clorato de potasio y ácido nítrico fumante (Dreyer et al. 2010). En 1957 Hummers y Offeman propusieron un método eficiente, tratando al grafito con una mezcla de ácido sulfúrico concentrado, nitrato de sodio y permanganato de potasio (Hummers y Offeman, 1958). La reacción entre el H_2SO_4 y el $KMNO_4$ forman la especie activa heptóxido de dimanganeso (Mn_2O_7), el cual es un detonante al exponerlo a temperaturas mayores a 55°C.

$$KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K^+ + MnO_3^+ + H_3O^+ + 3\,HSO_4^-$$

$$MnO_3^+ + MnO_4^- \longrightarrow Mn_2O_7$$

Con el fin de mejorar el proceso de oxidación, se han reportado otros métodos en los cuales los ácidos como el H_2SO_4 y los oxidantes fuertes han sido la variación principal. Marcano y su grupo mejoraron la eficiencia del proceso de reacción utilizando una mezcla de H_2SO_4/ H_3PO_4 9:1 en presencia de $NaNO_3$ y $KMnO_4$ (Marcano et al. 2010). Se ha descubierto que el dopaje químico del **OGF** reducido es importante para modular las propiedades eléctricas, la introducción de heteroátomos como N, P y B aumenta la conductividad eléctrica e introduce sitios activos electrocatalíticos (Sun et al. 2013), además de presentar propiedades de luminiscencia, haciéndolo un material prometedor para bionanotecnología con aplicación a sensores para quimioterapia e imagen celular (Park et al. 2013).
Se han reportado materiales de OG funcionalizados con etilendiamina, *o*-fenilendiamina y *o*-aminofenol, en los que por una condensación de los grupos carboxilo del **OG** con los grupos amino y fenol, forman heterociclos tales como benzoxazoles, bencimidazoles y fenacinas, los compuestos de grafito funcionalizado y reducido, así obtenidos, revelaron una menor aglomeración de sus capas mejorando en gran medida sus propiedades electroquímicas, aumentando su capacitancia con aplicación a dispositivos de energía (Wei et al. 2012).

Con el propósito de modificar y mejorar las propiedades eléctricas del óxido de grafito, propusimos sintetizar óxido de grafito funcionalizado (OGF) con diferentes diaminas como *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina **(OPDPy)**, *N*-(2-pirimidinil)-1,2-fenilendiamina **(OPDPym)** y 2,3-diaminopiridina**(2,3DAPy)**, sintetizadas a partir de *o*-fenilendiamina y 2-aminopiridina.

Metodología

Las reacciones orgánicas fueron efectuadas de manera convencional o en microondas, utilizando un reactor de microondas CEM Discovery, los disolventes fueron evaporados en rotavapor BÜCHI R-200, el avance de las reacciones se siguió por cpd, utilizando mezclas de Hex/AcOEt como eluyente y visualizando con luz UV de onda corta, los p.f. se determinaron en un aparato Fisher-Johns y no están corregidos.
La ultrasonicación de los materiales grafíticos se efectuó en un equipo Cole Parmer Modelo 08891-11 de 230 watts, se utilizó un embudo para membrana de 300ml para filtrar los materiales con un filtro de membrana Nylon de 47mm, los materiales grafiticos fueron centrifugados.

Obtención de 2,3-diaminopiridina (2,3DAPy)

La síntesis se llevó a cabo en tres pasos, el primero consistió en la bromación de 2-aminopiridina **1**; como segundo paso el producto obtenido **2** fue nitrado con HNO_3 y H_2SO_4 concentrado. Una vez bromado y nitrado el compuesto **3** fue reducido y desbromado simultáneamente en un hidrogenador con Pd/C al 5% en 150 ml de EtOH como lo muestra en la figura 1.
(Fox y Threlfall, 1973)

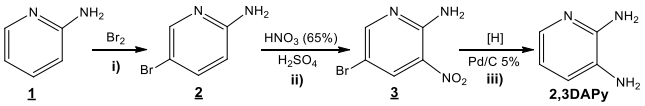


Figura 1. Síntesis de 2,3-diaminopiridina (2,3-DAPY) en tres pasos.

Síntesis de *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (OPDPy).

En un tubo para reactor de microondas se agregaron 6mmol (0.648 g) de *o*-fenilendiamina **1** y 2mmol (0.19 ml) de 2-cloropiridina **2** sin disolvente, previamente homogeneizados en mortero, el reactor se programó con potencia de 80 watts, temperatura de 150°C y 60 minutos. Se obtuvo una pasta negruzca, se agregó agua fría y se agitó, dando una dispersión morada, se filtró y el líquido se basificó con NH_4OH, precipitando un sólido café claro, el cual se filtró y se enjuagó con agua fría, obteniendo un rendimiento de 68 % (lit. 48%); p.f. 134-135°C (lit. 134-136°C)[i], ver figura 2.

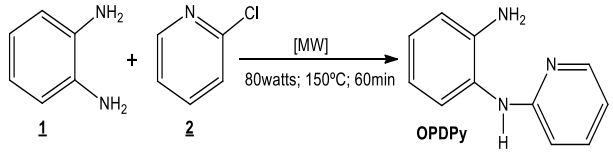


Figura 2. Síntesis de *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina (**OPDPy**).

Obtención de *N*-(2-Pirimidinil)-1,2-fenilendiamina **(OP-DPym)** Se llevó a cabo en reacción convencional de dos pasos a reflujo. El primero partiendo de *o*-nitroanilina **1** y 2-cloropirimidina **2** en medio básico con KOH y DMSO a reflujo, obteniendo 3, el cual fue reducido con Fe, NH_4Cl y HCl/H_2O al 50% en $EtOH/H_2O$ 9:1 como lo muestra la Figura 3.

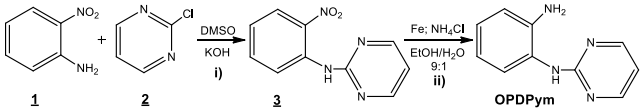


Figura 3. Síntesis de *N*-(2-piridinil)-1,2-fenilendiamina **(OPDPym).**

Oxidación de grafito para la obtención de (OG)

La figura 4 ofrece una visión esquemática del proceso seguido en la preparación del óxido de grafito (Sheshmani y Fashapoyeb, 2013,) el cual se obtuvo a partir de grafito por el método de Hummers modificado. En un matraz erlenmeyer de 500 ml se agregó 50 ml H_2SO_4 concentrado (95%), el matraz se colocó en baño de hielo. El H_2SO_4 se enfrió hasta 5°C y se adicionó 1 g de grafito con agitación lenta, 6 g de $KMNO_4$ se agregaron lentamente a la suspensión cuidando de que no sobrepasara los 20°C, la coloración cambia a un negro verdoso; el baño de hielo se retiró y se agitó por 1 h a 30°C. Posteriormente fueron adicionados 80 ml de H_2O DD de manera intermitente bajo agitación vigorosa (se generó una reacción exotérmica y desprendimiento de vapores). La suspensión diluida se dejó agitando por 30 min a 90°C, entonces se agregó una mezcla de 200 ml de H_2O DD y 6 ml de H_2O_2 al 30%, la suspensión cambió de café a amarillo, se continuó la agitación por 20 minutos, y se dejó en reposo por 24 horas. Se decantó y centrifugó a 3000 rpm por 20 minutos realizando lavados con agua hasta pH neutro. El sólido café **OG** fue secado en estufa por 48 horas a 65°C obteniendo 1.5 gramos.

Figura 4. Oxidación de grafito y representación de una capa de óxido de grafito.

El óxido de grafito funcionalizado **(OGF)** se obtuvo mediante el siguiente proceso de funcionalización del óxido de grafito (Wei et al. 2012): 160 mg de **OG** en 80 ml de H_2O DD fueron exfoliados por sonicación por 35 min, se adicionaron 640 mg de la diamina, nuevamente la suspensión se sonicó por 15 min. Lentamente y bajo agitación vigorosa se agregó 1ml de ácido polifosfórico y se calentó por 24 horas. El sólido fue recolectado por filtración. Se redispersó en una mezcla de HCl al 40% y se sonicó (por 3 periodos de 15 minutos). Después se lavó con H_2O DD hasta tener un pH neutro. El producto fue secado en estufa a 70°C por 24 horas, obteniendo un sólido fino color negro. La figura 5 muestra el proceso de funcionalización del oxido de grafito.

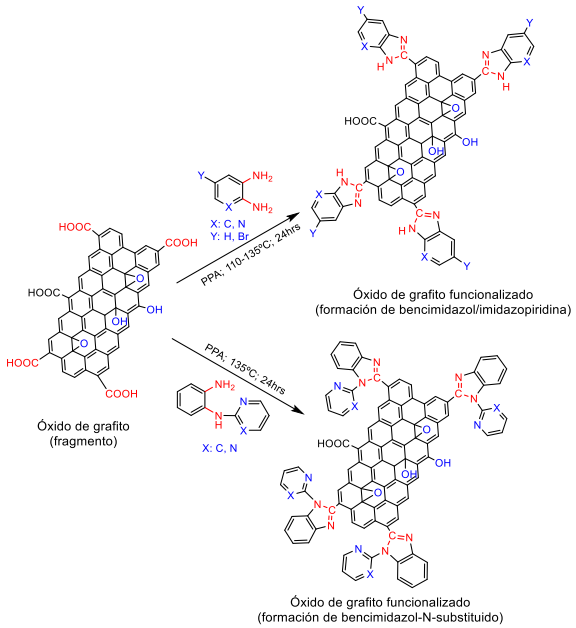


Figura 5. Representación del proceso de funcionalización del óxido de grafito.

Resultados y discusión

La caracterización del óxido de grafito **(OG)** y los óxidos de grafito funcionalizados **(OGF)**: con fenilendiamina **OGF-OPD)**, *N*-(2-piridinil)1,2-fenilendiamina **(OGF–(ODPy)**, con *N*-(2-pirimidinil)1,2-fenilendiamina **(OGF-OPDPym)**, con 2,3-diaminopiridina **(OGF-2,3-DAPy)**, y con 2,3-diamino-6-bromopiridina **(OGF-2,3-DA5BrPy)**, se llevó a cabo por varias técnicas analíticas: IR, RAMAN, Difracción de rayos X, Análisis Termogravimétrico, Microscopía electrónica de barrido y Voltamperometría cíclica de los compuestos obtenidos.

La figura 6 presenta el espectro IR de **OGF-OPDPy**, se observan en 1560cm^{-1} banda de C=C, en 1506cm^{-1} las correspondientes al anillo de benceno, la banda intensa en 741cm^{-1} se atribuye y es característica del bencimidazol (esta banda está presente en todos los bencimidazoles obtenidos en este trabajo); en 1710,1456 y 1139cm^{-1} aparecen bandas de estiramiento de grupos C=N y O-H respectivamente (Dyer, 1965).

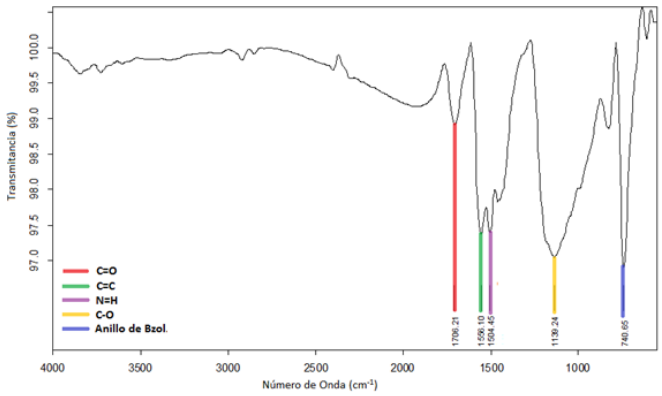


Figura 6. Presenta el espectro IR de **OGF-OPDPy**

En la figura 7 se muestran los espectros Raman de a) **OGF-OPD**, b) **OGF-2,3DA5BrPy**, c) **OGF-2,3DAPy**, d) **OGF-OPD**-Pym, hay dos bandas características localizadas aproximadamente en 1337 (banda **D**) y 1602cm^{-1} (banda **G**). (Xu y Cheng, 2012), Se observa una mayor intensidad de la banda **D** la cual se asocia con los defectos de la estructura y los trastornos resultantes por la oxidación e intercalación de grupos funcionales en el óxido de grafito, mientras que la banda **G** propia de materiales grafíticos se debe a las vibraciones del plano con simetría E_{2g} presentes en los carbonos sp^2.

Las bandas de sobretono aparecen en 2680cm^{-1} (**2D**) y 2924cm^{-1} (**D+ G**).

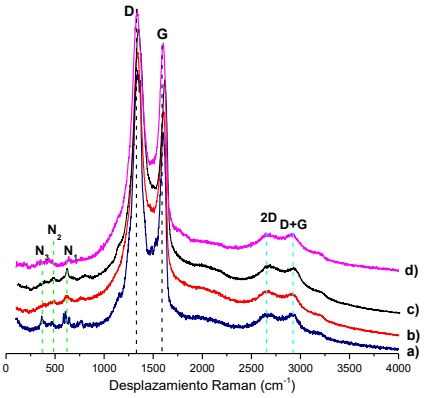


Figura 7. Espectros Raman de 4 óxidos de grafito funcionalizados, a) **OGF-OPD**, b) **OGF-2,3DA5BrPy**, c) **OGF-2,3DAPy**, d) **OGF-OPDPym.**

Para las muestras que presentan desplazamiento a rangos menores de 2680cm^{-1}, con bandas más anchas que las de **OG**, se sugiere un posible apilamiento de algunas placas debido a la reducción parcial del material.

En el difractograma de rayos X de a) **OGF-OPD**, b) **OGF-2,3DAPy** y c) **OGF-2,3DA5BrPy** que muestra la Figura 8, se observa la reflexión [001] residuo de OG (el cual no se muestra en la figura), en cambio se muestran las reflexiones [002] muy intensa y [100] correspondientes al grafeno funcionalizado, el primero, mucho más intenso en un rango de 2θ = 25.84-26.3° y el otro mucho menor con 2θ = 42.97-43.33° (Zhu Y. et al. 2010).

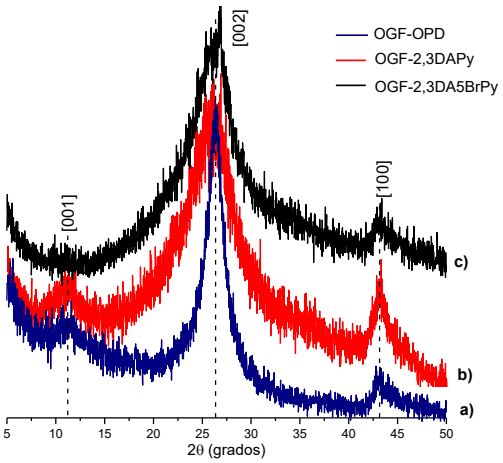


Figura 8. Difractograma de rayos X: a) **OGF-OPD**; b) **OGF-2,3DAPy** y c) **OGF-2,3DA5BrPy.**

Voltamperometría cíclica (VC)

En los materiales funcionalizados **OGF** en la figura 9, se observan los picos correspondientes al proceso anódico (reducción **A_1**) en la parte superior de las curvas y los picos del proceso catódico en la parte inferior (oxidación **C_1**), los picos anódicos resultan de la generación de los grupos bencimidazol para el caso de **OGF-OPD**, **OGF-OPDPy** y **OGF-OPDPym** y los grupos de imidazopiridinas para **2,3DAPy** y **2,3-DA5BrPy** en la estructura del **OG** (Lu et al. 2013).
De acuerdo a la **ecuación 1**, fue posible determinar la capacitancia específica de cada uno de los materiales a un potencial de barrido de 100mV/s en donde los materiales funcionalizados **(OGF)** presentan una capacitancia específica mayor (entre 16.81 y 77.59 F/g) en comparación con la del óxido de grafito **(OG)** (0.52F/g) ver figura 10 y tabla 1.

Ecuación 1 CE= Q/2mV)
CE capacitancia específica, **Q** carga, **m** masa del material activo, **V** velocidad de barrido.

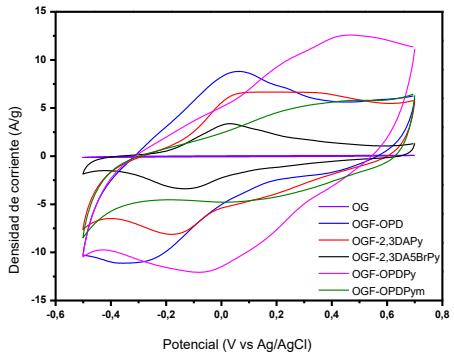


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos de a) **OG**, b) **OGF-OPD**, c) **OGF-OPDPy**, d) **OGF-OPDPym**, e) **OGF-2,3DAPy**, f) **OGF2,3-DA5BrPy** a diferentes potenciales de barrido (10, 20, 50 y 100 mV /s).

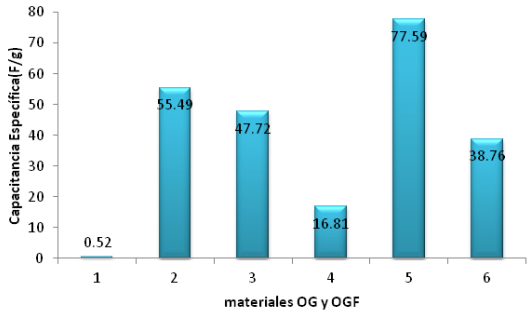


Figura 10 a) Histograma de óxido de grafito (**OG**) y óxido de grafito funcionalizado (**OGF**) vs capacitancia específica; b) Tabla comparativa de la capacitancia específica del material de partida (OG) y los materiales funcionalizados.

Tabla 1. Capacitancia especifica de los materiales estudiados.

	Material	Capacitancia Específica (F/g)
1	OG	0.52
2	OGF-OPD	55.49
3	OGF-2,3DAPy	47.72
4	OGF-2,3DA5BrPy	16.81
5	OGF-OPDPy	77.59
6	OGF-OPDPym	38.76

Conclusiones

Se optimizaron las condiciones de reacción de las diaminas *N*-monosubstituidas y de la 2,3-diaminopiridina, aumentando los rendimientos para realizar la posterior ciclocondensación con óxido de grafito.

Fue posible funcionalizar al **OG** por medio de reacciones de ciclocondensación, generando estructuras de bencimidazoles para el caso de de las diaminas monosubstituidas (**OPD, OPDPy** y **OPDPym**), para dan lugar a **OGFOPD, OGF-OPDPy y OGF-OPDPym** y las imidazopiridinas (**2,3DAPy** y **2,3DA5BrPy**) que dar lugar a **OGF-2,3-DAPy** y **OGF-2,3DA5BrPy** respectivamente, en condiciones de reacción moderadas.

Los espectros de IR de los compuestos funcionalizados presentan una banda alrededor de 740 cm^{-1}, muy característica que está presente en todos los bencimidazoles y dihidrobenzoimidazoquinazolinas sintetizados y caracterizados en nuestro grupo.

Las condiciones ácidas y de temperatura moderada en la reacción de funcionalización no solo permitieron la funcionalización del **OG**, sino además la reducción parcial del material, lo cual conduciría a materiales tipo grafeno funcionalizado.

Las pruebas preliminares de estudios electroquímicos por la técnica de Voltamperometría Cíclica indican que la introducción de bencimidazoles e imidazopiridinas dentro de la estructura del óxido de grafito aumentan en gran medida la capacitancia específica del material por lo cual pueden ser materiales candidatos para su uso como electrodos de supercapacitores una vez que puedan ser reducidos.

Referencias

Bourlinos B. A., Gournis D., Petridis D., Szabó T., Szeri A., Dékány I. (2003). Graphite Oxide: Chemical Reduction to Graphite and Surface Modification with Primary Aliphatic Amines and Amino Acids. *Langmuir*. 19: 6050-6055.

Dreyer R.D., Park S., Bielawski W.C., Ruoff S.R. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 39: 228-240.

Dyer R.J. (1965). Applications of Absorption Spectroscopy of Organic Compounds. Prentice Hall. U.S.A.

Fox B.A., Threlfall T.L. (1973). 2,3-diaminopyridine. *Organic Syntheses*. VC 5, 346-348

Hummers S.W., Offeman E.R. (1958). Preparation of Graphitic Oxide*. J. Am. Chem. Soc.,* 80:1339-1339.

Lu Y., Zhang F., Zhang T., Leng K., Zhang L., Yang X., Ma Y., Huang Y., Zhang M., Chen Y. (2013). Synthesis and supercapacitor performance studies of N-doped graphene materials using o-phenylenediamine as the double-N precursor. *Carbon*. 63: 508-516.

Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Alemany L.B., Wei Lu W., Tour J.M. (2010). Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS – Nano*. 4: 4806-4814.

Park J., Grayfer D.E., Jung Y., Kim K., Wang K., Kim Y., Yoon D., Cheong H., Chung H., Choi S., Choy J., Kim S. (2013). Photoluminescent nanographitic/nitrogen-doped graphitic hollow shells as a potential candidate for biological applications. *J. Mater. Chem. B.* 1: 1229-1234.

Sheshmani S., Fashapoyeb A. M. (2013). Suitable Chemical Methods for Preparation of Graphene Oxide, Graphene and Surface Functionalized Graphene Nanosheets. *Acta Chim. Slov.* 60: 813-825.

Sun H., Wang Y., Liu S., Ge L., Wang L., Zhu Z., Wang S. (2013). Facile synthesis of nitrogen doped reduced graphene oxide as a superior metal-free catalyst for oxidation. *Chem. Commun.* 2013; 49: 9914-9916.

Wei A., Zhou W., Du Z., Du Y., Zhang H., Jia X., Xie L., Yi M., Yu T., Huang W. (2012). Benzoxazole and benzimidazole heterocycle-grafted graphene for high-performance supercapacitor electrodes. *J. Mater Chem.,* 22: 23439-23446.

Xu L., Cheng L. (2013). Graphite Oxide under High Pressure: A Raman Spectroscopic Study. *Journal of Nanomaterials.* 47: 508-516.

Zhu Y., Murali S., Stoller M. D., Velamakanni A., Piner R. D., Ruoff R. S. (2010). Microwave assisted exfoliation and reduction of graphite oxide for ultracapacitors. *Carbon. 4* 8: 2 1 0 6 –2 1 2 2.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis Diastereoselectiva de Propargilaminas Catalizadas por Cu-MCM-41

Cortezano Arellano Omar, Román Rodríguez Viridiana, Negrón Silva Guillermo Enrique*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México

*Autor para correspondencia: gns@correo.azc.uam.mx

Recibido:

3/Junio/2016

Aceptado:

27/Julio/2016

Palabras clave

Propargilaminas, diastereoselectividad, multicomponentes

Keywords

Propargylamines, diastereoselectivity, multicomponents

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta una síntesis rápida, eficiente y diastereoselectiva de propargilaminas -intermediarios sintéticos en la preparación de numerosos productos naturales, farmacéuticos, herbicidas y fungicidas- mediante reacciones de acoplamiento de multicomponentes entre el *L*-prolinol, fenilacetileno y diversos aldehídos comercialmente disponibles a través de una catálisis heterogénea. Las reacciones se llevaron a cabo sin disolvente, con buenos rendimientos químicos y tiempos moderados de reacción. En la mayoría de los casos, los diastereoisómeros son separados con facilidad mediante su purificación en cromatografía en columna y su configuración absoluta se determinó a través de experimentos de dos dimensiones de resonancia magnética nuclear.

ABSTRACT

In this work, we report a rapid, efficient and diastereoselective synthesis of propargylamines -synthetic intermediates in the preparation of numerous natural products, pharmaceuticals and even herbicides and fungicides- through multicomponent coupling reactions between *L*-prolinol, phenylacetylene and several aldehydes commercially available by heterogeneous catalysis. The reactions were carried solvent free with chemical good yields and moderate time reaction. In most cases the diastereoisomers were separated feasibility by purification on column chromatography and their absolute configuration were determinated by means of two dimensional nuclear magnetic resonance.

Introducción

Las propargilaminas han sido ampliamente utilizadas como fragmentos sintéticos para la síntesis total de algunos productos naturales y de compuestos biológicamente activos (Jiang et al. 2004; Fleming et al. 2006). Se han utilizado también como precursores para la síntesis de oxazoles (Weyrauch et al. 2010), pirroles (Yamamoto et al. 2005) y ciclopropilpirrolidinas (Harvey et al. 1996). Adicionalmente, algunos derivados de propargilamina muestran actividad terapéutica importante como el caso particular del compuesto PF9601N (figura 1) que presenta excelentes propiedades neuroprotectoras para el tratamiento de la enfermedad de Parkinson (Unzeta et al. 2011).

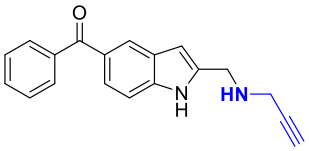
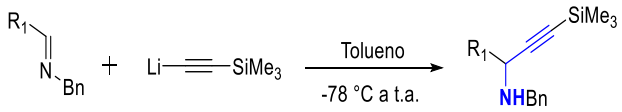


Figura 1. Estructura de PF9601N.

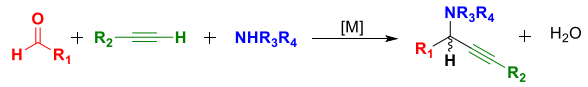
Tradicionalmente las propargilaminas son preparadas a partir de la adición de carbaniones hacia los enlaces C=N de iminas (Bloch et al. 1998). Debido a la baja acidez del grupo C-H acetilénico, es necesario utilizar especies organometálicas de litio y magnesio principalmente (Esquema 1).



Esquema 1

La primordial desventaja de utilizar sales alquino-metálicas para la preparación de propargilaminas, es la cantidad estequiometrica necesaria del reactivo organometálico. Adicionalmente, el uso de reactivos sensibles a la humedad como los de Grignard y de litio, requieren de un control estricto en las condiciones de reacción y desde luego, de una atmósfera inerte. En consecuencia, se requiere de una ruta suave y de economía atómica (Trost, 1995) más eficiente hacia la síntesis de propargilaminas.

La reacción-A^3 es una reacción de multicomponentes que permite la preparación de propargilaminas a partir de aldehídos, aminas y alquinos terminales en un procedimiento *one-pot* empleando un catalizador con un metal de transición y generando agua como único subproducto (Esquema 2).



Esquema 2

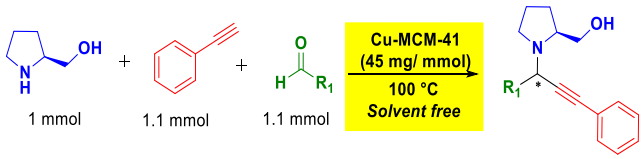
El primer trabajo aplicando la reacción A^3 se reportó por el grupo de Dax (McNally et al. 1998) describiendo la síntesis de propargilaminas en fase sólida de tres componentes tipo Mannich. A partir de este reporte inicial, diversos complejos y ligantes con metales de transición de cobre (Gommermann et al, 2003; Lu et al. 2009; Cardoso et al. 2013), iridio (Sakaguchi et al. 2001; Fisher et al. 2001) y oro principalmente (Wei et al. 2003; Lo et al. 2006), se han probado para realizarla de modo estereoselectivo bajo la catálisis homogénea. Como se ha mencionado, las propargilaminas ópticamente activas son compuestos clave para una variedad de moléculas biológicamente activas y las reacciones del tipo A^3 estereoselectivas, proporcionan una ruta conveniente para esta clase de compuestos.

En catálisis heterogénea, las reacciones de multicomponentes ofrecen una ruta sostenible con elevada economía atómica y amigable con el medio ambiente debido a que se puede llevar a cabo en una etapa de reacción con un tratamiento simple y la recuperación y reutilización del catalizador en algunos casos (Polshettiwar et al. 2010).

Metodología

Procedimiento *one-pot* para la síntesis diastereoselectiva de las propargilaminas

En un matraz de 5 mL con agitador magnético, se colocó 1.1 mmol de fenilacetileno, 1 mmol de *L*-prolinol, 1.1 mmol del aldehído correspondiente y 45 mg del catalizador Cu-MCM-41. La mezcla de reacción se calentó a 100°C y se siguió por TLC hasta el consumo total del prolinol (Esquema 3).



Esquema 3

Posteriormente, a la mezcla de reacción se adicionó 5 mL de EtOAc, se centrifugó a 2500 rpm durante 10 minutos y el disolvente se evaporó a presión reducida. El crudo de reacción se utilizó directamente para determinar la relación diastereomérica (dr) por medio

de la RMN ^{1}H al comparar el valor de las integrales de cada hidrógeno de los nuevos centros asimétricos generados en cada una de las reacciones (Figura 2).

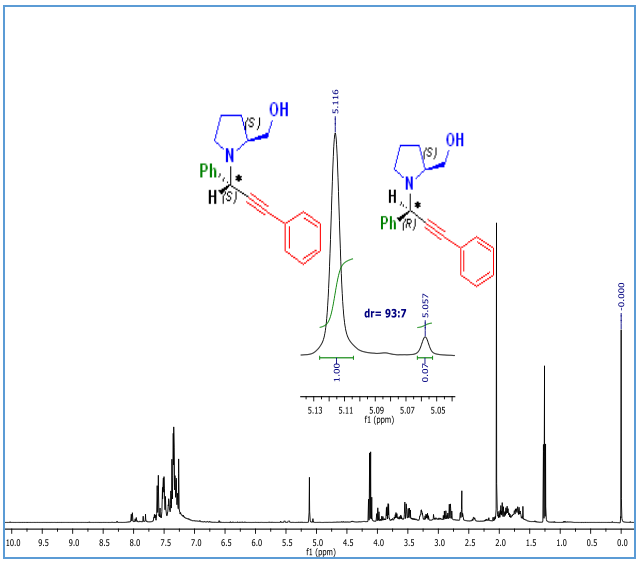


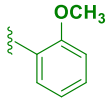
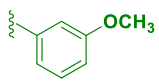
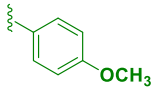
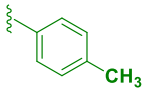
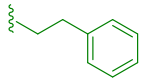
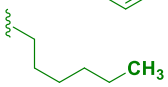
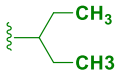
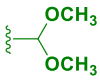
Figura 2. RMN ^{1}H de las propargilaminas.

Finalmente, la mezcla se purificó a través de cromatografía flash en columna y el diastereoisómero mayoritario se caracterizó espectroscópicamente.

Discusión y Resultados

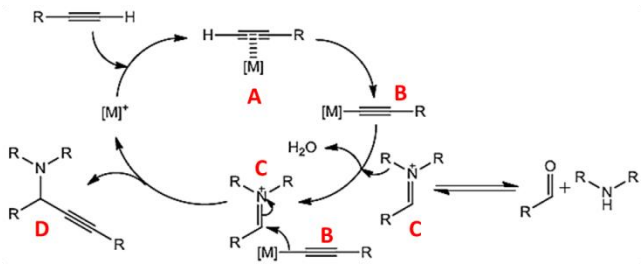
En la tabla 1 se resumen los resultados obtenidos de acuerdo a nuestro protocolo establecido.

Tabla 1. Rendimiento químico y relación diasteroisomérica.

Ensayo	R_1=	Rendimiento químico	Relación diastereomérica (d.r.)
1		65%	93:7
2		60%	8:1
3		55%	9:1
4		58%	9:1
5		62%	9:1
6		68%	9:1
7		65%	9:1
8		82%	86:14
9		75%	98:2
10		30%	2:1

Como se puede apreciar, la reacción se llevó a cabo con buenos rendimientos químicos al utilizar diferentes aldehídos comercialmente disponibles e incluso no sólo aromáticos, sino también de cadena abierta como el caso del ensayo 8 donde también presentó buena diastereoselectividad, a excepción de ciertos aldehídos cristalinos o sólidos que se utilizaron en los ensayos preliminares en donde la reacción no procedió.

Con base en estos resultados, tentativamente se ha propuesto un posible mecanismo (Peshkov et al. 2012) para la formación de las propargilaminas. La etapa clave en la reacción es la formación *in situ* de un acetiluro **B** vía activación del enlace C-H del alquino terminal. La formación de este complejo ha sido poco estudiada y se cree que opera a través de un complejo π metal-alquino **A**. Finalmente el acetiluro **B** reacciona con el ion iminio **C** para generar la propargilamina **D** y a su vez la regeneración del catalizador metálico **[M]**$^+$ (Esquema 4).



Esquema 4

Conclusiones

Se logró establecer una metodología simple y eficiente para la síntesis diastereoselectiva de propargilaminas. El protocolo funciona de manera apropiada con la única limitante de utilizar aldehídos líquidos y con punto de ebullición mayor a 100°C. La configuración absoluta de cada uno de los productos obtenidos, así como el mecanismo que opera para la diastereoselectividad, está en proceso y será reportado a su debido curso.

Agradecimientos

Nuestro más sincero agradecimiento a la UAM-Azcapotzalco por las facilidades brindadas para la realización de este proyecto y a CONACyT por el apoyo económico otorgado (proyecto No. 181448). Agradecemos también al grupo de trabajo de la Dra. Deyanira Ángeles Beltrán por el catalizador Cu-MCM-41 proporcionado para llevar a cabo estos estudios.

Referencias

Bloch R. (1998). Additions of Organometallic Reagents to C=N Bonds: Reactivity and Selectivity. *Chem. Rev.*, 98: 1407-1438.

Cardoso F.S.P., Abboud, K.; Aponick, A. (2013). Design, Preparation, and Implementation of an Imidazole-Based Chiral Biaryl P, N-Ligand for Asymmetric Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 135: 14548-14551.

Fischer C., Carreira E.M. (2001). Direct Addition of TMS-acetylene to Aldimines Catalyzed by a Simple, Commercially Available Ir(I) Complex. *Org. Lett.,* 3: 4319-4321.

Fleming J.J., Du Bois J. (2006). A Synthesis of (+)-Saxitoxin. *J. Am. Chem. Soc*., 128: 3926-3927.

Gommermann N., Koradin C., Polborn K., Knochel, P. (2003). Enantioselective, Copper(I)-Catalyzed Three-Component Reaction for the Preparation of Propargylamines. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42: 5763-5766.

Harvey D., Sigano D. (1996). Synthesis of Cyclopropylpyrrolidines via Reaction of N-Allyl-N-propargylamides with a Molybdenum Carbene Complex. Effect of Substituents and Reaction Conditions. *J. Org. Chem.*, 61: 2268-2272.

Jiang B., Xu M. (2004). Highly Enantioselective Construction of Fused Pyrrolidine Systems That Contain a Quaternary Stereocenter: Concise Formal Synthesis of (+)-Conessine. *Angew. Chem., Int. Ed*., 43: 2543-2546.

Lo V.K.Y., Liu Y., Wong M.K., Che C.M. (2006). Gold(III) Salen Complex-Catalyzed Synthesis of Propargylamines via a Three-Component Coupling Reaction. *Org. Lett.*, 8: 1529-1532.

Lu Y., Johnstone, T.C., Arndtsen B.A. (2009). Hydrogen-Bonding Asymmetric Metal Catalysis with α-Amino Acids: A Simple and Tunable Approach to High Enantioinduction. *J. Am. Chem. Soc.*, 131: 11284-11285.

McNally J., Youngman M., Dax S. (1998). Mannich Reactions of Resin-Bound Substrates: 2. A Versatile Three-Component Solid-Phase Organic Synthesis Methodology. *Tetrahedron Lett.*, 39: 967-970.

Peshkov V.A., Pereshivko O.P., Van der Eycken E.V. (2012). A walk around the A^3-coupling. *Chem. Soc. Rev.*, 41: 3790-3807.

Polshettiwar V., Varma R.S. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chem*., 12: 743-754.

Sakaguchi S., Kubo T., Ishii Y. (2001). A Three-Component Coupling Reaction of Aldehydes, Amines, and Alkynes. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 40: 2534-2536.

Trost B. (1995). Atom Economy-A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 34: 259-281.

Unzeta M., Sanz E. (2011). *International review of neurobiology*; Elsevier Inc.; Vol. 100, pp. 217.

Wei C., Li C.J. (2003). A Highly Efficient Three-Component Coupling of Aldehyde, Alkyne, and Amines via C-H Activation Catalyzed by Gold in Water. *J. Am. Chem. Soc.*, 125: 9584-9585.

Weyrauch J.P., Hashmi A.S.K., Schuster A., Hengst T., Schetter S., Littmann A., Rudolph M., Hamzic M., Visus J., Rominger F., Frey W., Bats J. W. (2010). Cyclization of Propargylic Amides: Mild Access to Oxazole Derivatives. *Chem. Eur. J.*, 16: 956-963.

YamamotoY., Hayashi H., Saigoku T., Nishiyama H. (2005). Domino Coupling Relay Approach to Polycyclic Pyrrole-2-carboxylates. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 10804-10805.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis multicomponente de 2-oxa-10,12,14 triazatetraciclo [7.5.1.0^{1,9}.0^{10,13}]pentadeca-2,4,6,11-tetraeno: un caso particular de efecto estereoelectrónico

Nolasco Fidencio Juan Jesús[1], Ríos Guerra Hulme[2*], Penieres Carrillo José Guillermo[2], Guevara Balcázar Gustavo[1], Delgado Reyes José Francisco[3]

[1]Escuela Superior de Medicina, Sección Estudios de Posgrado e Investigación, IPN, Plan de San Luis y Díaz Mirón, Col. Santo Tomás, Ciudad de México, CP. 11340, México.
[2]Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán C-1, Dpto. de Ciencias Químicas, UNAM, Av. 1° de Mayo s/n, Sta. Ma. Gpe. las Torres, Cuautitlán Izcalli, Edo. México, C.P. 54740, México.
[3]Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, Dpto. de Química Orgánica, IPN, Prolongación Carpio y Plan de Ayala, Casco de Santo Tomás, Ciudad de México, CP. 11340, México.

*Autor para correspondencia: hulmerg@yahoo.com

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

26/Julio/2016

Palabras clave

Diseño racional de reacciones multicomponente, reacción de Biginelli, efectos estereoelectrónicos

Keywords

Rational design of Multicomponent reactions, Biginelli reaction, stereoelectronic effects

RESÚMEN

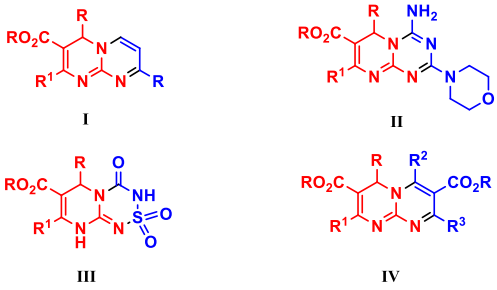
Se estudió una reacción de cuatro componentes tipo Biginelli usando 3-oxopentanoato de etilo como compuesto metileno activo para la preparación de análogos de Emmacina como agentes anti-SARM. Inesperadamente, la reacción con derivados de salicilaldehído y un agente 1,2-difuncional produjo la formación del 2-oxa-10,12,14-triazatetraciclo [7.5.1.0^{1,9}.0^{10,13}]pentadeca-2,4,6,11-tetraeno **10a-c** en lugar del 2-cianoimino-4(2-hidroxifenil)-3,4-dihidro(1*H*) dihidropirimidina **8a-c** esperado como producto normal de esta reacción. Se encontró que la formación de este producto heterotetracíclico está regulada por efectos estereoelectrónicos. También se comenta sobre los resultados que contrastan con los productos Biginelli con estructura de 9-metil-11-oxo-8-oxa-10,12-diazatriciclo [7.3.1.0^{2,7}]trideca-2,4,6-trieno.

ABSTRACT

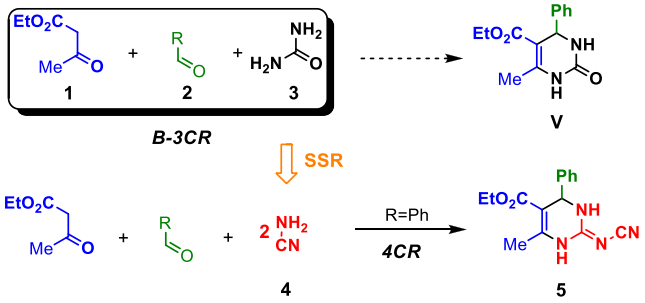
A one-pot four component Biginelli-type reaction is examined using ethyl 3-oxopentanoate as active methylene compound for the preparation of Emmacine analogues as anti-MRSA agents. Unexpectedly, the reaction with salicylaldehyde derivates and 1,2-difunctional agent afforded 2-oxa-10,12,14-triazatetraciclo [7.5.1.0^{1,9}.0^{10,13}] pentadeca-2,4,6,11-tetraene **10a-c** compounds instead of the expected 2-cyanoimino-4(2-hidroxyphenyl)-3,4-dihydropyrimidine **8a-c**. It was found that the formation of this heterotetracyclic product is mainly controlled by stereoelectronic effects. Previous controversial results as to the structure of the Biginelli product, namely oxygen-bridged compound, 9-methyl-11-oxo (or thioxo)-8-oxa-10,12-diazatricyclo [7.3.1.0^{2,7}] trideca-2,4,6-triene are also discussed.

Introducción

La reacción multicomponente clásica de Biginelli (B-3CR) – una reacción de ciclocondensación entre una mezcla de β-cetoéster, arenocarbaldehído y urea en medio prótico ácido (Esquema 1) – forma parte de los métodos importantes en la investigación de nuevos moduladores de dianas biológicas con estructura de dihidropirimidina (DHPM). Actualmente, este esqueleto representa un farmacóforo relevante dentro de la Química Medicinal y recientemente ha sido explorado como un potente antibiótico anti-SARM (Thomas et al. 2008) e inhibidor del virion de la hepatitis B (Bourne et al. 2008). Adicionalmente, ha encontrado importante aplicación como bloque constructor para la síntesis de alcaloides marinos y en la generación de pequeñas librerías moleculares altamente nitrogenadas **I-IV** de interés biológico (Wipf et al. 2013). Sin embargo, el inconveniente principal la reacción B-3CR se atribuye a su limitada variabilidad estructural, concretamente sobre el fragmento N1-C2-N3 del núcleo de la DHPM. Lo anterior se ha atribuido al uso casi exclusivo de urea y tiourea como bloques constructores en la B-3CR. Por lo tanto, las estrategias tipo Biginelli y los métodos de derivatización constituyen una vía de investigación importante para la síntesis de DHPM estructuralmente diversas de importancia medicinal, así como para la preparación de bloques constructores con patrones estructurales relevantes para la química orgánica preparativa.



Como parte de nuestra investigación orientada a la generación de diversidad molecular de los productos Biginelli vía estrategias multicomponente alternas y su aplicación en la investigación de nuevos moduladores de la enzima dihidrofolato reductasa, hemos desarrollado una reacción de cuatro componentes (4CR) potencialmente útil para la preparación de nuevos esqueletos de DHPM con diversidad de ligando sobre el C2. Esta reacción modificada de la B-3CR se basa en una estrategia de diseño racional de reacciones multicomponentes, concretamente se ha explorado un protocolo de sustitución de un solo reactante. Bajo este esquema sintético, se ha incorporado la cianamida **4** como un nuevo bloque constructor tipo 1,2-difuncional. Este sustrato formalmente representa un sintón d^1+a^2 que funciona como un equivalente sintético de guanidina. Su reacción en condicion prótica regulada (pH 4-5) con sustratos β-cetoésteres **1** y arenocarbaldehídos **2** genera sistemas heterocíclicos de 2-cianoimino-3,4-dihidro-1*H*-pirimidina **5**(Esquema 1).



Esquema 1. Bloques constructores típicos usados en la sintesis de dihidropirimidonas **V** vía una **B-3CR**. La sustitución de **3** por **4** conduce a la formación de 2-cianoimino-3,4-dihidro-1*H*-pirimidinas **5**.

Considerando que no existen reportes en la literatura química ninguna estrategia multicomponente que permita la síntesis de esqueletos de DHPM fusionado con anillo de 1,3-diazet-2(1*H*)-imino, hemos explorado el alcance de nuestro método, sin precedente en la síntesis orgánica, para la preparación de nuevas moléculas de Biginelli estructuralmente mas elaboradas con estructura de 2-oxa-10,12,14-triazatetraciclo[7.5.1.$0^{1,9}$.$0^{10,13}$]pentadeca-2,4,6,11-tetraeno **10a-c**.

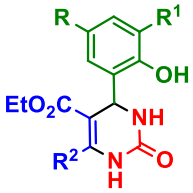
Metodología

Los productos Biginelli **10a-c** se sintetizaron usando una variante de la 4CR reportada previamente por nuestro grupo de trabajo (Ríos et al. 2008).

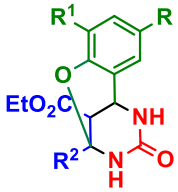
Resultados y discusión

La reacción 4CR se promovió usando una mezcla de **4**, **6a-c** y **7** (Figura 1) en una relación molar de 2:1:1 bajo condiciones de reacción reguladas (pH 4-5) relativamente simple. El análisis espectroscópico de los productos de reacción obtenidos y con rendimientos superiores al 50%, no aportan evidencias de la formación de los compuestos Biginelli tipo **8a-c**. Igualmente se descartó la formación de los posibles productos Biginelli oxa-puenteados **9a-c** (Figura 1).

Esto, en referencia a la preparación de dihidropirimidonas **VI** y dihidropirimidonas oxa-puenteada **VII** en condiciones de reacción típicas de Biginelli usando sustratos derivados de salicilaldehído. Los resultados de estas reacciones se han atribuido a efectos estéricos o electrónicos que dependen particularmente de las condiciones experimentales (Liu et al. 2014; Chen et al. 2010).



VI



VII

Sin embargo, los análisis espectroscópicos de RMN-mono y bidimensional de los productos aislados de la 4CR, proporcionan evidencias sustanciales que sugieren la formación de una nueva clase de molécula estructuralmente más elaborada de naturaleza tetracíclica con esqueleto de 2-oxa-10,12,14-triazatetraciclo[7.5.1.$0^{1,9}$.$0^{10,13}$]pentadeca-2,4,6,11 tetraeno **10a-c**.

En consecuencia, se plantea que esta reacción de ciclocondensación cursa por una secuencia de reacciones multi-etapa tipo Tandem. Esta hipótesis plantea la formación inicial *in situ* de los derivados de la 2-cianoimino-3,4-dihidro-1*H*-pirimidina **8**, la cual experimenta una reacción de ciclación posterior en el medio débilmente ácido impuesto para generar la formación transitoria de la especie Biginelli oxa-puenteado **9**. La postulación de este intermediario reactivo resulta clave para explicar la reacción de anulación final que conlleva a la formación del sistema 1,3-diazetimino observado en el producto **10**. Se prevé que la reactividad de esta especie química está gobernada por efectos estereoelectrónicos que resultan de la configuración y conformación que impone la formación del puente de oxígeno sobre la estructura tricíclica. En base a este razonamiento químico se consideró plausible la formación del sistema 1,3-diazetimino, bajo la premisa de que reúne las condiciones permitidas, de acuerdo con la regla de Baldwin, para que ocurra una reacción de anulación tipo 4-exo-dig que involucre los centros reactivos del N10 nucleofílico del fragmento DHPM y el carbono electrofílico de la función –CN enlazado al C11, como se ilustra en su representación orbital en la Figura 1.

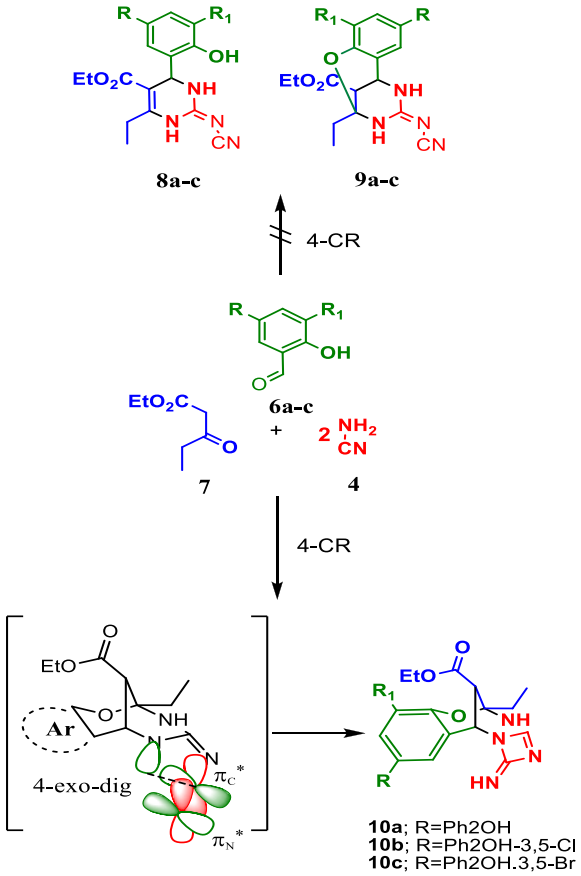


Figura 1. Síntesis de DHPMs **10a-c** via una reaccion Tandem basada en cianamida **4**.

Este modelo asume: i) que la hibridación *sp* del fragmento ciano proporciona dos orbitales π^* ortogonales, donde el orbital π_C^* adopta una orientación *coplanar* con respecto al plano del nuevo anillo. Esta orientación orbital favorece la interacción orbital HOMO-LUMO que origina el enlace δ_{CN} para la formación del producto **10** termodinámicamente estable, y ii) la existencia de una conformación altamente favorecida que explica la obtención de un solo regioisómero.

Conclusiones

Se ha desarrollado un nuevo método para la preparación de moléculas con estructura de 2-oxa-10,12,14-triazatetraciclo[7.5.1.$0^{1,9}$.$0^{10,13}$]pentadeca-2,4,6,11-tetraeno mediante una reacción Tandem. Este protocolo multicomponente resulta potencialmente atractivo para la síntesis de nuevos productos de Biginelli altamente nitrogenados con patrones estructurales de interés académico y/o farmacológico.

Referencias

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 Virology.*, 82:10262–10270.

Cheng Q., Wang Q., Xu X., Ruan M., Yao H., Yang X. (2010). Solvent-Free Synthesis of Monastrol Derivatives Catalyzed by $NaHSO_4$. *J. Heterocyclic Chem*., 47:624-628.

Liu Q., Xu J., Teng F., Chen A., Pan N., Zhan W. (2014). Studies on the Biginelli Reactions of Salicylaldehyde and 2-Hydroxyl-naphthaldehyde. *J Heterocycl Chem*., 51:741-746.

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.

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.

Wipf P., Arnold D.M., LaPorte M.G., Anderson S.M. (2013). Condensation reactions of guanidines with bis-electrophiles: formation of highly nitrogenous heterocycles. *Tetrahedron.*, 69:7719-7731.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Estudio de la reacción de Cannizzaro de aldehídos aromáticos monosustituidos mediante irradiación de microondas

Ramírez Quirós Yara*, Tejeda Lozada Maricarmen

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: yararq@correo.uam.azc.mx

Recibido:

10/Junio/2016

Aceptado:

30/Julio/2016

Palabras clave

Cannizzaro, microondas, aldehído

Keywords

Cannizzaro, microwave, aldehyde

RESUMEN

En este trabajo se estudió la reacción de Cannizzaro llevada a cabo mediante el método convencional y el método en microondas para el benzaldehído, *p*-nitrobenzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído. Al comparar los resultados por ambos métodos se observa que el método en microondas permite obtener los mismos resultados que el método convencional, pero en tiempos mucho más cortos. En los dos diferentes métodos se obtuvieron como resultado para cada aldehído los mismos productos, los cuales se aislaron y caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja (IR) y de resonancia magnética nuclear de protones (RMN ^{1}H). Además, se estudió el efecto de los sustituyentes (en posición *para*) sobre la reactividad en la reacción de Cannizzaro, observándose que el aldehído con un grupo electroatractor reacciona más fácilmente. También se estudió el efecto de la potencia de la irradiación por microondas sobre los rendimientos de la reacción, dando como resultado que en tiempos de reacción similares una mayor potencia da lugar a rendimientos mayores.

ABSTRACT

In this work, it was studied Cannizzaro's reaction that it was carried out through the conventional and microwave method for the benzaldehyde, *p*-nitrobenzaldehyde and *p*-methoxybenzaldehyde. Comparative results by both methods show that microwave method makes it possible to achieve the same results as in the conventional method but in much shorter times. In the two different methods were obtained as a result for each aldehyde the same products, which were isolated and characterized by infrared spectroscopy (IR) and by nuclear magnetic resonance of Proton (^{1}H NMR). In addition, it was studied the effect of the *para*-substituents on the reactivity in the Cannizzaro reaction, noting that the aldehyde with an electron withdrawing group reacts more easily. Also, it was studied the effect of irradiation power microwave on reaction yields, resulting in that in similar reaction times a higher power gives rise to higher yields.

Introducción

La reacción de Cannizzaro (Figura 1) es un clásico de oxidación-reducción en aldehídos sin hidrógenos alfa, que al ser tratados con un álcali producen un ion carboxilato (producto oxidado) y un alcohol (producto reducido) (March, 2007). Esta reacción es característica de los aldehídos aromáticos y se considera un método barato para la obtención de ácidos benzoicos y alcoholes bencílicos, mismos que tienen amplios usos en la industria para la preparación de perfumes, productos farmacéuticos, cosméticos, colorantes, disolventes, entre otros.

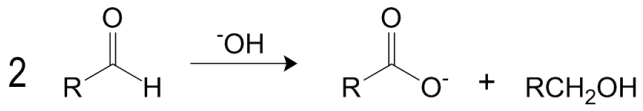


Figura 1. Reacción de Cannizzaro.

Se han explorado diversas técnicas para llevar a cabo esta reacción, con la finalidad de obtener mayores rendimientos y tiempos de reacción más cortos, como son el empleo de catalizadores, la triboquímica (Melgar et al. 2010), la sonoquímica (Entezari y Shameli, 2000) y la irradiación de microondas (Pourjavadi et al. 2002; Rajender et al. 1998; Subba et al. 2002). La técnica de irradiación de microondas presenta ventajas, como el ahorro de tiempo y energía, la generación de menos subproductos, la optimización de rendimientos, además de ser una herramienta totalmente fiable y segura con una simplicidad operativa. A pesar de que en la literatura se han encontrado reportes de la reacción de Cannizzaro bajo la irradiación de microondas, estas reacciones se han realizado sólo en hornos de microondas domésticos, los cuales presentan la desventaja por no poder controlar adecuadamente el campo electromagnético, por lo que resultó de interés estudiar el comportamiento de esta reacción en un reactor de microondas que sípermitecontrolar el campo electromagnético adecuadamente.

En el presente trabajo se busca comparar los tiempos de reacción y rendimiento entre las reacciones de Cannizzaro del benzaldehído, *p*-metoxibenzaldehído y *p*-nitrobenzaldehído efectuadas por el método convencional (Davidson y Bogert, 1935) y por el método en microondas, así como el efecto del tiempo y la potencia de irradiación sobre el rendimiento de la reacciónefectuada por microondas para los distintos aldehídos. También se pretende determinar si la presencia de un grupo electrodonador o electroatractor en la posición 4 del aldehído aromático influye en el rendimiento de la reacción.

Metodología

Se estudió la reacción de Cannizzaro del benzaldehído, *p*-nitrobenzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído.

Para esta reacción se emplearon dos técnicas: la técnica convencional (Davidson y Bogert, 1935), que consistió en refluir una solución acuosa de los reactivos benzaldehído e hidróxido de sodio duranteun tiempo determinado, y mediante la irradiaciónde microondas en un reactor CEM Discover.

La identificación de los productos obtenidos de todas las reacciones se hizo mediante espectroscopia infrarroja (IR) en un en un espectrómetro Bruker Alpha FT-I y espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^{1}H) en un espectrómetro marca Bruker de 400 MHz provisto con un imán modelo Ascend 400 y usando como disolvente cloroformo deuterado.

Los ácidos carboxílicos obtenidos resultaron ser sólidos y se les determinó su punto de fusión en un aparato marca Büchi modelo M-565.

Método convencional

En un matraz redondo de 25 mL provisto con un condensador y agitación magnética se disolvieron 15 mmol de hidróxido de sodio en 3 mL de agua destilada, después se adicionaron 15 mmol del aldehído y el matraz se calentó a reflujo durante 2.5 horas, transcurrido ese tiempo se dejó enfriar y la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación y se extrajo con diclorometano.

La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó el disolvente en el evaporador rotatorio para obtener el alcohol bencílico correspondiente. La fase acuosa se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado hasta pH 4 para que precipitara el ácido carboxílico correspondiente, el cual se filtró, lavó hasta pH neutro y secó.

Las mezclas de reacción del *p*-metoxibenzaldehído y *p*-nitrobenzaldehído se extrajeron con acetato de etilo porque los productos no fueron muy solubles en diclorometano.

Método asistido por microondas

Las reacciones asistidas por microondas se llevaron a cabo a tres diferentes tiempos (5, 10 y 15 min) y a dos diferentes potencias (10 y 50 watts) para cada aldehído en un microondas CEM Discover, fijando la temperatura de operación en 100°C.

En un tubo reactor con una barra de agitación se disolvieron 15 mmol de hidróxido de sodio en 3 mL de agua destilada. A esta solución básica se adicionaron 15 mmol del aldehído, el tubo se colocó en el microondas bajo las condiciones de tiempo y potencia mencionadas anteriormente. Para mantener la temperatura estable fue necesario conectar un compresor al equipo de microondas. El aislamiento de los productos de la reacción asistida por microondas se realizó mediante extracción, de la misma forma que el indicado para las reacciones del método convencional.

Transcurrido el tiempo de irradiación, se dejó enfriar y la mezcla de reacción se colocó en un embudo de separación y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se destiló el disolvente en el evaporador rotatorio para obtener el alcohol bencílico correspondiente. La fase acuosa se neutralizó con ácido clorhídrico concentrado hasta pH 4 para que precipitara el ácido carboxílico correspondiente, el cual se filtró, lavó hasta pH neutro y secó.

Las mezclas de reacción del *p*-metoxibenzaldehído y *p*-nitrobenzaldehído se extrajeron con acetato de etilo porque los productos no fueron muy solubles en diclorometano.

Resultados y discusión

Reacción del benzaldehído

Se llevó a cabo la reacción de Cannizzaro del benzaldehído tanto por el método convencional como por el método con irradiación de microondas. En todos los experimentos se aisló un sólido de la fase acuosa y de la fase orgánica un líquido, los cuales se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y por resonancia magnética nuclear de protón. Los espectros IR de los productos de todos los experimentos en microondas fueron similares a los espectros de los productos de la reacción efectuada de manera convencional.

En el espectro IR que corresponde al sólido aislado de la fase acuosa (Figura 2A), se observa la banda característica de un ácido carboxílico, ésta banda es ancha debido a la formación de puentes de hidrógeno, va desde 3300 a 2400 cm^{-1} que corresponde al enlace O-H y la banda 931.81 cm^{-1} del enlace O-H fuera del plano, también se observa la banda 1582.30 cm^{-1} del enlace C=O y dos bandas en 1420.67 y 1289.14 cm^{-1} características del grupo carboxilo. Además, se pueden observar las bandas características del grupo funcional de los aromáticos *mono*-sustituidos, las cuales son dos y corresponden al enlace C-H, encontrándose a 704.96 y 666.24 cm^{-1}. Con esta información podemos concluir que el sólido es el ácido benzoico.

En el espectro IR que corresponde al líquido aislado de la fase orgánica (Figura 2B), se observan las bandas características de un alcohol, una banda aguda que va de 3300 a 3600 cm^{-1} que corresponde al enlace O-H y la banda característica de un alcohol primario en 1021.81 cm^{-1} que corresponde al enlace C-O. También se encuentran otras bandas presentes que corresponden al benzaldehído que no reaccionó.

En el espectro de RMN ^1H del ácido benzoico aislado de la fase acuosa se observan las siguientes señales: la señal del protón del grupo carboxilo (CO_2H) en 13.5 ppm, en 8.2 ppm los protones en posición *orto*, en 7.7 ppm el protón en posición *para* y en 7.5 ppm los protones en posición *meta*. Estas mismas señales se observan en el espectro obtenido de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS, organizada por el National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón, para el mismo compuesto (Figura 2C).

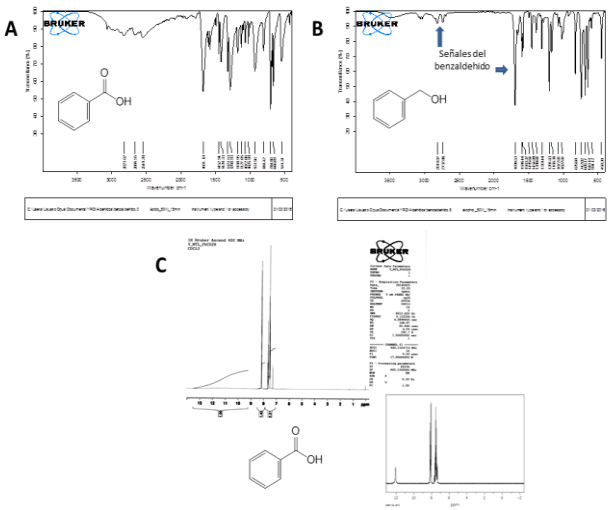


Figura 2. Productos de la reacción de Cannizzaro del benzaldehído **A**. Espectro IR del ácido benzoico obtenido de la fase acuosa **B**. Espectro IR del alcohol bencílico obtenido de la fase orgánica. **C**. Espectros de RMN ^1H del ácido benzoico: experimental y de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS organizada por el National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón.

Los puntos de fusión de los ácidos benzoicos obtenidos por ambos métodos resultaron similares entre sí y compararon bien con los descritos en las fichas internacionales de seguridad química.

Reacción del *p*-metoxibenzaldehído

La reacción de Cannizzaro del *p*-metoxibenzaldehído llevada a cabo tanto por el método convencional como por el método con irradiación de microondas dio lugar a un sólido, aislado de la fase acuosa, y un líquido, aislado de la fase orgánica, los cuales también se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y por resonancia magnética nuclear de protón. También los espectros IR de los productos de los experimentos en microondas fueron similares a los espectros de los productos de la reacción efectuada de manera convencional.

En el espectro IR que corresponde al sólido aislado de la fase acuosa (Figura 3A), se observa la banda característica de un ácido carboxílico, ésta banda es ancha debido a la formación de puentes de hidrógeno, va desde 3300 a 2300 cm^{-1} que corresponde al enlace O-H y la banda 927.97 cm^{-1} del enlace O-H fuera del plano, también se observa la banda 1680.73 cm^{-1} del enlace C=O y dos bandas en 1427.19 y 1264.04 cm^{-1} características del grupo carboxilo. Con esta información podemos concluir que el sólido es el *p*-metoxibenzoico.

El espectro IR que corresponde al líquido aislado de la fase orgánica (Figura 3B), resultó idéntico al del aldehído de partida, el *p*-metoxibenzaldehído, ya que se observan las bandas características del grupo aldehído que corresponden a enlaces C-H que aparecen en 2737.36 y 2839.46 cm^{-1}, y la banda del enlace C=O que aparece a 1679.8 cm^{-1}. Del alcohol *p*-metoxibenzoico no se alcanzan a distinguir con claridad las señales, sin embargo, su existencia fue confirmada por la espectroscopía de RMN ^1H.

En el espectro de RMN ^1H del compuesto obtenido de la fase acuosa y que corresponde al ácido *p*-metoxibenzoico, se observa lo siguiente: la señal de los protones correspondientes al grupo CH_3-O en 3.9 ppm, en 8.1 ppm los protones de la posición *orto*, en 6.9 ppm la señal de los protones de la posición *meta* y en 9.9 ppm tenemos una señal pequeña que corresponde al protón del grupo carboxilo (CO_2H). Estas mismas señales se observan en el espectro de este compuesto obtenido de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS (Figura 3C).

En el espectro de RMN ^1H del líquido obtenido de la fase orgánica se observan predominantemente las señales del alcohol *p*-metoxibencílico: en 2.17 ppm la señal del protón del hidroxilo, en 3.80 ppm la señal de los protones del grupo CH_3-O, en 4.60 ppm la señal de los protones del metileno del bencilo, en 6.88 ppm la señal de los protones en meta respecto al grupo hidroximetilo y en 7.30 ppm la señal de los protones en *orto* respecto al grupo hidroximetilo, y también se observan en menor proporción las señales del *p*-metoxibenzaldehído. Las mismas señales del alcohol *p*-metoxibencílico se observan en el espectro de este compuesto obtenido de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS (ver Figura 3D).

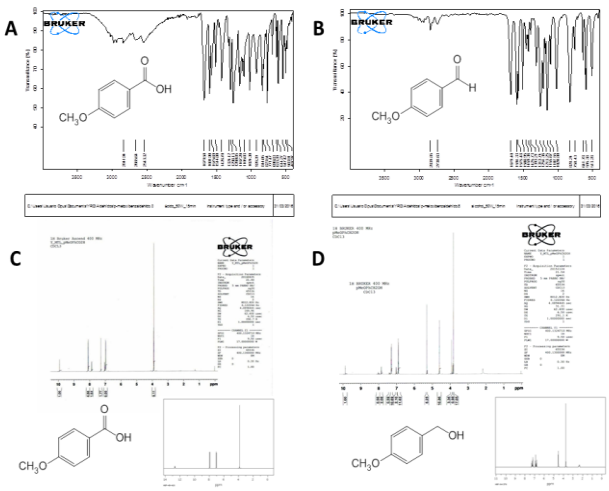


Figura 3. Productos de la reacción de Cannizzaro del *p*-metoxibenzaldehído **A**. Espectro IR del ácido *p*-metoxibenzoico obtenido de la fase acuosa **B**. Espectro IR del alcohol *p*-metoxibenzaldehído obtenido de la fase orgánica. **C**. Espectros de RMN ^1H del ácido *p*-metoxibenzoico: experimental y de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS del National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón. **D**. Espectros de RMN ^1H del alcohol *p*-metoxibencílico: experimental y de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS.

Los puntos de fusión de los ácidos *p*-metoxibenzoicos obtenidos por ambos métodos resultaron similares entre sí y compararon bien con los descritos en las fichas internacionales de seguridad química.

Reacción del *p*-nitrobenzaldehído

La reacción de Cannizzaro del *p*-nitrobenzaldehído llevada a cabo tanto por el método convencional como por el método con irradiación de microondas dio lugar a productos sólidos tanto de la fase acuosa como de la fase orgánica, los cuales también se caracterizaron por espectroscopía de infrarrojo y por resonancia magnética nuclear de protón. Nuevamente los espectros IR de los productos de los experimentos en microondas fueron similares a los espectros de los productos de la reacción efectuada de manera convencional.

En la figura 4 se muestran los espectros de IR de los productos aislados de la fase acuosa y orgánica de la reacción del *p*-nitrobenzaldehído, y el espectro de RMN ^{1}H del sólido obtenido de la fase orgánica, que resultó ser el alcohol *p*-nitrobencílico. En el caso del ácido *p*-nitrobenzoico el espectro no se pudo obtener ya que fue muy poco soluble en cloroformo y se precipitó el sólido en el tubo de resonancia, interfiriendo con el proceso de adquisición de datos.

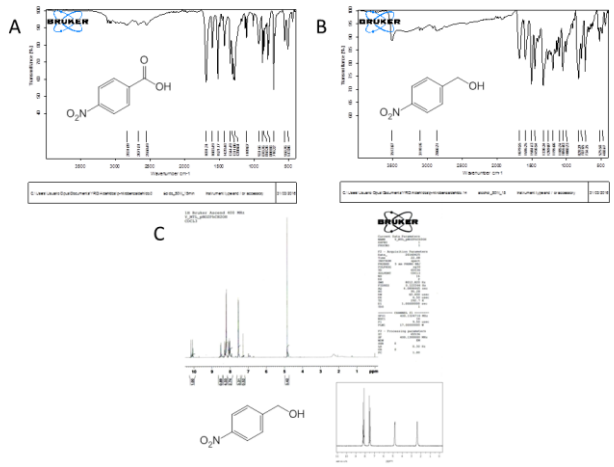


Figura 4. Productos de la reacción de Cannizzaro del *p*-nitrobenzaldehído. **A**. Espectro IR del ácido *p*-nitrobenzoico obtenido de la fase acuosa **B**. Espectro IR del alcohol *p*-nitrobencílico obtenido de la fase orgánica. **C**. Espectros de RMN ^{1}H del alcohol *p*-nitrobencílico: experimental y de la base de datos de compuestos orgánicos SDBS organizada por el National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Japón.

En el espectro IR que corresponde al sólido aislado de la fase acuosa (Figura 4A), se observa la banda característica de un ácido carboxílico, que va desde 3200 a 2400 cm^{-1} y que corresponde al enlace O-H y la banda 931.96 cm^{-1} del enlace O-H fuera del plano, también se observa la banda 1603 cm^{-1} del enlace C=O y dos bandas en 1428.08 y 1292.40 cm^{-1} características del grupo carboxilo. Con esta información podemos concluir que el sólido corresponde al ácido *p*-nitrobenzoico.

El espectro IR que corresponde al sólido aislado de la fase orgánica (Figura 4B), se observan bandas características de un alcohol: una banda aguda que va de 3550 a 3400 cm^{-1} que corresponde al enlace O-H y una banda 1196.21 cm^{-1} del enlace C-O, por lo que se concluyó que este espectro corresponde al alcohol *p*-nitrobencílico.

En el espectro de RMN ^{1}H del alcohol *p*-nitrobencílico (Figura 4C) se observa lo siguiente: en 2.27 ppm la señal del protón correspondiente al grupo O-H, en 4.85 ppm la señal de los protones del grupo hidroximetilo, en 7.55 ppm los protones de la posición orto y en 8.23 ppm los protones de la posición meta.

Los puntos de fusión de los ácidos *p*-nitrobenzoicos y los alcoholes *p*-nitrobencílicos obtenidos por ambos métodos resultaron similares entre sí y compararon bien con los descritos en las fichas internacionales de seguridad química.

Comparación de resultados

En la Tabla 1 se muestran los rendimientos de los ácidos carboxílicos obtenidos de la reacción de cada aldehído por ambos métodos: convencional y asistido por microondas. A pesar de que en la reacción de Cannizzaro se espera que se produzcan las mismas moles de alcohol y de ácido carboxílico (50% de cada uno), a partir del *p*-nitrobenzaldehído se obtuvo un rendimiento del ácido *p*-nitrobenzoico por encima del 50% esperado, mientras que del alcohol *p*-nitrobencílico el rendimiento fue muy bajo, lo que sugiere que para este alcohol el proceso de oxidación se lleva a cabo rápidamente, incrementando la proporción del ácido carboxílico aislado. Para los otros aldehídos (benzaldehído y *p*-metoxibenzaldehído), los rendimientos de sus ácidos carboxílicos fueron más bajos y sus respectivos alcoholes prácticamente no pudieron separarse del aldehído que no reaccionó, aunque se evidenció su formación a través de las espectroscopías de IR o de RMN ^{1}H.

Tabla 1. Rendimiento de los ácidos carboxílicos obtenidos de la reacción de Cannizzaro para los distintos aldehídos.

Método	Potencia	Tiempo	Aldehído de partida		
			Benzaldehído	*p-Nitrobenzaldehído*	*p-Metoxibenzaldehído*
Clásico	-	2.5 hr	22.34%	83.85%	4.52%
Microondas	10W	5 min	0.67%	46.47%	4.66%
Microondas	10W	10 min	7.1%	60.33%	7.23%
Microondas	10W	15 min	7.15%	60.43%	7.35%
Microondas	50W	5 min	7.13%	61.7%	3.72%
Microondas	50W	10 min	10.29%	69.12%	6.7%
Microondas	50W	15 min	12.75%	70.1%	7.41%

La evidencia mostró que el *p*-nitrobenzaldehído, que posee un sustituyente electroatractor, dió lugar a los rendimientos más altos de su correspondiente ácido carboxílico, mientras que el *p*-metoxibenzaldehído, que posee un grupo electrodonador, dio lugar a los rendimientos más bajos.

Lo anterior sugiere que sí hay una influencia del sustituyente en el anillo aromático. Sobre la facilidad con la que se puede llevar a cabo la reacción de Cannizzaro, posiblemente disminuyendo o incrementando la distribución electrónica sobre el carbonilo del grupo aldehído, haciéndolo menos o más susceptible al ataque inicial de la base. Se puede observar además que, para una misma potencia, se incrementa el rendimiento conforme aumenta el tiempo de reacción, y que llevar a cabo la reacción por encima de lo diez minutos ya no mejora mucho el rendimiento y sí encarece el proceso por la demanda de energía que involucra.

Al comparar los resultados de los experimentos efectuados a distintas potencias (10 y 50 W), se observa que los rendimientos son mayores a una mayor potencia de irradiación de microondas.

Conclusiones

Se logró efectuar la reacción de Cannizzaro en menos tiempo al hacerla mediante irradiación con microondas y de igual forma se obtienen los mismos productos que por el método convencional. Pese a que los rendimientos obtenidos por el método de microondas en algunos casos son un poco menores, todavía sigue siendo atractivo el método por el enorme ahorro de tiempo.

Basados en los resultados obtenidos en las reacciones de microondas se encontró que, para una determinada potencia de irradiación, a mayor tiempo de reacción se obtienen mayores rendimientos. Por otro lado, se tiene que una potencia de irradiación más alta da lugar a rendimientos mayores.

El aldehído con el sustituyente nitro (NO_2) reacciona más fácilmente y el aldehído con el del sustituyente metoxi (CH_3O) reacciona menos, lo cual demuestra que el sustituyente influye de modo importante en la eficiencia de la reacción.

Agradecimientos

Al Dr. Anatolio Martínez Jiménez por el apoyo brindado con el equipo de microondas.

Referencias

Davidson D., Bogert M.T. (1935). The Preparation of Aromatic Alcohols by the Crossed Cannizzaro reaction with Formaldehyde. *J. Am. Chem. Soc.,* 57, 905-905.

Entezari M.H., Shameli A.A. (2000). Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves I. Cannizzaro reaction. *Ultrasonics Sonochemistry,* 7, 169-172.

March J. (2007). Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure. 6ª Ed., Wiley-Interscience. p. 1863-1865.

Melgar A., Enríquez R.C., Mendoza G.G., Fernández S.L., Elorza G.M.E. (2010). Un Clásico de Química Orgánica en Microescala y con fricción: la reacción de Cannizzaro. *Educación Química,* 21, 178-182.

Pourjavadi A., Soleimanzadeh B., Bagheri M.G. (2002). Microwave-induced Cannizzaro reaction over neutral γ-alumina as a polymeric catalyst. *Reactive and Functional Polymers,* 51, 49-53.

Rajender S.V., Kannan P.N., Per J.L. (1998). Microwave-accelerated crossed Cannizzaro reaction using barium hydroxide under solvent-free conditions. *Tetrahedron Letters,* 39, 8437-8440.

Subba R.B.V., Srinivas R., Yaday J.S., Ramalingam T. (2002). KF-Al_2O_3 Mediated Cross-Cannizzaro Reaction Under Microwave Irradiation. *Synthetic Communications,* 32, 219-223.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química del Petróleo

Universidad Autónoma Metropolitana
QM260

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Efecto de la temperatura de reacción en el hidrotratamiento de aceite Ku-Maloob-Zaap utilizando un heteropoliácido ($H_3PMo_{12}O_{40}$)

Vargas Monroy César Ricardo[1,2*], Tobón Gómez Maurilio[2], Sánchez Minero José Felipe[2], Cuevas-García Rogelio[3], Flores Valle Sergio Odín[1]

[1]Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio de Química Verde, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P 07738, México.
[2]Instituto Politécnico Nacional, Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas. Zacatenco, Gustavo A. Madero, Ciudad de México. C.P 07738. México,
[3]Universidad Nacional Autónoma de México, Unidad de Catálisis, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: cer-vam@hotmail.com

Recibido:

1/Junio/2016

Aceptado:

12/Julio/2016

Palabras clave

Hidrotratamiento, crudo pesado, heteropoliácido ($H_3PMo_{12}O_{40}$)

Keywords

Hydrotreating, heavy oil, heteropolyacid ($H_3PMo_{12}O_{40}$)

RESUMEN

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción (380 y 390°C) en el hidrotratamiento de un aceite crudo del activo Ku-Maloob-Zaap en presencia de un heteropoliácido ($H_3PMo_{12}O_{40}$). Como producto de la reacción se obtuvo una fase gas y líquida. En particular, la fase líquida, la cual contiene varios productos de valor energético, fue caracterizada para obtener su gravedad API (ASTM D7042), análisis SARA (ASTM D3279 y D2007), contenido de azufre (ASTM D7039) y destilación TBP utilizando un analizador termogravimétrico TGA-DSC. Los resultados muestran un incremento en el porcentaje de destilados atmosféricos (<360°C) del orden del 15% al aumentar la temperatura de reacción de 380 a 390°C. Esto se debe a una mayor transformación de asfaltenos y resinas en saturados y aromáticos, que conforman las fracciones ligeras. Al incrementar la temperatura de reacción, se alcanzó una mayor remoción de azufre, que fue de 18 y 30% a 380 y 390°C, respectivamente.

ABSTRACT

It was studied the effect of the reaction temperature (380 and 390°C) in the hydrotreating of a crude oil of Ku-Maloob-Zaap active with an heteropolyacid ($H_3PMo_{12}O_{40}$). The products of the reaction were a gas and a liquid phase. Particulary, the liquid phase, which contains several energy value products, was characterized by API gravity (ASTM D7042), SARA analysis (ASTM D3279 and D2007), sulfur content and TBP distillation with a thermogravimetric analyzer. The results show an improvement of 15% in the atmospheric distillates (<360°C) by the increasing of the reaction temperature from 380 to 390°C. This is because there is a better transformation of asphaltenes and resins to saturates and aromatics, that are the light fractions. With a higher temperature, a better sulfur removal was reached, which were 18 and 30% at 380 and 390°C, respectively.

Introducción

En los últimos años se han buscado fuentes alternas de energía con la finalidad de evitar el uso de combustibles fósiles. No obstante, aún no se ha encontrado una fuente que pueda sustituirlos por completo. Por esta razón gran parte de la energía primaria en México proviene de los aceites crudos, los cuales son mezclas de hidrocarburos, que van de compuestos de un solo carbono (como el metano) hasta compuestos que pueden tener más de 300 átomos de carbono, (Jones y Pujadó, 2006), así como heteroátomos (oxígeno, azufre, nitrógeno, etc.). Debido a la gran variedad de familias que pueden estar presentes en los crudos, generalmente, se clasifican en base a su gravedad API, que establece que el crudo será ligero a mayor gravedad API y pesado con valores más bajos.

En la actualidad, se ha generado una problemática a nivel mundial a causa de la disminución de reservas de crudo ligero y el incremento de las reservas de crudo pesado. México no es ajeno a esta situación, ya que el 52.5% de la producción nacional consiste en crudo pesado, del cual el activo Ku-Maloob-Zaap aporta el 38.6% (Subsecretaría de Planeación y Transición Energética, 2015). Sin embargo, el crudo pesado presenta dificultades en su transporte y refinación, por lo que se debe someter a ciertos procesos para mejorarlo. Una de las opciones consiste en el hidrotratamiento con la finalidad de remover heteroátomos como azufre, nitrógeno o metales, así como la saturación de olefinas, a presiones y temperaturas elevadas, en presencia de un catalizador (Gary y Handwerk, 2001; Betancourt, 2004). La principal mejora es el craqueo catalítico controlada, el cual permite la obtención de fracciones ligeras a partir de pesadas.

Así mismo, se ha comprobado que el uso de sales precursoras en fase dispersa ya sean activadas *in-situ* o *ex-situ* permite remover gran cantidad de impurezas y favorece la obtención de cortes de crudo más ligeros. Dentro de estos estudios se ha demostrado que los precursores más activos tienen el siguiente orden Mo>Ni~Ru>Co>V>Fe. A pesar de que se ha trabajado con distintos tipos de sales precursoras (Panarati et al. 2000a; Panarati et al., 2000b), el beneficio de los heteropoliácidos en este tipo de reacciones no se ha estudiado a profundidad.

En este trabajo se analizó el efecto de la temperatura de reacción (380 y 390°C) en el hidrotratamiento de crudo Ku-Maloob-Zaap (KMZ) utilizando 500 ppm de sal precursora, el ácido fosfomolíbdico ($H_3PMo_{12}O_{40}$).

Metodología

Actividad catalítica

Las reacciones se desarrollaron en un reactor intermitente de la marca Parr, el cual se conecta a un tanque de 2 L para ajustar los cambios de presión que pudieran ocurrir (Ramírez et al. 2012). Posteriormente se adicionaron al reactor 200 gramos de aceite crudo y 500 ppm de Mo como sal de heteropoliácido

Una vez cargado el reactor, se elevó la temperatura hasta 350°C, en donde fue activado el catalizador "*in situ*" durante 1 h, a continuación, se calentó hasta la temperatura de reacción (380 y 390°C), en donde se mantuvo durante 4 horas con una agitación de 700 rpm y 1100 psi de H_2.

Caracterización de los productos

Los productos hidrotratados fueron separados para su evaluación, para este caso, no se observó la presencia de una fase sólida. Consecuentemente, se determinó la cantidad de fase líquida presente después del hidrotratamiento y por diferencia con la masa inicial de aceite crudo, se determinó la concentración de gases formados.

Posteriormente se caracterizó la fase líquida para analizar el efecto de la temperatura de hidrotratamiento. Primero, se obtuvo la gravedad API mediante el método ASTM D7042, el análisis SARA de acuerdo con los métodos ASTM D3279 y D2007, y la concentración de azufre elemental mediante el método ASTM D7039. Finalmente, la curva TBP de esta fase se obtuvo con ayuda de un analizador termogravimétrico TGA-DSC.

Resultados y discusión

Análisis de las fases obtenidas

Las reacciones sólo presentaron dos fases, una líquida y otra gaseosa, es decir el efecto térmico no tuvo incidencia en la formación de sólidos. Así mismo es evidente que el porcentaje de cada uno de los productos (líquido y gas) es muy similar, ya que la diferencia entre los porcentajes obtenidos en ambas temperaturas de reacción es menor al 4%. Es posible establecer que, la fase líquida está presente en mayor proporción, puesto que representa aproximadamente el 97% de los productos. La poca formación de la fase gas se debe a la desalquilación de asfaltenos.

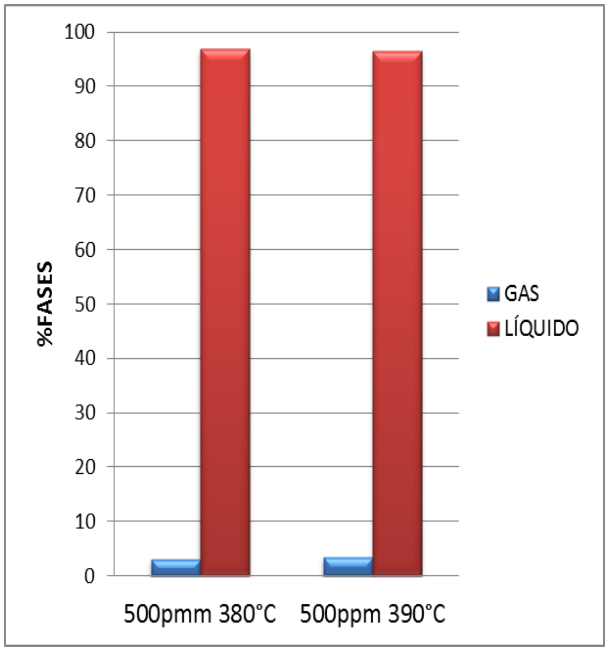


Figura 1. Gráfica porcentual de las fases obtenidas.

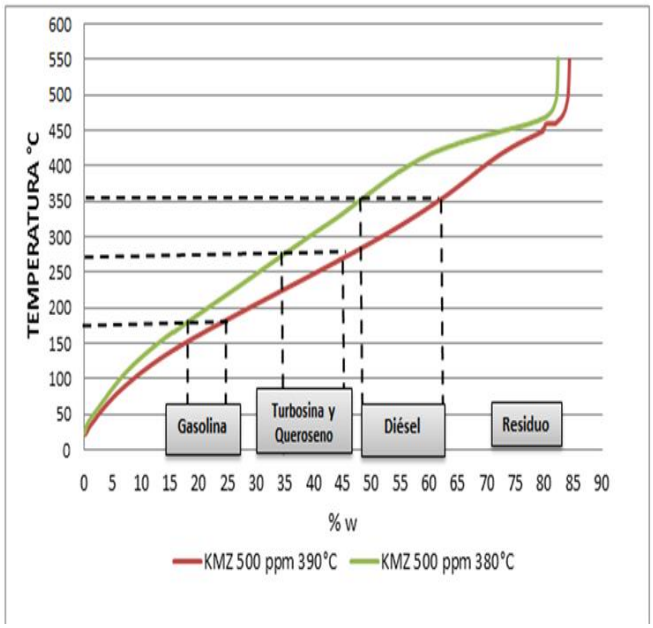


Figura 2. Destilación TBP de las dos temperaturas de reacción.

Gravedad API

El efecto de la temperatura de reacción en la gravedad API fue favorable, ya que el aceite crudo Ku-Maloop-Zaap presenta un valor de 11.94°, mientras que con ambas reacciones se logró mejorar en un 32.91 y 54.44% a 380 y 390°C respectivamente (15.87 y 18.44°). Esto demuestra que el incremento de la temperatura contribuye a que el aceite crudo sea más ligero.

Destilación TBP

Mediante este método fue posible conocer la cantidad de residuos atmosféricos que se obtienen en cada temperatura. Analizando las curvas de destilación TBP se observa un incremento en el rendimiento de los primeros tres cortes, ya que la cantidad de gasolina presenta un aumento del 17 al 24%; así mismo los cortes de turbosina-queroseno y diésel se elevan de 34 a 45% y de 48 a 63%, respectivamente. Esto nos permite establecer que, existe una mejora en el porcentaje de destilados atmosféricos (<360°C) cercano al 15% con la temperatura de reacción a 390°C.

Análisis SARA y viscosidad

La disminución en la gravedad API y el incremento del rendimiento observado en las curvas TBP, se explica a través de los diferentes compuestos formados. Por ello es necesario realizar el análisis SARA, el cual nos permitirá definir qué compuestos se vieron beneficiados con la temperatura.

Se realizó el análisis SARA del aceite crudo sin hidrotratar, el cual presentó 28.03% de saturados, 18.06% de aromáticos, 34.09% de resinas y 19.81% de asfaltenos a temperatura de reacción de 380°C. La temperatura de reacción a 380°C exhibió sólo un aumento del 19.04% en aromáticos, mientras que para saturados disminuyó en 14.5%: al mismo tiempo descendió en 2.21% y 8.16% en resinas y asfaltenos, respecto a los valores del crudo original.

Por otro lado, la temperatura de reacción a 390°C contribuyó a la formación de saturados en 18.78% y aromáticos en 19.19%, esto tuvo un efecto positivo sobre la cantidad de resinas y asfaltenos, ya que existió una disminución en estos compuestos del 15.5% y 18.32%. La figura 3 muestra los porcentajes obtenidos para cada uno de los crudos estudiados. Con ello se comprueba que con la reacción a 390°C se genera mayor cantidad de fracciones ligeras.

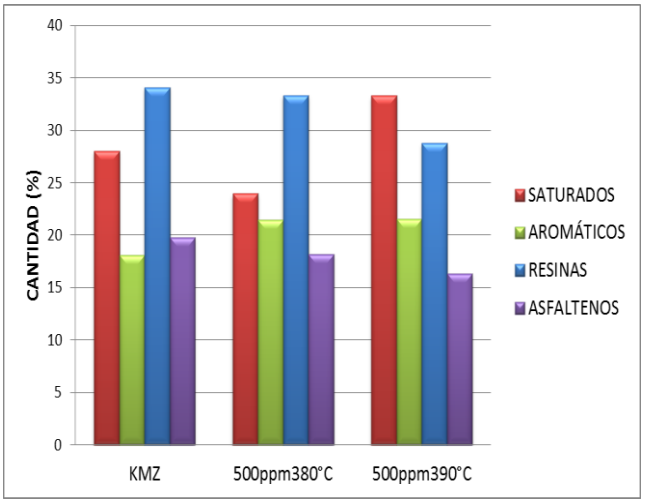


Figura 3. Gráfica porcentual del análisis SARA.

Respecto a la viscosidad, el aceite sin hidrotratar presentó problemas en la medición a temperaturas bajas, por lo que se midió a 37.8°C y 54.4°C. Con dichos valores fue posible realizar su ajuste a 15.56°C, esto con la finalidad de poder determinar el efecto de la temperatura. La tabla 1 muestra los valores de la viscosidad cinemática y dinámica medidas a 15.56°C, en ella se presenta una clara disminución en dicha propiedad, pues tanto a 380°C como 390°C se reduce cerca del 99% el valor de esta (99.73 y 99.93%) respectivamente).

Tabla 1. Viscosidad cinemática y dinámica a 15.56°C.

Crudo	η (mPs)	ν (mm²/s)
KMZ	296397.41	301553.99
500 ppm 380°C	806.64	840.07
500 ppm 390°C	193.94	205.51

Con estos valores se demuestra que a la segunda temperatura de reacción (390°C) se produjeron mayor cantidad de fracciones ligeras.

Contenido de azufre

En la tabla 2 se muestran los porcentajes de azufre para cada uno de los aceites. Ambas temperaturas presentaron remoción de azufre. Sin embargo, la reacción a 390°C logró mejores resultados, ya que a esta temperatura se disminuyó en un 30.40%, respecto al crudo original, en comparación con la reacción a 380°C que removió solo un 18.08%.

Tabla 2. Contenido de azufre en los aceites crudos estudiados.

CRUDO	%AZUFRE
KMZ	4.6531
KMZ 380°C 500 ppm	3.8117
KMZ 390°C 500 ppm	3.2385

Conclusiones

Se estudió el efecto de la temperatura de reacción en el hidrotratamiento del aceite crudo KMZ en presencia de ácido fosfomolíbdico con una concentración de 500 ppm de Mo. Con base en los resultados, se establece que el aumento en la temperatura no influyó significativamente en las fases de productos obtenidos. Así mismo a estas temperaturas no existió la formación de una fase sólida. Cabe señalar que la generación de una fase gaseosa (<4%), en los productos, se debe a la desalquilación de asfaltenos.

La temperatura de reacción a 390°C benefició en gran medida la formación de fracciones ligeras. Esto se comprobó mediante análisis SARA, en el cual se observa un incremento del 18.78% en saturados y del 19.19% en aromáticos. Además, se evidenció que a 380°C existe un efecto negativo, al ocasionar el decremento de compuestos saturados. Por otro lado, con ambas temperaturas de reacción se obtuvieron mejoras de alrededor del 99% en la viscosidad.

La generación de fracciones ligeras permitió el incremento en un 15% de la cantidad de destilados atmosféricos, respecto a los valores obtenidos a 380°C. Esto se debe principalmente, a la transformación de resinas y asfaltenos en saturados y aromáticos. Lo cual también se vio reflejado en el incremento de la gravedad API.

Finalmente, el aumento en la temperatura de reacción, tuvo mejores resultados en la remoción de azufre, provocando un decremento de un 30.40%, lo cual es un poco menos del doble de lo que la temperatura a 380°C pudo realizar.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la UNICAT de la UNAM, en especial al Dr. Jorge Ramírez por el apoyo brindado.

Referencias

Betancour J.Y. (2004). Determinación de parámetros cinéticos involucrados en el hidrotratamiento de diésel. Tesis de Licenciatura. Universidad Central de Venezuela.

Gary J.H., Handwerk G.E. (2001). Petroleum Refining. Technology and Economics. 4ta Ed. Marcell Dekker, p. 175-179.

Jones D.S.J., Pujadó P.R. (2006). Handbook of Petroleum Processing. Ed. Springer, p.1-7.

Panarati N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M. (2000a). Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 1. Catalysts activity and selectivity. *Applied Catalysis,* 204: 203-213.

Panarati N., Del Bianco A., Del Piero G., Marchionna M. (2000b). Petroleum residue upgrading with dispersed catalysts. Part 2. Effect of operating conditions. *Applied Catalysis,* 204: 203-213.

Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Sánchez-Minero F., Macías-Alcántara V., Castillo-Villalón P., Oliviero L., Maugé F. (2012). HDS of 4,6-DMDBT over NiMoP/(x)Ti-SBA-15 catalysts prepared with $H_3PMo_{12}O_{40}$. *Energy & Fuels,* 26: 773-782.

Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. Dirección General de Planeación e Información Energéticas. (2015). Prontuario estadístico del sector energético. Secretaría de Energía, 11 pp. México. Recuperado el 2 de septiembre de 2015, de https://es.scribd.com/doc/279816517/Prontuario-2.

Wauquier J.P. (1995). Petroleum Refining, Vol. 1 Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets. Ed. Éditions Technip, Paris, p.1-15.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química de Superficies

Universidad Autónoma Metropolitana
QM266

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis y caracterización de aerogel de sílice mediante la técnica Sol-Gel

Solano Ramírez Nereida*, Soto López Ismael, Meléndez Balbuena Lidia, Jiménez Hernández Abraham

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla. Departamento de Química Inorgánica, Avenida San Claudio edificio FCQ 105H Puebla, C.P. 72592 Ext: 7376, Puebla, México.

*Autor para correspondecia: nereidasolano2@gmail.com

Recibido:

19/Junio/2016

Aceptado:

31/Julio/2016

Palabras clave:

Aerogel, Síntesis, Sol-Gel

Keywords

Aerogel, Synthesis, Sol- Gel

RESUMEN

Los aerogeles son sustancias de tipo coloidal, presentan una fase líquida y una sólida, en ellos se ha intercambiado el líquido por un gas, lo que genera las propiedades específicas de este material. Presenta una alta porosidad, por lo cual su densidad es baja, y a su vez una elevada superficie específica. Estos materiales presentan un amplio campo para su utilización, como; catálisis, adsorción, detección y separación entre otros, gracias a la elevada área superficial, estructura modificable, tamaño de poro y propiedades. Se sintetizo un material de SiO_2, mediante la técnica sol-gel realizando el intercambio de fases liquido-gas en inmersión con N_2 líquido, caracterizando dicho material mediante IR, DR-X y SEM. Una de las aplicaciones para dicho material es como filtro y/o adsorbente en la remoción de impurezas o colorantes.

ABSTRACT

Aerogels are colloidal substances type, have a liquid phase and a solid, exchanged therein for liquid gas, which generates the specific properties of this material. It has a high porosity, whereby its density is low, and in turn a high specific surface. These materials have a wide field for use as; catalysis, adsorption and separation detection among others, thanks to the high surface area modifiable structure, pore size and properties. SiO_2 material was synthesized by the sol-gel technique making the exchange of liquid - gas phase immersion liquid N_2, characterizing the material by IR, DR - X and SEM. One application for such material is as a filter and / or adsorbent in the removal of impurities or coloring.

Introducción

Los aerogeles datan del año 1931 (Kistler, 1931) donde se demostró que el "gel" contenía una red sólida continua de forma y tamaño igual a un gel húmedo. La formación de aerogeles comprende 2 pasos:

1.- La formación del gel húmedo.

2.- El secado del gel para formar el aerogel.

Si un gel se seca solo éste se reducirá a una fracción de su tamaño original, esta reducción genera el colapso de la estructura del gel. El componente sólido del gel es "Microporoso", ya que el punto de contacto entre el líquido y vapor del líquido en evaporación emplea grandes fuerzas de tensión superficial que colapsaban la estructura del poro. Kistler descubrió que en la producción del aerogel, hay que reemplazar el líquido (solvente) por aire sin permitir que la superficie del líquido se pierda por el interior del gel (Hubbaed, 2002).

Si se mantiene el líquido bajo una presión superior a la presión de vapor y se aumenta la temperatura, dicho líquido se convertirá en un gas al alcanzar una temperatura crítica sin que se den dos fases de manera simultánea, el agua de los geles húmedos también se puede sustituir con líquidos disolventes de tipo orgánico miscibles, por ejemplo sustituyendo el H_2O por R-OH, al convertir el alcohol en un fluido supercrítico permite la evaporación, por otra parte el resultado de una búsqueda de minimizar el tiempo de obtención de aerogeles, fue uno de los mayores avances dentro de la ciencia del aerogel, concretamente en cuanto a la aplicación de la química del sol-gel.

En 1983 se encontró que el TMOS, era tóxico, y que podía sustituirse por tetraetilortosilicato (TEOS) que es un reactivo más seguro y fácil de conseguir, la calidad y la producción de los aerogeles no disminuye, al mismo tiempo el Microstructured Materials Group del Laboratorio de Berkeley descubrió que el alcohol del interior del gel podría reemplazarse por dióxido de carbono líquido antes de llevarse a cabo el secado supercrítico sin dañar el aerogel. Esto significa un avance importante en cuanto a la seguridad, ya que el punto crítico del CO_2 (31°C y 1050 psi) tiene lugar bajo unas condiciones mucho menos agudas que el punto crítico del metanol (240°C y 1600 psi) (Hunt, 1983).

Los reactivos más utilizados son el Tetrametilortosilicato (TMOS, Si $(OCH_3)_4$) y el tetraetilortosilicato (TEOS, Si $(OCH_2CH_3)_4$). También se pueden utilizar otros alcoxilos que contengan grupos funcionales. La técnica sol-gel de alcoxilos evita la formación de productos derivados de una sal, además de facilitar mayor control sobre la síntesis de dicho material.

Los aerogeles son materiales de tipo inerte en las reacciones catalíticas, la incorporación de un catión a estos materiales les provee características fisicoquímicas superiores al compararlos con los óxidos puros.

Síntesis: Se forma una suspensión coloidal de partículas sólidas o sol, la cual se puede someter una transición de fases mediante desestabilización, precipitación o súper saturación, con el fin de obtener una masa sólida. Uno de los productos obtenidos en esta transición es conocido con el nombre de gel de sílice, donde además de la fase sólida existe un subproducto denominado solvente que puede ser agua o alcohol (Rojas, 2012).

La búsqueda de materiales porosos de bajo costo y fácil obtención, para su utilización dentro del laboratorio como filtro y/o adsorbente en la remoción de impurezas o colorantes. En diferentes soluciones las cuales son empleadas como reactivos o residuos en las diferentes reacciones químicas que se realizan, de esta manera se busca emplear materiales porosos fáciles de obtener, con características específicas.

Los materiales porosos, absorben o permiten la penetración de líquidos y otras substancias. En la actualidad se intentan encontrar materiales porosos con diferentes aplicaciones. Nuestro grupo de trabajo es interesado en obtener un aerogel de sílice para emplearlo como filtro en la remoción de impurezas o colorantes de las diferentes sustancias trabajadas en el laboratorio.

Los materiales porosos presentan un amplio campo de aplicaciones debido a su elevada área superficial, estructura modificable, tamaño de poro y propiedades, superficiales. Las áreas superficiales pueden alcanzar valores de hasta miles de metros cuadrados por gramo, dependiendo del material. Estos materiales consisten en matrices de sílice.

El gel de Sílice tiene una forma granular y vítrea del óxido de silicio, preparada a partir de silicato de sodio y/o alcóxidos de silicio. Son resistentes en comparación a otros geles. Su estructura es tetraédrica de SiO_4 unida por puentes siloxano (Si-O-Si) en su interior siendo un material con características amorfas, resistente y poroso. Su superficie está constituida por grupos hidroxilo (silanol: Si-OH) que facilitan los procesos de adsorción, en interior del sólido se presentan enlaces de tipo siloxano con reactivad hacia compuestos orgánicos

e inorgánicos lo que hace a la sílice uno de los adsorbentes más utilizados en la obtención de estos materiales. A partir de estos geles se sintetizan los aerogeles que son el material más ligero conocido hasta la fecha (Hubbaed, 2002). Es por esto, por lo que el proyecto se ha llevado a cabo a partir de este tipo de geles.

Metodología

En aerogel se le ha sustituido la fase líquida por aire, manteniendo la estructura. La síntesis consiste en la preparación Sol- Gel, en la cual forma un sol, y la gelificación del mismo y la remoción del disolvente para formar un sólido cristalino.

La preparación del sol o solución coloidal se obtuvo a partir de una mezcla de Tetraetilortosilicato (C_8H_20-O_4Si) (TEOS-,98% Sigma) empleando 1 mL, etanol (CH_3CH_2OH, grado reactivo) 3 mL, agua 1 mL, ácido clorhídrico (HCl-Concentrado) 10 µL, en un vaso de precipitados de vidrio, con agitación constante con una barra magnética, durante 120 minutos. En esta reacción se forman grupos –OH con ello dar inicio al hidrolisis y a la polimerización. Se agregó al sol, etanol 10 mL, agua 2.6 mL, hidróxido de amonio (NH_3OH) 30 µL, con agitación por 90 minutos, como lo muestra la figura 1.

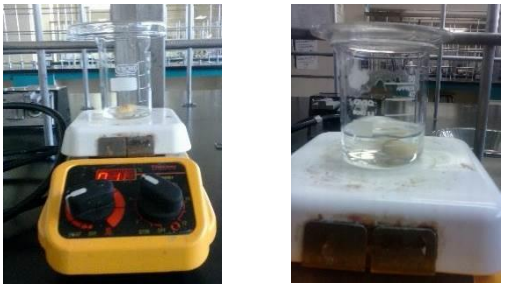


Figura 1. Preparación del sol.

Pasado el tiempo de agitación, la solución resultante se vertió en jeringas sin aguja, las cuales se sellaron con Parafilm para evitar la evaporación del alcohol o cualquier contaminación de la solución con el ambiente, se dejó reposar por 24 horas para la formación y obtención de alcogeles (Figura 2).

Cuando se alcanzó el punto de gel, la mezcla formó una sustancia rígida denominada alcogel, que consta de dos partes, una sólida que es la que forma la red tridimensional y otra líquida que es la parte del solvente original del sol, el cual es el que rellena el espacio libre que queda alrededor de la parte sólida.

Figura 2. Obtención del alcogel.

El alcogel que se obtuvo fue sumergido en nitrógeno líquido durante 20 minutos para congelar la estructura del gel (Figura 3), una vez congelado se puso en contacto con la flama de una antorcha de mano para generar choque térmico (Figura 4) para de esta manera se introdujo nitrógeno en forma de gas la estructura del alcogel y se hizo la remoción del disolvente.

Figura 3. Inmersión en N_2 líquido

Otra ruta empleada fue, que después de sumergirlo al nitrógeno y obtuvo el gel congelado se colocó en una mufla precalentada a 200°C por 20 minutos, como se puede ver en la figura 4.

Figura 4. Tratamiento térmico en mufla.

Una técnica más que empleó es que el alcogel se colocó directo a una parrilla a una temperatura de 30°C, en este paso no fue sumergido en nitrógeno. Procedimiento en el que se apreció que después de un corto tiempo el gel tomaba una apariencia opaca de color blanco donde el gel se fracturaba y tomó una consistencia como de talco.

Resultados y discusión

El resultado de microscopia electrónica de barrido (SEM), se presenta en la figura 5. El estudio mostró un aglomerado de partículas con un promedio del diámetro de partícula de 100 nm para el SiO_2 de forma uniforme en todo el material.

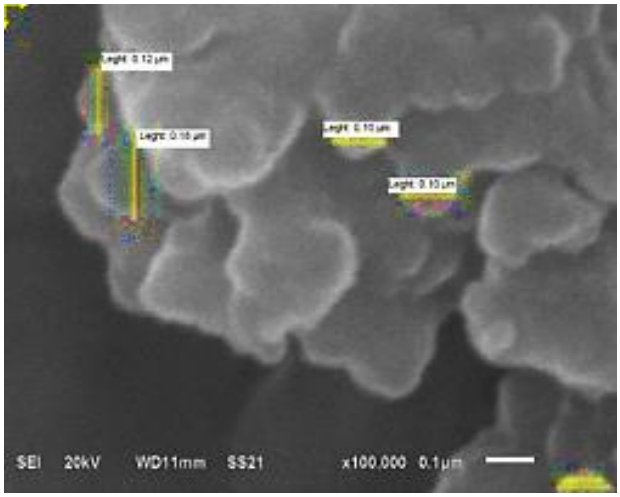


Figura 5. Micrografía del material de SiO_2.

El estudio de difracción de rayos x, muestra un material amorfo, sin embargo, se presenta una pequeña curva gaussiana en el intervalo de 2 Theta igual a 20.3, correspondiendo al SiO_2 amorfo. Ver figura 6.

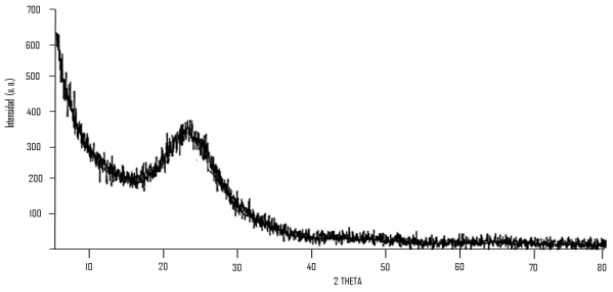


Figura 6. Difractograma de SiO_2.

El estudio de adsorción de nitrógeno muestra que la distribución del diámetro de partícula tiende a ser microporoso, con un promedio de tamaño de poro de 25 Å. De acuerdo al estudio de Tuñón, I.; Ortí, E.; Gómez, C.; At col; en 2009 se demuestra la preparación de materiales microporosos de aerogeles de SiO_2 (Sing, 1982). Ver figura 7.

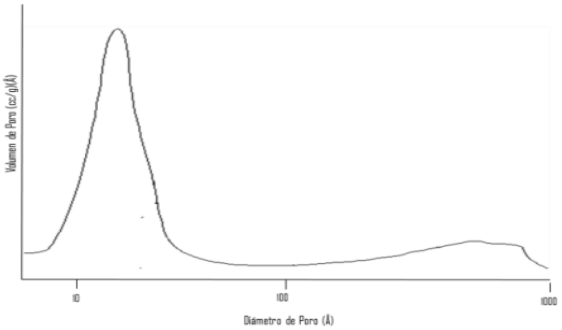


Figura 7. Distribución del diámetro de poro del SiO_2.

El estudio de infrarrojo del material de SiO_2, se muestra en la figura 8.

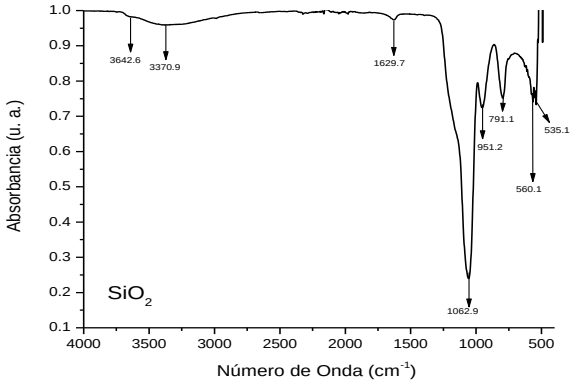


Figura 8. Espectro de IR del material SiO_2.

En el espectro de FTIR del SiO_2 se observa dos pequeñas bandas de absorción, en 3370.9 cm^{-1} que corresponde al modo de vibración de alargamiento y en 1629.7 cm^{-1} al modo de vibración de flexión, y a la deformación δ_{HOH} del agua coordinada. Ambas bandas de absorción son del tipo $\nu_{O\text{-}H}$, que identifica los grupos hidroxilos (-OH), agua (H-OH), etanol, R-OH) y a la hidroxilación del material de silicio (Si-OH). La mínima intensidad de las bandas corresponde a la porosidad del material; es decir, posiblemente, el solvente acumulado en los poros del material sufre un proceso de desorción por el calentamiento con la antorcha de mano producido durante la síntesis del material, dejando cavidades del material de SiO_2 llenas aire, generando un material microporoso.

El modo de vibración ubicado en 1062.8 cm^{-1} corresponden al modo vibración de tipo flexión de los grupos C-C ($\nu_{C\text{-}C}$), y C-O ($\nu_{C\text{-}O}$), correspondientes a las

impurezas del etanol de los grupos funcionales metil y etil puente [189, 190]. A regiones de baja energía del espectro infrarrojo, se ubican los modos de tipo flexión de las interacciones metal-oxígeno, localizadas desde 951.2 cm^{-1}, 791.1 cm^{-1}, 560.1 cm^{-1} y 535.1 cm^{-1}. Estas vibraciones corresponden a la posición de los átomos de silicio en el material.

Conclusiones

La síntesis del material de SiO_2 por la técnica de intercambio de disolvente líquido-gas, mostró de manera preliminar que el material de SiO_2 es microporoso con un diámetro promedio de poro de 25 Å y una textura de partículas aglomeradas amorfas homogéneas de tamaño promedio en todo el material de 100 nm. Los modos de vibración ubicados en 3370.9 cm^{1} y 1629.7 cm^{-1}, correspondientes a las especies -OH dentro de los poros del SiO_2, mostró una baja intensidad de absorción, lo que demuestra que se tiene un material de SiO_2 tipo aerogel.

Mediante esta técnica de síntesis se concluye que la obtención de aerogel de sílice para emplearlo como filtro en la remoción de impurezas o colorantes de las diferentes sustancias trabajadas en el laboratorio.

Referencias

Addleson L. (2001). Materiales para construcción; Editorial Reverté S.A. Barcelona,Vol. 1, pp. 83-90 1983 Arlon Hunt.

García-González C.A., Camino-Rey C.M., Alnaief M., Zetzl C., Smirnova I. (2012). Supercritical drying of aerogel using CO_2, Effect of extraction time on the end material textural properties, The journal os supercritical fluids, 66: pp. 297-306.

Gomez J.R. (2003). Aplicación de la técnica Sol-Gel, Universidad de Colima; México, pp. 25-28.

Hubbaed A.T. (2002). Encyclopedia of Surface and Colloid Science Vol. 1, Santa Bárbara Science Project, California,USA.

Linares N. (2010). Materiales funcionales híbridos basados en nanopartículas metálicas y complejos de coordinación en sílices. Nanoestructuradas, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante.

Rojas M.L. (2012). Diseño y síntesis de materiales “a medida” mediante el método Sol-gel, Universidad Nacional de Educación a Distancia; Madrid, pág. 47.

Sing K.S.W. (1982). Reporting physisorption data for gas/solid systems, International Union of Pure and Applied Chemistry, Brunel University.

Steven S. (1931). Kistler del College of the Pacific de Stockton.

Tuñón I., Ortí E., Gómez C., Pascual-Ahui J.L., Monzó I.S., (2010). Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea; Química Física Avanzada, 4º Curso, Universidad de Valencia.

Williams P.W., Phillips G.O. (2000). Handbook of hydrocolloids, University of Cambridge: Woodhead, p. 28.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química Teórica

Universidad Autónoma Metropolitana
QM272

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Cálculo de la coordenada intrínseca de la reacción (IRC) para obtener ácido isocianídrico (HNC) a partir del ácido cianídrico (HCN)

Espinoza Tapia Julio César[1-2]*, Domínguez Soria Víctor Daniel[1], Olvera Neria Óscar[1], González Torres Julio César[1], Torres Cano David Alejandro[1], Cipriano Marcos Luis Antonio[1]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Energía. Av. San Pablo No. 180 Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: julioespinoza294@gmail.com

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

5/Julio/2016

Palabras clave

Química Computacional, deMon2k, Cálculo IRC

Keywords

Computational Chemistry deMon2k, IRC Calculation

RESUMEN

En el trabajo se propone el estado de transición (TS) de la reacción del HCN a HNC. La investigación se basa en la teoría del funcional de la densidad, empleando el programa deMon2K (deMon density of Montreal). Se presenta la geometría del estado de transición (TS) y el análisis de sus modos de vibración normales. Con el fin de generar la conexión química entre el reaccionante, el estado de transición (TS) y el producto, la reacción intrínseca de coordenadas también fue calculada. Con el cálculo de la IRC se determinó el esquema de la reacción de isomerización y las energías requeridas.

ABSTRACT

In this work the transition state (TS) of the HCN to HNC reaction is proposed. The research is based on the Density Functional Theory using the deMon2K (deMon density of Montreal) program. The geometry of the transition state and the analysis of their normal vibrational modes is presented. In order to generate the chemical connection between the reactant, the TS and the product, the Intrinsic Reaction Coordinate was calculated. With the calculation of the IRC scheme isomerization reaction and the required energy it was determined.

Introducción

La Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), es una formulación matemática alternativa de la mecánica cuántica, en la cual el objeto de estudio es la densidad electrónica $\rho(r)$ y no la función de onda $\Psi(r)$, dicho de otra manera, la DFT es un procedimiento variacional alternativo a la ecuación de Schrödinger, en donde el funcional de energía es minimizado con respecto a la densidad electrónica. Esta teoría está fundamentada en el primer teorema de Hohenberg y Kohn que enuncia que: *"Salvo una constante aditiva, el potencial externo* $v_{ext}(r)$ *queda determinado por la densidad electrónica del sistema";* lo que quiere decir que para saber dónde están los núcleos basta con conocer la densidad; y en el caso de que la densidad electrónica sea la del estado basal, la energía electrónica $E[\rho]$ se podrá calcular a partir de un funcional de la densidad electrónica de ese estado. De manera general, la energía electrónica del sistema puede evaluase como:

$$E[\rho] = T[\rho] + v_{ee}[\rho] + v_{ext}[\rho]$$

Donde $E[\rho]$ es la energía electrónica del sistema, $T[\rho]$ representa a la energía cinética, $v_{ee}[\rho]$ es la interacción electrón – electrón y $v_{ext}[\rho]$ es el potencial externo del sistema. Conocer la densidad electrónica de una molécula es posible hoy en día gracias a la mecánica cuántica y utilizando la DFT; esto a su vez nos permite realizar el estudio de compuestos a nivel molecular, facilitando la obtención de mecanismos de reacción. La DFT es una herramienta tan útil que en la actualidad existen diversos programas que trabajan con base en ésta; ejemplos de estos son: VASP, ORCA, GAMESS, DFT++, deMon2k, entre otros (Tsuneda, 2014).

El TS en una reacción química es una conformación particular que se obtiene durante una reacción. Esta conformación a su vez corresponde al máximo de la energía durante el desarrollo de la reacción. En este momento se considera que los reactivos colisionaran para llevar a cabo la formación de los productos. Dentro de la mecánica cuántica la determinación de la conformación de un TS es una herramienta útil, la cual es posible emplear para proponer mecanismos por medio de los cuales una reacción se lleva a cabo (Heslop y Robinson, 1963). La figura 1 muestra el esquema que representa a un TS durante una reacción.

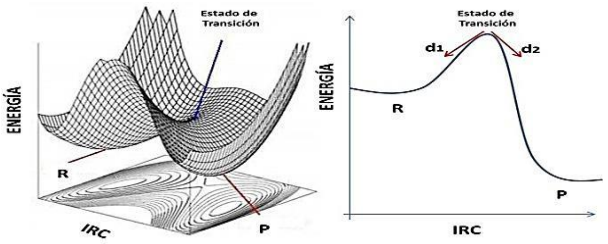


Figura 1. Representación de la superficie de energia potencial (derecha) y el corte transversal de la superficie (izquierda).

Un TS no puede ser observado aisladamente por técnicas espectroscópicas durante una reacción. Sin embargo, los TS pueden ser determinados por medio de la química computacional buscando puntos de silla sobre la superficie de la energía potencial. Estos puntos son máximos en algunas direcciones y mínimos en otras, pero para encontrarlos es necesario que la geometría inicial de la estructura en cuestión sea próxima al TS. Una vez encontrado un TS, se requiere de un cálculo matemático para comprobar que la geometría represente en verdad un TS (Levine, 2001).

La superficie de energía potencial es un concepto de gran importancia en la química computacional, porque toma en cuenta los cambios en la energía asociada a los cambios en las coordenadas espaciales del sistema. Es importante resaltar que el punto de silla o Saddle Point es el punto asociado a la geometría del TS. (Figura 2).

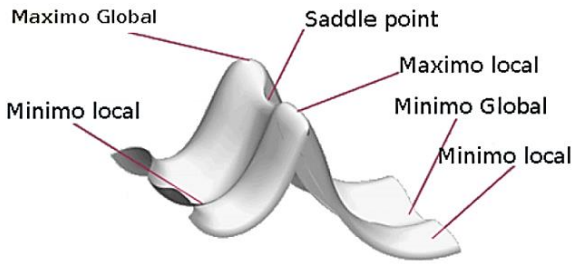


Figura 2. Superficie de energía potencial.

La teoría del TS permite llevar a cabo el seguimiento de una reacción desde reactivos hasta productos a través de un complejo activado (TS), el cual está formado por la interacción de los reactivos y los productos. Para determinar qué tipo de punto crítico (mínimo, Saddle Point o máximo) representa la conformación del sistema es necesario realizar un análisis de los modos normales de vibración, conocido también como análisis de frecuencias o evaluación de la matriz hessiana (matriz de segundas derivadas).

Esta determinación se lleva a cabo a partir del cálculo de los valores propios de la matriz hessiana. Si todos los valores propios son mayores que cero, la conformación del sistema representa un mínimo; por el contrario, si todos los valores propios son menores que cero, la conformación del sistema es un máximo. En el caso de que sólo un valor propio sea menor que cero, se puede asegurar que la conformación del sistema representa a un TS.

Ahora bien, partiendo de la conformación del TS, es posible conocer a cuáles reactivos y productos este TS comunica. En este contexto, la coordenada intrínseca de reacción (IRC) se define como la coordenada por medio de la cual es posible identificar la evolución de una reacción química, de tal manera que la evolución de esta resulta en el camino de mínima energía que conecta los reactivos con los productos a través de un TS.

El cálculo de la IRC se construye en dos etapas: la primera que va desde el estado de transición (TS) hacia los productos y se le conoce como Forward Way, la segunda que va desde el TS hacia los reactivos y se le denomina como Reverse Way. El seguimiento de la IRC es una importante herramienta para la investigación sobre dinámica de sistemas moleculares, debido a que es útil para estudiar cambios en la estructura electrónica, geometría de la molécula y la predicción de las velocidades de reacción asociadas a un fenómeno químico (Szabo, 1996).

Metodología

El objetivo de esta investigación es observar los modos normales de vibración del estado excitado, así como determinar la energía de activación de la reacción de isomerización del HCN a HNC.

$$HCN \longrightarrow HCN/HNC\,(TS) \longrightarrow HNC$$

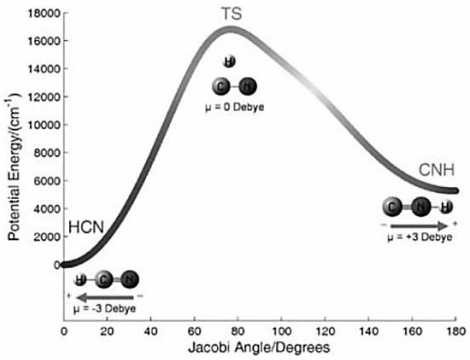


Figura 3. Esquema del seguimiento de la IRC (Wong, 2008).

De manera gráfica en la figura 3 se observa la evolución de esta reacción (Wong, 2008). El estudio de los modos normales de vibración del TS de la reacción de isomerización del HCN a HNC y el seguimiento de la IRC de la reacción se llevó a cabo con base en la DFT, como esta se encuentra implementada en el programa deMon2k (deMon density of Montréal).

La geometría inicial de la molécula de HCN se construyó considerando las distancias de enlace y ángulos de enlace preestablecidos en el programa Molden (Lei et al. 1999), (Figura 4).

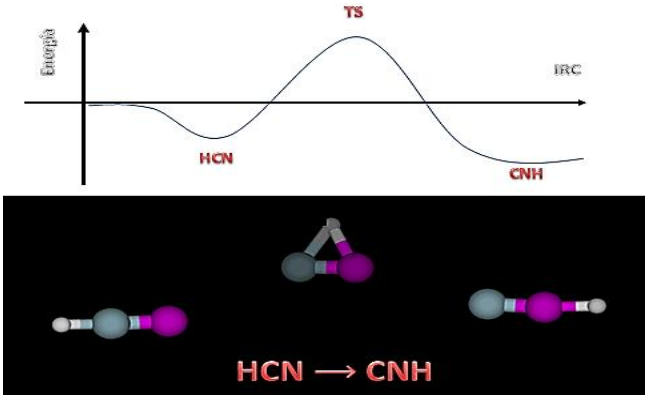


Figura 4. Construcción de las geometrias de la reacción HCN a HNC, donde las esferas violetas representan al Nitrógeno, la gris al Carbono y las blancas al Hidrógeno.

Una vez construidas las geometrías, el **primer paso** durante el desarrollo de la investigación es el de la optimización de las geometrías, el cual es un procedimiento mediante el cual se busca encontrar las posiciones espaciales de los núcleos que representan la estructura de mínima energía, a partir de la minimización del gradiente (**g**) de la energía electrónica (E) del sistema con respecto a cada una de las posiciones nucleares (x_i, x_j, x_k).

$$g = \frac{\partial E}{\partial x_i}\,\hat{i} + \frac{\partial E}{\partial x_j}\,\hat{j} + \frac{\partial E}{\partial x_k}\,k$$

En un **segundo paso**, con las geometrías optimizadas del HCN y HNC, se obtendrá el TS de la reacción empleando el método de región de confianza (Bofill, 1994). Este método se fundamenta en la búsqueda de la geometría del TS a partir del método de *quasi*-Newton, asumiendo que E puede aproximarse a la región cuadrática de la hipersuperficie de la energía potencial, através de una serie de Taylor de segundo orden. De esta manera el valor de E en la posición $\boldsymbol{x^k + d}$ puede ser calculado de la siguiente forma:

$$E(x^k + d^k) = E^k + g^{kT} d^k + \tfrac{1}{2} d^{kT} H^k d^k$$

En donde x^k es el vector de una posición en la hipersuperficie de energía potencial y d^k es el vector que identifica la dirección en la cual se realizará la evaluación de la energía. De esta manera es posible conocer el valor de **E** en un punto $x^{k+1} = x^k + d^k$ y a partir de conocer el valor de la energía (E^k) su gradiente (g^k) y una aproximación a la matriz hessiana (H^k) en el punto anterior x^k. Es importante mencionar que al buscar la geometría de un TS en una reacción comenzando de una geometría optimizada (reactivos), se debe de seguir una dirección (d) en la cual la energía E se esté incrementando. Esta dirección se calcula a partir de la información incluida en g^k y la inversa de H^k con:

$$d^k = -(H^k)^{-1} g^k$$

Para obtener la geometría del TS con el método de región de confianza es necesario utilizar un proceso iterativo tal y como se muestra en la figura 5. Después de encontrar la geometría del posible TS por medio del procedimiento anterior, el **tercer paso** es verificar que efectivamente la geometría propuesta representa el TS. Para realizar la comprobación se requiere obtener la H^{k+1} y **U**, las cuales son una aproximación de la matriz hessiana evaluada en el punto x^{k+1} y su correspondiente matriz de vectores propios.

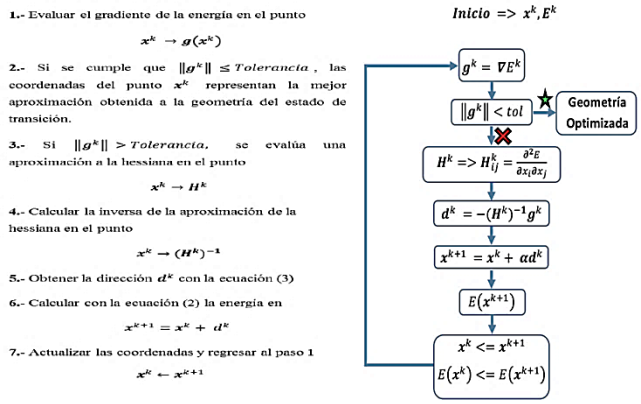


Figura 5. Procedimiento para encontrar la geometría del TS por el método de región de confianza.

Con la información obtenida es posible diagonalizar H^{k+1} y conocer así sus valores propios (λ_1) por medio de:

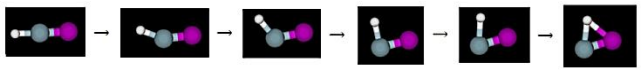
$$(H^{k+1})^D = U^T H^{k+1} U$$

En donde U^T y $(H^{k+1})^D$ representan la matriz de vectores propios transpuesta y la matriz diagonal de H^{k+1}. Por ejemplo, si H^{k+1} es una matriz de 3 X 3, entonces $(H^{k+1})^D$ se vería de la siguiente manera (Lewars, 2011).

$$(H^{k+1})^D = \begin{vmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{vmatrix}$$

Tomando en cuenta que la información obtenida en el paso 2 es la geometría del TS de la reacción de isomerización del HCN a HNC, en la siguiente etapa o **cuarto paso**, se obtiene la geometría del intermediario a partir del cálculo de la IRC, modttrado en la figura 6. En este proyecto se empleó el programa demon2k para llevar a cabo el seguimiento de la IRC con el algoritmo de González – Schlegel (González, 1989; González, 1991). Dentro de este programa el seguimiento de la IRC se ha dividido en dos partes, ambas tienen el mismo origen, la geometría del estado de transición; sin embargo, cada una de estas partes genera geometrías finales distintas. En el primer caso el algoritmo termina en la geometría del producto, mientras que en el segundo caso finaliza con la geometría del intermediario. Las direcciones (d_1 y d_2) se muestran a continuación.

d_1 *HCN* ⟶ *HCN/HNC (TS)*



d_2 *HCN/HNC (TS)* ⟶ *HNC*

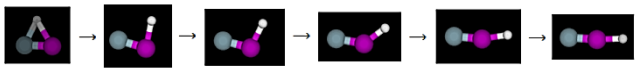


Figura 6. Esquema de los pasos de las direcciones del IRC.

Posteriormente de obtener la geometría del intermediario de la reacción, en un **quinto paso**, se busca encontrar la geometría del estado de transición (TS), para ello se repetirán los pasos mostrados en el esquema de la figura 5, con la diferencia que la geometría inicial no es la obtenida durante la optimización, en esta ocasión se partirá de la información resultante del cuarto paso.

Después en el **sexto paso**, através del seguimiento del IRC con el algoritmo de Gonzalez-Schlegel, utilizando como información inicial la información obtenida del paso anterior. Para finalizar en un **séptimo paso**, se confirma y se da validez al mecanismo propuesto llevado a cabo el análisis de la reactividad el intermediario y del estado de transición (TS).

Resultados y discusión

Se obtuvieron las geometrías optimizadas del reactivo y del producto, además de la geometría del TS, las cuales se observan a continuación. (Figura 7).

$$HCN \longrightarrow HCN/HNC\,(TS) \longrightarrow HNC$$

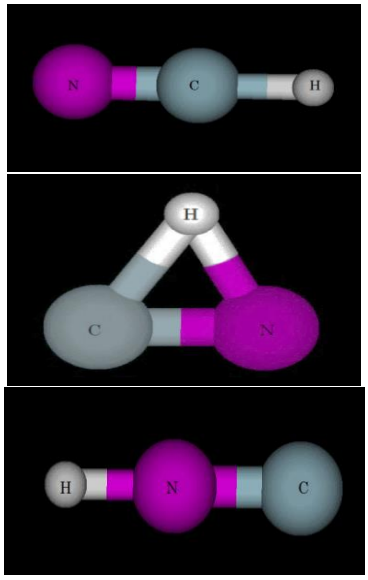


Figura 7. Geometrías optimizadas del HCN, HNC y del estado de transición HCN/HNC (TS).

Además de la información anterior, se llevó a cabo el cálculo de las frecuencias o modos normales de vibración del TS. En este punto hay que tener presente que para determinar el número de frecuencias se deben seguir las siguientes expresiones:

$$\text{No. De Vibraciones} = 3n - 6 \text{ (molécula no lineal)}$$

$$\text{No. De Vibraciones} = 3n - 5 \text{ (molécula lineal)}$$

En donde ***n*** es el número de átomos presentes en la molécula; en nuestro caso contamos con 3 átomos (nitrógeno, carbono e hidrógeno) y la representación del TS no es de forma lineal, por lo tanto, el número vibraciones es de 3. (Tabla 1).

$$\text{No. De Vibraciones} = 3n - 6 = 3(3) - 6 = 3$$

Tabla 1. Modos normales de vibración de la molécula.

No. Vibración	Frecuencia
1	-1089.000
2	1986.699
3	2502.399

Es importante mencionar que, por tratarse de un TS, de las frecuencias obtenidas sólo una tiene un valor negativo, lo que confirma que estamos en un TS. Con los datos obtenidos de las frecuencias es posible construir un espectro de Infrarrojo (IR) del TS, el cual se observa en la figura 8. En la figura 9 se muestra el esquema del primer modo de vibración.

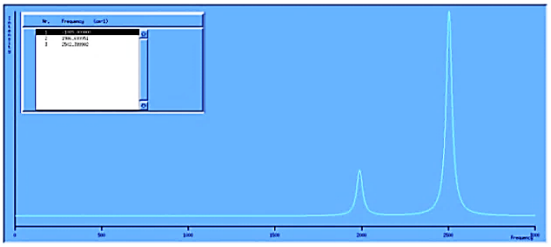


Figura 8. Espectro generado por los modos normales de vibración.

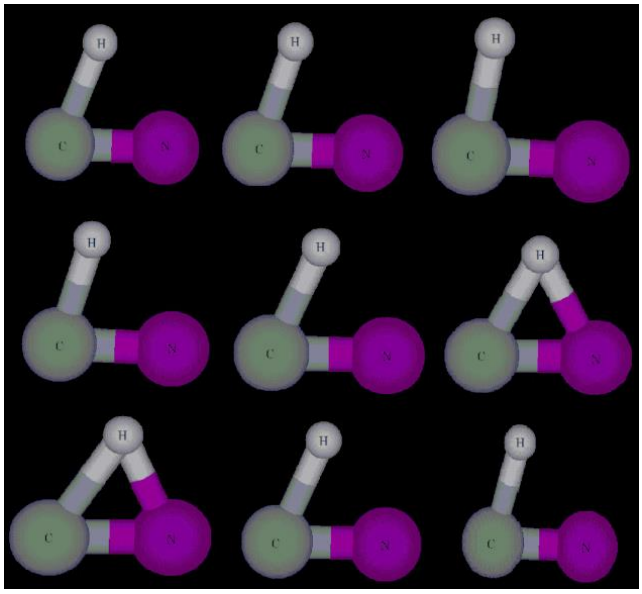


Figura 9. Esquema del primer modo normal de vibración.

Como se mencionó anteriormente, también se llevó a cabo el seguimiento de la IRC en las dos direcciones de la reacción (TS → reactivo y TS → producto), las cuales se muestran el Figura 10. En la Figura 10A se observa la evolución del TS hacia el reactivo, en la figura 10B la evolución del TS hacia el producto.

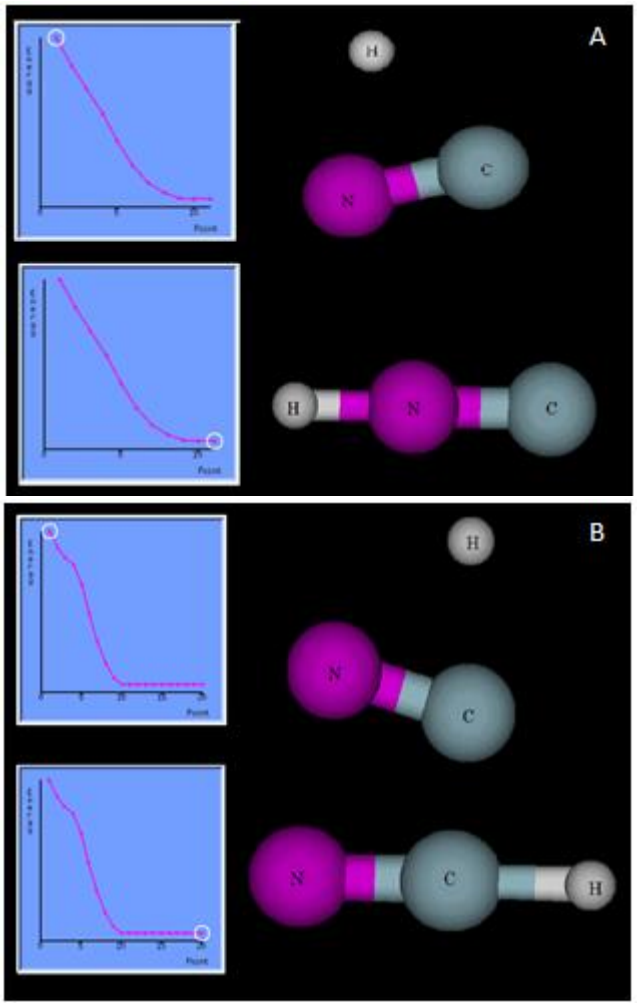


Figura 10. Esquema de IRC en los dos caminos tomados.

Con base en los pasos anteriores, los valores de energía total del reactivo, producto y TS son conocidos. Por lo cual se pueden obtener las diferencias de energía entre estos, y por lo tanto conocer la energía necesaria (energía de activación) para llevar a cabo la reacción de isomerización de HCN a HNC. Inicialmente se tiene ácido cianhídrico (HCN) el cual requiere cerca de 45 kcal/mol de energía para conseguir el estado de transición HCN/HNC (TS), posteriormente el TS evolucionará hacia la conformación del ácido isocianhídrico (HNC) como producto final. Tomando como referencia la energía del reactivo, el producto se encuentra 15.3 kcal/mol por encima, por lo tanto, la isomerización estudiada es un proceso endotérmico.

La figura 11 nos muestra el comportamiento que tiene la reacción de isomerización del HCN a HNC; además de las energías que se ven involucradas durante este proceso.

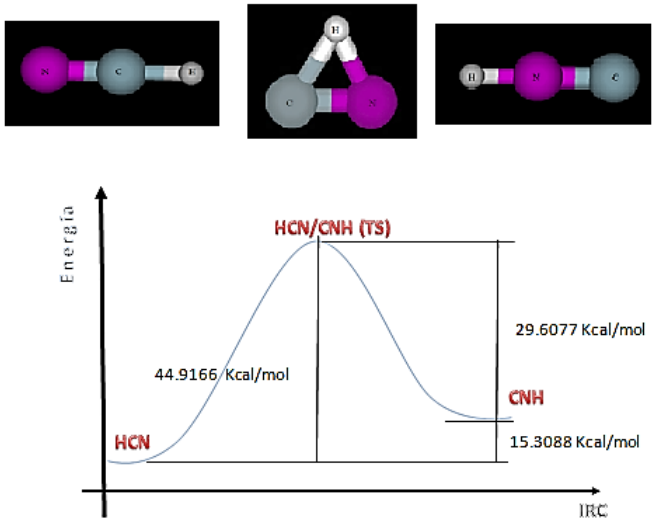


Figura 11. Esquema de la reacción de isomerización y las energías requeridas.

Conclusiones

En base de los resultados observados se puede comprobar que la IRC utilizando la DFT es una herramienta de gran utilidad para el estudio de cálculos moleculares. Con éstas fue posible caracterizar el TS de la reacción, calcular la energía necesaria para llevar a cabo la reacción además de conocer que esta reacción es endotérmica. Con esta información fue posible proponer un mecanismo para la isomerización planteada. Además de lo anterior, el empleo de estas tecnologías potencializa el desarrollo de futuras investigaciones.

Referencias

Bofill J.M. (1994). Updated hessian matrix and the restricted step method for locating transition structures, *Journal of Computational Chemistry*, 15, 1-11.

Gonzalez C., Schlegel H.B. (1989). An improved algorithm for reaction-path following, *Journal of Chemical Physics*, 90, 2154-2161.

Gonzalez C., Schlegel H.B. (1991). Improved algorithms for reaction-path following-higher-order implicit algorithms, *Journal of Chemical Physics*, 95, 5853-5860.

Heslop R.B., Robinson P.L. (1963). Inorganic Chemistry. 2ª Ed. Elsevier Publishing Company, Netherlands p. 118-130.

Lei Liu, Xiao Song Li, Qing Xiang Guo, You Cheng Liu (1999). Hartree-Fock and Density Funcional Theory Studies on the Molecular Recognition of the

Cyclodextrin, *Chinese Chemical Letters,* 10, No. 12, pp. 1053 – 1056.

Levine Ira N. (2001). Química Cuántica. 5ª Ed. Pearson Educación S. A. Madrid España p. 467–490.

Lewars Errol G. (2011). Computational Chemistry. Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics. 2ª Ed. Springer Science Business Media. Ontario Canadá p. 4–23.

Szabo Attila, Ostlund Neil. S. (1996). Modern Quantum Chemstry Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. 1ª Ed., Dover Publications, INC, Mineola New York, p. 40–58.

Tsuneda Takao. (2014). Density Functional Theory in Quantum Chemistry. 2ª Ed. Springer Science Business Media. Kofu Japan p. 35–59.

Wong Bryan M. (2008). Nuclear quadrupole hyperfine structure in $HC^{14}N/H^{14}NC$ and $DC^{15}N/D^{15}NC$ isomerization a diagnostic tool for characterizing vibrational localization. *Physical Chemistry Chemical Physics Journal,* USA 10, 5599–5606.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Mecanismo de reacción para la obtención del propen-2,3-diol a partir de la deshidratación catalizada de glicerol

Domínguez Soria Víctor Daniel*, Aguilar Pliego Julia, Noreña Franco Luis, González Vélez Virginia

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Área de Química Aplicada.
Av. San Pablo 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

*Autor para correspondencia: vdds@correo.azc.uam.mx

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

27/Julio/2016

Palabras clave

DFT, mecanismo, glicerol

Keywords

DFT, mechanism, glycerol

RESUMEN

En este trabajo se propone un mecanismo de reacción catalizado para la obtención del propen-2,3-diol a partir de glicerol. El mecanismo propuesto se fundamenta en el estudio all electron de la reacción dentro del contexto de la Teoría de Funcionales de la Densidad. La conexión entre reactivos, estado de transición y productos fue determinada por el seguimiento de la Coordenada Intrínseca de Reacción. Así mismo, a partir del análisis de los modos normales de vibración se demuestra la existencia del estado de transición propuesto. Considerando esta información, se presentan los cambios energéticos que tienen lugar durante el desarrollo de la reacción.

ABSTRACT

The reaction mechanism for the formation of propen-2,3-diol from glycerol is proposed. The mechanism is based on an all-electron DFT study. Through the evolution of the Intrinsic Reaction Coordinate, the connection between reactants, transition state and products was obtained. By means of the analysis of the normal vibrational modes the existence of the proposed transition state is demostrated. Considering this information, the energy change during the reaction is presented.

Introducción

La obtención de biodiésel a partir de la transesterificación de aceites vegetales genera glicerol como producto secundario. Desde mediados de la década pasada la producción industrial de glicerol comenzó a descender, al mismo tiempo el empleo de glicerol como materia prima para la producción de compuestos con alto valor agregado se incrementó (McCoy et al. 2006a; McCoy et al. 2006b). En este sentido, resulta interesante llevar a cabo estudios en los que el glicerol sea empleado como materia prima en la síntesis de otros productos químicos valiosos, entre los cuales se encuentra la acroleína, el acetol, el ácido acrílico, ácido propanoico, entre otros. De entre estos compuestos, el acetol es un reactivo de alto valor en la síntesis de compuestos orgánicos debido a que puede promover una gran variedad de reacciones, entre las que se incluyen reacciones de deshidratación, hidrogenación, oxidación y polimerización (Dasari et al. 2005). Desde el punto de vista experimental, se han llevado a cabo varias investigaciones acerca de la obtención de acetol partiendo de glicerol. Chuang-Wei y col. (Chuang-Wei et al. 2006), llevaron a cabo la reacción de deshidratación de glicerol por medio del uso de diversos catalizadores metálicos como alúmina, magnesio, rutenio, níquel y platino. Por su parte, Sato y col. (Sato et al. 2008) llevaron a cabo reacciones de deshidratación en fase vapor de trioles como el glicerol, 1,2,3- y 1,2,4-butanotrioles y observaron que la selectividad hacia la formación de acetol es posible incrementarla utilizando catalizadores ácidos. Sato y col. proponen un ¨mecanismo¨ en el que cobre soportado en alúmina es capaz de deshidrogenar al glicerol en un grupo OH terminal. Posteriormente, otro grupo OH del glicerol interactúa con la superficie metálica dando como resultado una hidroxiacetona, la cual por medio de tautomerismo cetoenólico forma una molécula de acetol. Yoda y col. (Yoda et al. 2009) también estudiaron la deshidratación de glicerol, en este caso los autores por medio del uso de espectroscopía infrarroja mostraron que se puede deshidratar la molécula de glicerol para formar acetol por medio de una reacción en la cual un sitio ácido (Brønsted) es quien actúa como catalizador. Como en el caso de Sato y col., Yoda propone un mecanismo en el que la formación de acetol inicia con la deshidratación de un grupo OH terminal de la molécula de glicerol. En este punto es importante mencionar que en ninguno de los dos casos -Sato y Yoda- el planteamiento de los mecanismos de reacción se fundamenta en la obtención las barreras energéticas entre intermediarios y posibles estados de transición. Sin embargo, en este trabajo se propone un mecanismo para el primer paso (la deshidratación) de la obtención de acetol a partir de glicerol, éste consiste en la obtención del propen-2,3-diol. Para entender de mejor manera el proceso a partir del cual el acetol es formado, es de suma importancia conocer las barreras de activación en cada uno de los pasos del mecanismo.

Metodología

El estudio del mecanismo se llevó a cabo con base en la DFT como se encuentra implementada en el programa deMon2k (Mon, 2011), se utilizó el funcional de intercambio y correlación de Perdew, Burke y Enzerhof (Perdwe et al., 1996) así como las funciones de base TZVP. Las geometrías iniciales (distancias de enlace, ángulos de enlace y ángulos diedros) de las moléculas de glicerol (el reactivo, $C_3H_8O_3$) así como la del catalizador (el ácido acético, $C_2H_4O_2$) fueron tomadas del National Institute of Standards and Technology Chemistry WebBook (NIST pág web). Las conformaciones iniciales de estas moléculas se muestran en la figura 1.

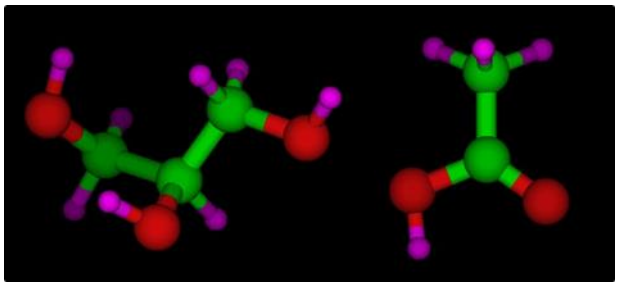


Figura 1. Estructura del glicerol (izquierda) y el ácido acético (derecha) en donde las esferas moradas, verdes y rojas representan los átomos de hidrógeno, carbono y oxígeno, respectivamente.

Optimización de geometrías

El primer paso del estudio del mecanismo de reacción consistió en la optimización de geometría del glicerol y el ácido acético. Cabe mencionar que la optimización de geometría es el nombre con el que se le conoce al procedimiento por medio del cual se encuentra la conformación más estable, de mínima energía, de una molécula a partir de la minimización del gradiente ($\boldsymbol{g}(\mathbf{r})$) de la energía electrónica ($E(\mathbf{r})$) del sistema respecto de cada una de las posiciones nucleares (x, y, z).

$$\boldsymbol{g} = \frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial x}\hat{\imath} + \frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial y}\hat{\jmath} + \frac{\partial E(\mathbf{r})}{\partial z}\hat{k} \qquad (1)$$

Para poder llevar a cabo la optimización de geometría se asume que $E(\mathbf{r})$ puede aproximarse, en la región

cuadrática de la hipersuperficie de energía potencial, a través de una serie de Taylor a segundo orden. De esta forma el valor de $E(\mathbf{r})$ en la posición $\mathbf{r} = \boldsymbol{x}_{k+1}$ con

$$\mathbf{r} = \boldsymbol{x}_k + \boldsymbol{d}_k \quad (2)$$

es calculado como:

$$E(\boldsymbol{x}_k + \boldsymbol{d}_k) = E(\boldsymbol{x}_k) + \boldsymbol{g}(\boldsymbol{x}_k)^T \boldsymbol{d}_k + \frac{1}{2}\boldsymbol{d}_k^T \boldsymbol{H}_k \boldsymbol{d}_k \quad (3)$$

donde $\boldsymbol{x}_k$ es el vector de coordenadas de las posiciones atómicas del sistema en la conformación k, mismos que quedan representados por una posición en la hipersuperficie de energía potencial, $\boldsymbol{d}_k$ es el vector que indica la dirección en la cual E disminuye. Por lo tanto, queremos conocer el valor de E en el punto $\mathbf{r} = \boldsymbol{x}_k + \boldsymbol{d}_k$ a partir de saber el valor de la energía $E(\boldsymbol{x}_k)$, su gradiente ($\boldsymbol{g}_k$), una aproximación de la matriz hessiana ($\boldsymbol{H}_k$) y la dirección de búsqueda de la geometría optimizada calculada por medio de:

$$\boldsymbol{d}_k = -(\boldsymbol{H}_k)^{-1}\boldsymbol{g}_k \quad (4)$$

Considerando lo anterior, para encontrar la geometría optimizada del sistema es necesario seguir el procedimiento iterativo que se muestra en el figura 2.

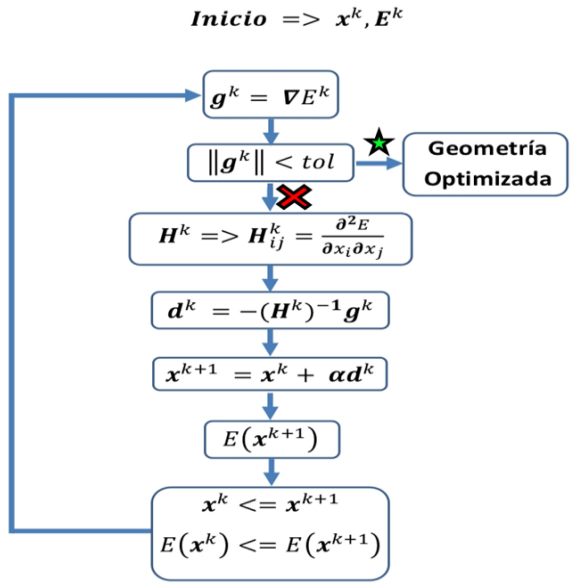


Figura 2. Algoritmo para la optimización de geometría.

La optimización de geometría de una molécula, como se puede observar en la figura 3, es un proceso iterativo; se considera que éste converge cuando el valor absoluto del gradiente de la energía $\|\nabla E(\boldsymbol{x}_k)\|$ es menor a una tolerancia fijada.

Búsqueda y caracterización de los estados de transición

Una vez optimizadas las geometrías del glicerol y ácido acético, el estudio del mecanismo de reacción continuó con la búsqueda de la geometría del estado de transición de la reacción de deshidratación del glicerol catalizada por el ácido acético. El procedimiento empleado para obtención de esta geometría es igual al que se muestra en la figura 2. Una vez que este procedimiento converge, se asume que se tiene la geometría optimizada del posible estado de transición ($\boldsymbol{x}^{TS}$), de tal forma que el siguiente paso consiste en verificar que, efectivamente, esta geometría representa al estado de transición. Para llevar a cabo la verificación es necesario obtener los valores propios (λ_{ii}) de la matriz hessiana evaluada en el posible estado de transición $\boldsymbol{H}^{TS}$. Los valores propios de $\boldsymbol{H}^{TS}$ se calculan con la factorización siguiente:

$$\boldsymbol{H}^D = \boldsymbol{U}^T \boldsymbol{H}^{TS} \boldsymbol{U} = \begin{bmatrix} \lambda_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_{33} \end{bmatrix} \quad (5)$$

donde $\boldsymbol{H}^D$ y $\boldsymbol{U}$ representan de manera respectiva la matriz de valores y vectores propios de la matriz hessiana. La geometría obtenida en este paso puede considerarse como la del estado de transición de la reacción, sí y sólo sí, uno de los valores propios de $\boldsymbol{H}^D$ es menor que cero ($\lambda_{ii}<0$).

Seguimiento de la coordenada intrínseca de reacción

Con la confirmación de la geometría del estado de transición hecha, el siguiente paso en el estudio del mecanismo consistió en obtener la geometría del intermediario. Para este paso fue necesario realizar el siguimiento de la coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés), cuyo principal resultado es generar la conectividad entre reactivos, estado de transición e intermediarios o productos (Fukui, 1981). El seguimiento de la IRC se realizó con el procedimiento de González-Schlegel (González et al. 1989, González et al. 1991), éste se encuentra divido en dos casos, ambos tienen el mismo origen, la geometría del estado de transición, sin embargo, cada uno de estos casos genera geometrías finales distintas. En el primer caso, el algoritmo de Gonzalez-Schlegel termina en la geometría del reactivo, mientras que en el segundo caso (el más importante de esta etapa) termina en la geometría correspondiente al intermediario, o en su caso, en la geometría del producto.

Desorción de agua y reoptimización del intermediario

Después de que la geometría del intermediario fue obtenida, el siguiente paso del mecanismo consistió en la desorción de agua. En esta etapa el sistema quedó constituido por el intermediario, una molécula de ácido acético y una de agua. La desorción de agua fue modelada a partir del cálculo de una serie de puntos sencillos (no se llevó a cabo el proceso de optimización de geometría) consistentes en el cálculo de la energía del sistema donde cada punto representa una conformación estática. La diferencia entre cada elemento de la serie es la distancia (p) a la cual la molécula de agua se encuentra respecto del carbono central del intermediario (Figura 3). Se evaluaron puntos sencillos en la serie hasta que la diferencia de energía entre tres puntos consecutivos fuera menor a 0.1 kcal/mol. Cuando en la serie de puntos sencillos se alcanzó este comportamiento, se asumió que las interacciones de la molécula de agua con el intermediario y el ácido acético eran despreciables, y por lo tanto se podría considerar que la molécula de agua había sido eliminada del sistema. De esta manera, la diferencia entre la energía del intermediario y la correspondiente a cualquiera de los tres putos con energía constante representa la energía necesaria para desorber la molécula de agua del sistema. Posteriormente, y como último paso del mecanismo, se llevó a cabo la optimización de geometría del sistema, esta vez constituido sólo por el intermediario y el catalizador.

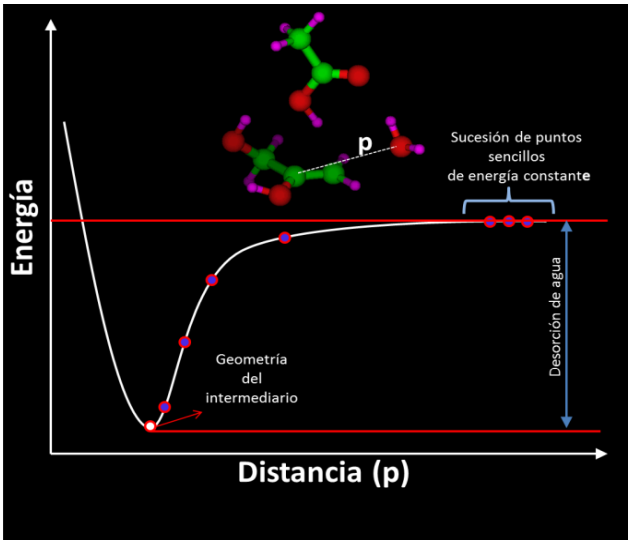


Figura 3. Representación esquemática del proceso de desorción de agua .

Resultados y discusión

Deshidratación de glicerol

Con base en el estudio llevado a cabo, podemos proponer que el mecanismo de reacción para la obtención del propen-2,3-diol a partir de la deshidratación de glicerol empleando como catalizador ácido acético consta de 2 pasos. El primero de ellos es la deshidratación del glicerol y el segundo es la desorción de una molécula de agua. En la figura 4 se pueden observar las geometrías optimizadas de las tres conformaciones que el sistema adquiere durante este primer paso, de esta forma las geometrías de izquierda a derecha son: el complejo glicerol-ácido acético, el primer estado de transición y el intermediario (propen-2,3-diol).

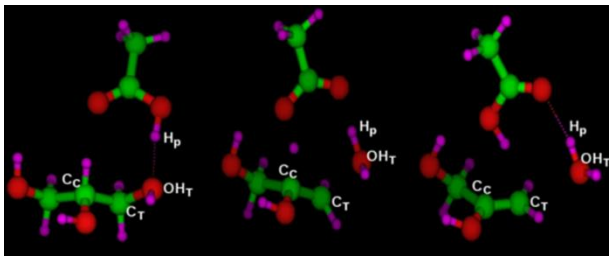


Figura 4. Mecanismo para la deshidratación del glicerol.

La deshidratación del glicerol se lleva a cabo a partir de que un grupo hidroxilo terminal (OH_T) cede carga hacia el protón (H_P) del ácido acético para así formar una molécula de agua. Este proceso tiene como principal efecto que la hibridación sp3 de los átomos de carbono central (C_C) y terminal (C_T) del glicerol cambia a sp2 en propen-2,3-diol. Lo dicho puede ser confirmado debido a que, en la molécula de glicerol, ninguno de los ángulos diedros en los que dichos carbonos son considerados es llano, es decir, estos ángulos son menores o mayores a 180°. Como evidencia del dicho anterior, en la figura 5 se presentan las proyecciones de Newman de las geometrías optimizadas del complejo (derecha), el estado de transición (centro) y el propen-2,3-diol (izquierda). En el caso del propen-2,3-diol se puede notar que el C_C se encuentra enlazado a tres átomos: al oxígeno del grupo hidroxilo central, al carbono terminal que no experimentó la deshidratación y al C_T deshidratado (C_D). Estos cuatro átomos forman un plano. Considerando ahora al C_D, éste se encuentra unido también a tres átomos: al C_C y a dos átomos de hidrógeno. Al igual que el C_C, el C_D unido a sus respectivos tres átomos también forma un plano. El hecho de que dos átomos de carbono, unidos entre sí, formen un plano con los respectivos átomos a los que estos carbonos, de manera individual, se encuentran

enlazados es un signo inequívoco de que los átomos de carbono enlazados presentan una hibridación del tipo sp2.

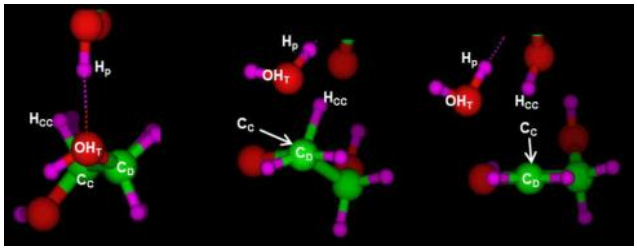


Figura 5. Proyecciones de Newman.

Estado de Transición

Respecto a la energía de activación calculada para el estado de transición es de 44.9kcal/mol. Con la finalidad de comprobar que la estructura del estado de transición en verdad lo es, se llevó a cabo el análisis de frecuencias aplicando la ecuación (5). El resultado de este análisis fue que sólo una frecuencia es negativa con un valor absoluto de 652 cm^{-1}, en la figura 6 se presenta el espectro infrarrojo obtenido durante este análisis y 13 frecuencias vibracionales representativas del estado de transición.

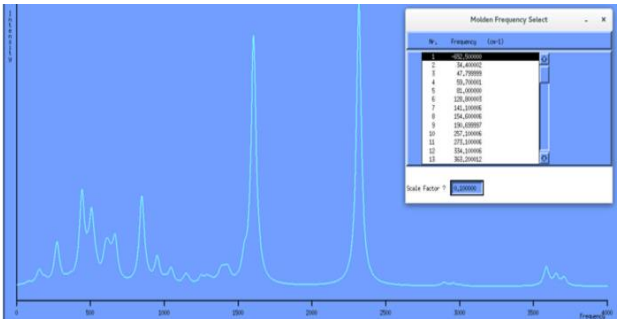


Figura 6. Espectro infrarrojo del estado de transición.

Desorción de Agua y Reoptimización

El procedimiento anteriormente explicado para llevar a cabo el modelado de la desorción de agua se siguió hasta alcanzar una energía estable, la cual se obtuvo hasta tener una distancia de 22 Angstroms entre el átomo de oxígeno del agua y el carbono central del propen-2,3-diol. De esta manera, respecto del sistema propen-2,3-diol – ácido acético y agua, la desorción de ésta requiere de una cantidad de energía igual 7 kcal/mol. Después de la desorción, el último paso consistió en reoptimzar el sistema propen-2,3-diol – ácido acético, en la figura 7 se observa el resultado de la reaoptimización.

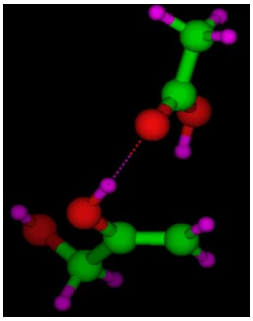


Figura 7. Conformación final de la reacción.

Como se puede apreciar, al finalizar la reacción únicamente el sistema se encuentra conformado por el propen-2,3-diol – ácido acético. Si bien la coordenadas atómicas del sistema, como se esperaría, cambian, la estructura del ácido es recuperada. Lo anterior implica que efectivamente éste funciona como catalizador y el resultado de la deshidratación es una molécula de propen-2,3-diol. Finalmente en la figura 8 se muestra la evolución energética de la reacción en donde se puede apreciar que despues de la desorción de agua, el sistema propen-2,3-diol – ácido acético adquirie una energía 4kcal/mol debido a la relajación llevada a cabo.

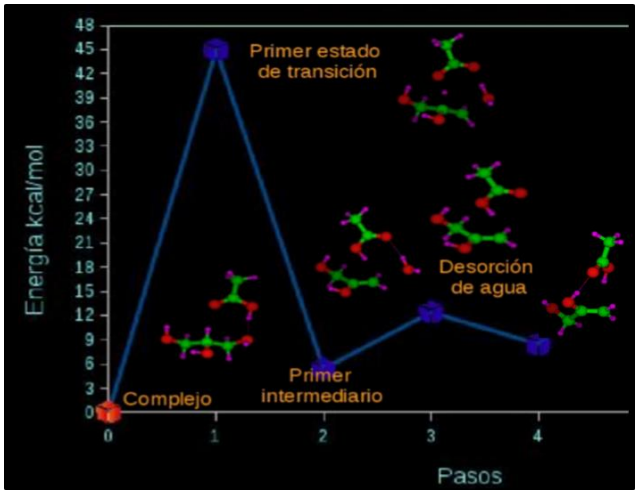


Figura 8. Evolución energética de la reacción.

Conclusiones

El mecanismo para la obtención de propen-2,3-diol a partir de glicerol con ácido acético como catalizador consiste de dos pasos (deshidratación y desorción de agua).

Para formar propen-2,3-diol es necesario que la deshidratación del glicerol se lleve a cabo a partir del grupo hidroxilo unido al carbono central.

La barrera energética de la reacción es de 44.9 kcal/mol.

El ácido acético sólo interviene como catalizador en la reacción, en ninguna parte del mecanismo éste forma parte de otro compuesto.

Referencias

Chuang-Wei Ch., Dasari M.A., Suppes G.J. (2006). Dehydration of Glycerol to Acetol via Catalytic Reactive Distillation. *American Institute of Chemical Engineers*, 52, 3543-3548

Dasari M. A., Kiatsimkul P.P., Sutterlin W. R., Suppes G. J. (2005). Low pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol. *Applied Catalyst: A*: *General*, 281, 225-231.

De Mon, Koster A.M., Geudtner G., Calaminici P., Casida M.E., Dominguez V.D., Flores-Moreno R., Gamboa G.U., Goursot A., Heine T., Ipatov A., Janetzko F., del Campo J. M., Reveles J.U., Vela A., Zuniga-Gutierrez B., Salahub D.R. (2011). deMon2k, Version 3, The deMon developers, Cinvestav, Mexico City.

Fukui K. (1981). The path of chemical-reactions - the irc approach. *Accounts of Chemical Research*, 14, Issue 12, 363-368.

Gonzalez C., Schlegel H.B. (1989)., An improved algorithm for reaction-path following, *Journal of Chemical Physics*, 90, 2154-2161.

Gonzalez C., Schlegel H.B. (1991). Improved algorithms for reaction-path following - higher-order implicit algorithms, *Journal of Chemical Physics*, 95, 5853-5860.

McCoy M. (2006a). The ADM way of making chemicals. *Chemical and Engineering News*, 84, Issue 2, 32-33.

McCoy M. (2006b). Glycerin Surplus. *Chemical and Engineering News*, 84, Issue 6, 7.

NIST, National Institute of Standards and Technology Chemistry WebBook. Recuperado el 13 de Diciembre del 2015. http://webbook.nist.gov/chemistry/index.html.es

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865-3868.

Sato S., Akiyama M., Takahashi R., Hara T., Inui K., Yokota M. (2008). Vapor phase reaction of polyols over copper catalysts. *Applied Catalysis A: General,* 347, Issue 2, 186-191.

Yoda E., Ootawa A. (2009). Dehydration of glycerol on H-MFI zeolite investigated by FT-IR. *Applied Catalysis A: General*, 360: Issue 1: 67-70.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Análisis topológico de los efectos cooperativos en conglomerados de agua $(H_2O)_n$, n=2—6

Seijas Ruiz Luis Eduardo*, Almeida Mata Rafael, Rincón Hernández Luis

Universidad de Los Andes, Departamento de Química, Laboratorio de Procesos Dinámicos en Química, Mérida, Mérida-5101. Venezuela.

*Autor para correspondencia: seijasluis@ula.ve

Recibido:

5/Junio/2016

Aceptado:

5/Julio/2016

Palabras clave

Enlace de hidrógeno, Teoría del Funcional de la densidad, QTAIM, Densidad electrónica

Keywords

Hydrogen Bond, DFT, QTAIM, electron density

RESUMEN

En el siguiente trabajo se estudia los efectos cooperativos presentes en la formación de conglomerados de agua en fase gaseosa. Todas las propiedades estudiadas fueron analizadas a partir de los conglomerados optimizados a nivel DFT/B3LYP. Los cálculos realizados evidenciaron que los conglomerados se estabilizan principalmente mediante efectos cooperativos que se manifiestan a través de la topología de la densidad electrónica. Todas las propiedades topológicas evaluadas evidenciaron un incremento del carácter covalente en las interacciones enlace de hidrógeno, la cual está acompañada de una disminución del carácter covalente del enlace O—H donador, lo que sugiere una deslocalización de carga a través del sistema.

ABSTRACT

In this work we study the manifestation of cooperative effects in the formation of gas phase water clusters. All the analyzed properties were taken form the full optimized clusters at DFT/B3LYP. The calculations performed in this work has evidenced mainly by cooperative effects, manifested through the electron density topology. All the topological properties show an increment in the covalent character of hydrogen bond interactions, which is accompanied with a decrease in the covalent character of the O—H donor bond, suggesting a charge delocalization through the system.

Introdución

Dada la importancia del agua para la vida y a sus propiedades increíblemente raras y complejas, que en su mayoría derivan del hecho de la existencia de interacciones enlace de hidrógeno (EH). En este sentido, una gran cantidad de estudios con la finalidad de comprender todas sus características (Arunan, et al. 2011). A pesar de todo el esfuerzo realizado, algunas interrogantes aún permanecen sin ser resueltas, por lo una gran cantidad de trabajos se han realizado sobre esta sustancia fundamental (Paesani et al. 2007).

El EH es una interacción compleja que se encuentra presente en muchos sistemas químicos y biológicos. Entre los que podemos mencionar, la interacción química entre una droga y una enzima, entre un catalizador y su sustrato, el autoensamblaje de nanomateriales, entre otros (Fenniri et al. 2001). La importancia del EH puede resumirse en la definición dada por el diccionario Peguin, que puede traducirse de la siguiente forma: "Un enlace químico electrostático débil el cual se forma entre átomos de hidrógeno covalentemente unidos y un átomo fuertemente electronegativo con un par de electrones libres... La vida sería imposible sin este tipo de enlace" (Penguin, 1971). Esta Definición resulta interesante debido al uso de los términos "electrostático" y "enlace químico" para describir el EH, lo que muestra que las interacciones EH son complejas. En las últimas décadas se ha demostrado que el EH es un fenómeno complejo, a un nivel tal que la división químico-física y biofísica de la IUPAC auspició en el año 2011 un reporte técnico para definir el EH (Arunan et al. 2011), quedando definido como: "El enlace de hidrógeno es una interacción atractiva entre un átomo de hidrógeno de una molécula o fragmento molecular X-H, en el cuál X es más electronegativo que H, y un átomo o grupo de átomos en la misma o en una molécula diferente, en el cuál existe evidencia de formación de enlace". La naturaleza compleja del EH es el resultado de varias contribuciones, de distinta naturaleza, que pueden clasificarse como electrostática, de polarización, transferencia de carga, dispersión y repulsión de intercambio (Jeffrey, 1997; Scheiner, 1997). Cada una de estas contribuciones puede tener pesos diferentes dependiendo de quién sea la combinación donador aceptor; por lo que no puede establecerse de entrada cuál de estas contribuciones dominará la interacción.

Dentro de la química supramolecular el EH es la interacción no covalente más importante debido a su rango de energías de interacción y al papel que juega en la asociación molecular, confiriéndole a los sistemas en donde participa, propiedades termodinámicas y cinéticas características. Como consecuencia, el EH es el responsable directo del ensamblaje de estructuras supramoleculares, debido a su fuerza y direccionalidad, lo que hace que el EH este presente hasta en las más delicadas estructuras supramoleculares. Por otro lado, es conocido que cualquier propiedad de un conglomerado formado por n moléculas conectadas mediante interacciones EH, no es la suma de los valores de la propiedad asociada a un par de moléculas del conglomerado, por ejemplo, la energía de interacción total no es la suma de la energía de interacción de un par de moléculas del conglomerado (King y Weinhold, 1995). Este efecto cooperativo es una característica distintiva de los conglomerados unidos mediante EH (). Este efecto implica que el EH, A—H•••B—H, se hace más fuerte cuando B—H actúa simultáneamente como donador en otro EH (Karpfen, 2002). Por lo que en una red de EH la fuerza de la interacción se ve incrementada, lo que afecta la geometría, frecuencias vibracionales, etc. Los efectos cooperativos en sistemas unidos mediante EH, como el agua, se originan principalmente en la polarización mutua, transferencia de densidad electrónica, dispersión e interacciones de intercambio. En consecuencia, los efectos cooperativos la inusual fuerza de interacción reportada para algunos sistemas unidos mediante EH está relacionada con estas contribuciones de muchos cuerpos (Rincón et al. 2005), lo que hace las propiedades de los sistemas unidos mediante EH sean fuertemente no lineales.

En los últimos años Xantheas y colaboradores han realizados extensos estudios sobre los conglomerados de agua empleando teoría de perturbaciones de segundo orden de Møller-Plesset y han generado un conjunto de datos geométricos y energéticos (Xantheas et al. 2002) que pueden ser empleados como referencia en el estudio de conglomerados de agua a nivel DFT. En este trabajo analizaremos los efectos cooperativos en conglomerados de agua $(H_2O)_n$, con n=2-6, empleando la teoría de átomos en moléculas de R. Bader (Bader, 1994), con el objeto de indagar sobre la deslocalización electrónica en los conglomerados de agua y su relación con los efectos cooperativos.

Metodología

Detalles computacionales

Todas las optimizaciones geométricas se realizaron a nivel DFT, empleando el funcional híbrido B3LYP, empleando el programa Gausian03, empleando la base aug-cc-pVTZ. Se ha reportado que este funcional reproduce geometrías suficientemente realísticas y

energías de interacción razonables para sistemas unidos mediante EH. El análisis topológico de la densidad electrónica se realizó empleando el programa Multiwfn (Lu y Chen 2012).

Resultados y discusión

Análisis geométrico y energético de los conglomerados $(H_2O)_n$

Luego del proceso de optimización para los conglomerados con n=2—5, encontramos geometrías similares a las reportadas previamente (Xantheas et al. 2011).

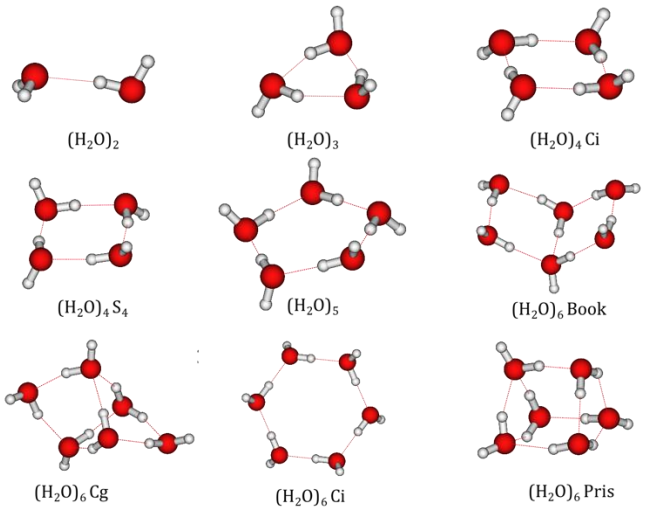


Figura 1. Geometría de los conglomerados optimizados de agua a nivel B3LYP/aug-cc-pVTZ.

En la figura 1 se muestran las geometrías optimizadas para los conglomerados de agua, en ella se puede observar que el dímero optimizado posee una simetría C_{2v} que se corresponde con lo reportado para otros niveles de teoría más altos. Los conglomerados con n=3-5 presentan estructuras de mínima energía cíclicas, que en el caso del tetrámero se encontraron dos formas cíclicas denotadas como $(H_2O)_4Ci$ y $(H_2O)_4S_4$, de estas dos la más estable corresponde a la segunda, con un DE de 0.5 kcal/mol, en este conglomerado la orientación de los hidrógenos que no participan en el EH es alternada. En el caso del hexámero se encontraron cuatro mínimos de energía. Sin embargo, para este caso, para el nivel de cálculo empleado, que el conglomerado más estable corresponde a una geometría cíclica, lo cual discrepa de los resultados obtenidos por Xantheas et al. 2011, donde se encuentra que el hexámero más estable posee una geometría en forma de prisma, esta discrepancia probablemente se deba al hecho a la pobre descripción que hace el B3LYP de los efectos dispersivos. En la tabla 1 se resumen las energías estabilización por monómero para los conglomerados de agua estudiados.

Tabla 1. Energías de estabilización por monómero, en kcal/mol, de los conglomerados de agua.

	n	B3LYP	MP2*	% AbsError
$(H_2O)_2$	2	-2.29	-2.45	6.7
$(H_2O)_3$	3	-4.79	-5.27	9.1
$(H_2O)_4$_Ci	4	-6.29	-5.93	6.1
$(H_2O)_4$_S4	4	-6.51	-6.90	5.6
$(H_2O)_5$	5	-6.91	-7.26	4.8
$(H_2O)_6$_Book	6	-7.10	-7.01	1.3
$(H_2O)_6$_Cg	6	-6.92	-7.33	5.6
$(H_2O)_6$_Ci	6	-7.14	-7.47	4.4
$(H_2O)_6$_Pris	6	-6.86	-7.65	10.4

* Resultados tomados de (Xantheas, et al., 2002)

Topología de la densidad electrónica en sistemas unidos mediante EH

El análisis topológico de $\rho(\mathbf{r})$ ha sido empleado para la identificación de interacciones EH. Así, la caracterización de interacciones X—H•••Y, han permitido la generalización de un conjunto de criterios que permiten establecer la presencia de interacciones EH, mediante teoría de átomos en moléculas (AIM, de sus siglas en ingles) (Koch y Popelier, 1995). Los análisis topológicos de sistemas unidos mediante EH, han mostrado la dependencia entre las propiedades de la densidad electrónica y la distancia H•••Y y la interdependencia entre estas propiedades (Espinosa et al. 2005). Dentro de la AIM el enlace entre dos átomos es caracterizado por una trayectoria de máxima densidad electrónica que conecta los dos núcleos (camino de enlace) e intercepta la superficie de flujo cero en un punto crítico de (3,-1) o PCE. Algunas propiedades de la densidad electrónica en el punto crítico de enlace son: la densidad en el PCE posee el valor más bajo del camino de enlace, El valor de la densidad en el PCE corresponde a un máximo de la densidad en la superficie interatómica entre los dos átomos. (Tabla 2).

La particularidad de este punto a sido utilizada para definir algunas características del EH en términos de la densidad electrónica en el PCE. Las propiedades topológicas en el PCE más estudiadas son: su laplaciano y los autovalores de la matriz Hessiana, estos últimos describen tres curvaturas principales en el PCE. Dos de los autovalores de la Hessiana en el PCE son negativos y corresponden a las curvaturas que son perpendiculares

al camino de enlace, el tercer autovalor es positivo y representa la curvatura a lo largo del camino de enlace. Las dos curvaturas negativas son λ_1 y λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2 < 0$) y la positiva es λ_3. El laplaciano [$\nabla 2\rho(\mathbf{r}_{PCE})$], brinda información sobre la concentración o disminución local de carga. Para los EH la densidad electrónica en el PCE es pequeña y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCE})>0$. Estos valores son característicos para las interacciones de capa cerrada.

Diversos estudios han mostrado la transición de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCE})$ desde valores positivos a negativos, pasando por una zona de transición donde $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCE})$ aumenta alcanzando un máximo en esta zona de transición entre una interacción de capa cerrada y una interacción de tipo covalente. Una alternativa para la caracterización de las interacciones EH implica la definición de la densidad de energía total en el PCE $H(\mathbf{r}_{PCE})$ como: $H(\mathbf{r}_{PCE}) = G(\mathbf{r}_{PCE}) + V(\mathbf{r}_{PCE})$ (Cremer y Kraka, 1984). Se ha mostrado que para los EH débiles $H(\mathbf{r}_{PCE}) > 0$, reflejo del dominio de la densidad de energía cinética positiva sobre la densidad de energía potencial, mientras que en el EH fuertes $H(\mathbf{r}_{PCE}) < 0$, debido a la situación inversa. En los casos intermedios, donde los EH poseen cierto grado de covalencia se tiene que $H(\mathbf{r}_{PCE}) < 0$ y $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCE}) > 0$. Otra forma de caracterizar las interacciones EH, es mediante el uso del índice h el cual se define como $h(\mathbf{r}_{PCE}) = |l_1(\mathbf{r}_{PCE})|/l_3(\mathbf{r}_{PCE})$ donde l_1 y l_3 corresponden a los autovalores más alto y más bajo de la matriz Hessiana, se ha mostrado que en el punto crítico de enlace $h(\mathbf{r}_{PCE}) < 1$ para interacciones de capa cerrada o EH y este valor aumenta a medida que aumenta el carácter covalente de la interacción (Niepötter et al. 2014; Martinez, et al. 2010).

Tabla 2. Propiedades topológicas promedio en el punto critíco de enlace para los EH (O•••H), el enlace O—H donador (OH*) y el enlace O—H libre, en los conglomerados de agua más estables encontrados a nivel DFT/B3LYP.

n		$\rho(\mathbf{r}_{PCE})$	$H(\mathbf{r}_{PCE})$	$\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCE})$	$\eta(\mathbf{r}_{PCE})$
	O•••H	0.0249	-0.0198	0.0787	0.2459
2	OH*	0.3721	-0.0798	-2.6434	1.8833
	OH	0.3664	-0.0748	-2.6650	1.8785
	O•••H	0.0281	-0.0225	0.0879	0.2491
3	OH*	0.3524	-0.0709	-2.5984	1.8521
	OH	0.3713	-0.0775	-2.6733	1.8871
	O•••H	0.0393	-0.0301	0.0953	0.2967
4	OH*	0.3421	-0.0703	-2.5267	1.8279
	OH	0.3712	-0.0777	-2.6344	1.8863
	O•••H	0.0422	-0.0323	0.0974	0.3082
5	OH*	0.3393	-0.0699	-2.5124	1.8170
	OH	0.3714	-0.0780	-2.6688	1.8858
	O•••H	0.0432	-0.0332	0.0993	0.3100
6	OH*	0.3388	-0.0697	-2.5137	1.8114
	OH	0.3714	-0.0779	-2.6701	1.8854

En la tabla 2 se muestran las propiedades topológicas para los conglomerados de agua más estables, en ellos se puede observar como a medida que aumenta el número de moléculas de agua aumenta la densidad electrónica en el PCE de la interacción EH desde 0.0249 a 0.0432 u.a., lo que indica un incremento en la fuerza de la interacción EH. Por otro lado, la densidad electrónica del enlace O—H donador disminuye ligeramente alrededor de 0.03 u. a., lo que indica un debilitamiento del enlace. No obstante, la densidad electrónica del enlace O—H que no interviene en las interacciones EH mantiene un valor casi constante para todos los conglomerados.

Cuando se evalúan la densidad de energía total y el laplaciano, se puede observar como para el EH $H(\mathbf{r}_{PCE})$ se hace más negativo a la vez que $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCE})$ aumenta a medida que aumenta el tamaño del conglomerado, lo que indica un incremento en el carácter covalente de la interacción EH en los conglomerados. Los enlaces O—H donador presentan valores de $\nabla^2\rho(\mathbf{r}_{PCE})<0$ característicos de enlaces covalentes. Sin embargo, al evaluar la variación de $H(\mathbf{r}_{PCE})$ con el tamaño de los conglomerados se puede observar un ligero aumento lo que indica una ligera disminución del carácter covalente del mismo Finalmente al evaluar el índice h se puede notar un comportamiento similar, observándose un incremento en el carácter covalente de las interacciones EH y una disminución en el carácter covalente del enlace O—H donador, mientras que el enlace O—H libre permanece inalterado.

Para indagar un poco más al respecto se calcularon los órdenes de enlace para los tres tipos de interacción descritos anteriormente y los resultados se resumen en la figura 2. En ella se puede observar como el orden de enlace de las interacciones EH aumenta desde el dímero al hexámero, mientras que se observa una ligera disminución del orden de enlace para el O—H donador.

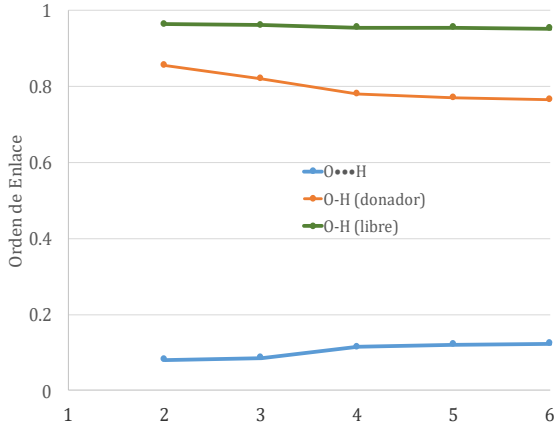


Figura 2. Variación del orden de enlace con el tamaño de los conglomerados.

Conclusiones

Los resultados muestran que al aumentar el número de moléculas de agua aumenta el número de posibles estructuras de mínima energía que pueden ser encontradas. Las estructuras obtenidas a nivel DFT/B3LYP/aug-cc-pVTZ son geométricamente similares a las encontradas con otros métodos más precisos como MP2. Las energías de interacción encontradas muestran a nivel DFT/B3LYP son similares a las encontradas a nivel MP2 dentro de un error absoluto promedio de alrededor de 6%. Al observar la energía de estabilización por monómero de los conglomerados más estables se puede observar que la estabilización del conglomerado aumenta en forma no lineal con el tamaño del mismo. El análisis topologico de los conglomerados mostró que a medida que aumenta el tamaño del mismo se observa un incremento de la fuerza de la interacción EH, que se refleja en un incremento en el carácter covalente del mismo. Este aumento en el carácter covalente del EH es acompañado con una disminución de la fuerza del enlace O—H donador, lo que nos permite concluir que existe undeslocalización de cargar a través de las interacciones EH.

Agradecimientos

Queremos agradecer al CDCHTA-ULA por el financiamiento recibido mediante el proyecto número C-1921-15-08-AA.

Referencias

Arunan, E., Desiraju, G. R., Klein, R. A., Sadlej, J. Scheiner, S., Alkorta, I., Clary, D. C., Crabtree, R. H., Dannenberg, J. J., Hobza, P., Kjaergaard, H. G., Legon, A. C., Mennucci, B., Nesbitt, D. J. (2011). Defining the hydrogen bond: An Account (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.,* 83, 1619–1636.

Bader, R. F. W. (1994). Atoms in molecules. A quantum theory. Oxford, Clarendon Press.

Cremer, D., Kraka, E. (1984). Chemical Bonds without Bonding Electron Density — Does the Difference Electron-Density Analysis Surce for a Description of the Chemical Bond?" *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23, 627–628.

Espinosa, E., I., A., Elguero, J., Molins, E. (2002). From weak to strong interactions: A comprehen- sive analysis of the topological and energetic properties of the electron density distribution involving X–H•••F–Y systems J. *Chem. Phys*. 117, 5529-5532.

Fenniri H., Packiarajan M., Vidale K.L., Sherman D.M., Hallenga K., Wood K.V., Stowell J.G. (2001). Helical Rosette Nanotubes: Design, Self-Assembly, and Characteri- zation J. *Am. Chem. Soc.*, 123, 3854–3855.

Gaussian 03, Revision B. 02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G.E.Scuseria, M.A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone B., Mennucci M., Cossi G., Scalmani N. Rega G.A.. Petersson H., Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa M., Ishida T., Nakajima Y., Honda O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).

Jeffrey G.A. (1997). An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, Oxford.

Karpfen A. (2002). Cooperative effects in hydrogen bonding *Adv. Chem. Phys*. 123, 469-510.

King B.F. and Weinhold F. (1995). Structure and spectroscopy of (HCN) n clusters: Cooperative and electronic delocalization effects in C–H···N hydrogen bonding *J. Chem. Phys.* 103, 333-347.

Koch U., Popelier P.L. (1995). Characterization of C-H•••O Hydrogen Bonds on the Basis of the Charge Density *J. Phys. Chem.* 99, 9747–9754.

Martinez Amezaga N.J., Pamies S.C., Peruchena N.M., Sosa G.L. (2010). Halogen Bonding: A Study based on the Electronic Charge Density *J. Phys. Chem. A* 114, 552-562.

Niepötter B., Herbst-Irmer R., Kratzert D., Samuel P.P., Mondal K.C., Roesky H.W., Jerabek P., Frenking G., Stalke D. (2014). Experimental Charge Density Study of a Silylone *Angew. Chem. Int. Ed.,* 53, 2766-2770.

Paesani F., Iuchi S., Voth, G.A. (2007). Quantum effects in liquid water from an ab initio-based polarizable force field. *J. Chem. Phys.,* 127, 074506.

Rincón L., Almeida R. and García-Aldea D. (2005). A Many-body Energy Decomposition Analysis of

Cooperativity in Hydrogen Fluoride Clusters, *Int. J. Quant-Chem,* 102, 443-453.

Scheiner S. (1997). Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective, Oxford University Press, Oxford.

The Penguin Dictionary of Science, Penguin, Londres (1971).

Tian Lu., Feiwu Chen. (2012). Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer, J*. Comp. Chem.* 33, 580-592.

Xantheas S.S., Burnham C.J., Harrison R.J. (2002). Development of transferable interaction models for water. II. Accurate energetics of the first few water clusters from first principles *J. Chem. Phys*. 116, 1493-1499.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

ÍNDICE DE AUTORES

Química de Materiales

Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

A

Aguilar Pliego Julia · QM280
Alarcón Ángeles Georgina · QM119
Alfaro Hernández Salvador · QM31
Almanza Hernández Fernando · QM145
Almeida Mata Rafael · QM286
Alvarado Hurtado Luz María · QM119
Álvarez Ensástiga César · QM5
Álvarez Hernández Alejandro · QM206
Ángeles Beltrán Deyanira · QM27, QM49, QM74, QM206
Ávila Jiménez Miguel · QM91, QM157

B

Barrera Pascual María Victoria · QM240
Belandria Vivas Lusbely María · QM99, QM105
Bustos Terrones Victoria · QM111

C

Carranza Téllez Vladimir · QM236
Castañeda Ramírez Aldo Arturo · QM168, QM177
Cervantes Cuevas Humberto · QM232, QM240
Chávez Martínez Margarita · QM91, QM157
Chávez Rivas Fernando · QM42
Chen Lifang · QM37
Cipriano Marcos Luis Antonio · QM273
Cobián Suárez Marcel · QM126
Colín Luna José Antonio · QM42
Contreras Larios José Luis · QM10, QM56, QM138
Córdoba Herrera Gilberto · QM111
Corral López Elpidio · QM91, QM131, QM200
Cortés Cerna Jorge · QM236
Cortezano Arellano Omar · QM246
Cruz Colín María del Rocío · QM157
Cuevas García Rogelio · QM261

D

De la Fuente Maldonado Natali · QM37
Delgado Arciniegas Gerzon Eusebio · QM99, QM105
Delgado Reyes José Francisco · QM250
Domínguez Soria Víctor Daniel · QM219, QM273, QM280

E

Espinoza Tapia Julio César · QM42, QM151, QM219, QM273
Estrada Flores Miriam · QM16
Estrada Guerrero José María Daniel · QM131

F

Fernández Sánchez Lilia · QM5, QM131, QM200
Fernando López Oscar · QM23
Flores M. Jorge L. · QM56
Flores Valle Sergio Odín · QM66, QM261
Fuentes Z. Gustavo A. · QM56

G

García Flores Arturo · QM27
García Hernández Margarita · QM81
Gómez de Santiago Miguel · QM126
Gómez Hernández Martín · QM119
Gómez Vieyra Armando · QM184
González Díaz Francisco · QM145
González Hernández Naomi · QM56
González Nava Víctor Julián · QM232
González Penguelly Brenely · QM81, QM86
González Reyes Leonardo · QM219
González Torres Julio César · QM273
González Vélez Virginia · QM280
Guevara Balcázar Gustavo · QM250
Guillén Guillén Marilia · QM99, QM105

Gutiérrez Arzaluz Mirella · QM5, QM200
Gutiérrez Carrillo Atilano · QM27

H

Haro Pérez Catalina · QM126
Henao Martínez José Antonio · QM99
Hernández Hernández Yozelin · QM10
Hernández Martínez Leonardo · QM91, QM131, QM157
Hernández Mata Alfonso · QM16
Hernández Núñez Issamar Primavera · QM119
Hernández Pérez Isaías · QM42, QM219
Hernández Ramírez Edgar · QM31, QM37
Hernández Romero Oscar Uriel · QM151
Hernández Sarabia Cecilia · QM184
Holguín Quiñones Saúl · QM190, QM195

J

Jiménez Hernández Abraham · QM267
Jurado F. José M. · QM56

K

Kaziev Garry Z. · QM190, QM195
Kirichenko Olga. A. · QM190

L

Lara Corona Víctor Hugo · QM23, QM49
Ledesma-Motolinía Mónica · QM126
Leyva Cruz Edgar Oswaldo · QM49
Lomas Romero Leticia · QM23, QM27, QM49, QM74
López Galindo Eduardo · QM184
López Medina Ricardo · QM70, QM151, QM177
Lujano Torres Alejandro · QM177

M

Manríquez Ramírez María Elena · QM16
Marín Flores Citlali Alejandra · QM81, QM86
Márquez López Daniel Martin · QM66
Martínez Cruz Ivonne Karina · QM74
Martínez Delgadillo Sergio · QM151
Martínez Falcón Paulina · QM212
Martínez Salcedo Jeremías · QM31
Maubert Franco Ana Marisela · QM168, QM177
May Lozano Marcos · QM70, QM151, QM219
Medina Velázquez Dulce Yolotzin · QM212
Meléndez Balbuena Lidia · QM267
Menchaca Campos Carmina · QM111
Mendoza Espinosa Daniel · QM206
Mora Rodríguez Asiloé Jasmina · QM99, QM105
Morales Ramírez Ángel de Jesús · QM81, QM86, QM212
Morales Sánchez Leticia Andrea · QM190, QM195
Morales Serna José Antonio · QM23
Mugica Álvarez Violeta · QM5

N

Naranjo Castañeda Felix Antonio · QM91, QM157, QM195
Negrón Silva Guillermo Enrique · QM23, QM27, QM206, QM246
Nolasco Fidencio Juan Jesús · QM250
Noreña Franco Luis · QM280

O

Olvera Neria Óscar · QM219, QM273
Ortega Almanza Leticia · QM119

P

Pala Rosas Israel · QM10, QM138
Penieres Carrillo José Guillermo · QM250
Peña Rosas Ulises A · QM236
Peralta Robledo Ricardo Emmanuel · QM66
Pérez Aguilar José Alfredo · QM184
Pérez Sánchez Grethell Georgina · QM184
Popoca Morales Wendi Lizbeth · QM236

R

Ramírez Quirós Yara · QM254
Rangel Núñez José Luis · QM145
Reza San Germán Carmen Magdalena · QM16
Rincón Hernández Luis · QM286
Ríos Guerra Hulme · QM250
Rodríguez Flores Tatiana · QM70
Rodríguez González Gustavo · QM200
Rodríguez Nava Celestino Odín · QM86
Rodríguez Ramírez Ricardo Iván · QM27
Rodríguez Rosales Miriam Guadalupe · QM81
Rojas García Elizabeth · QM70, QM151, QM168, QM177
Román Rodríguez Viridiana · QM74, QM246
Romero Flores Adrián · QM16
Rosas García Víctor Miguel · QM86

S

Salcedo Luna María Cecilia · QM91, QM157
Salmones Blásquez José · QM10, QM138
Sánchez Méndez Miguel · QM81, QM86
Sánchez Minero José Felipe · QM66, QM261
Sánchez Viveros José Manuel · QM42
Seijas Ruiz Luis Eduardo · QM286
Seijas Ruíz Luis Eduardo · QM105
Serratos Álvarez Iris Natzielly · QM111
Silva Oliver Guadalupe · QM66
Solano Ramírez Nereida · QM267
Soto López Ismael · QM267
Soto Téllez María de la Luz · QM131
Stepnova Anna F. · QM190, QM195
Suarez Castillo Oscar R · QM206

T

Tapia Medina Carlos · QM138
Tejeda Lozada Maricarmen · QM254
Terrés Rojas Eduardo · QM5
Tobón Gómez Maurilio · QM261
Torres Cano David Alejandro · QM273
Torres Rodríguez Miguel · QM5
Trujillo García Pilar · QM236

U

Uruchurtu Chavarín Jorge · QM111

V

Valenzuela Zapata Miguel Ángel · QM31, QM70
Vargas Monroy César Ricardo · QM261
Vázquez Tamara · QM56
Vergara Arenas Blanca Ivonne · QM23
Vicente Escobar Jonathan Osiris · QM111

W

Wang Jin An · QM37

X

Xrustalev Victor N. · QM195

Z

Zacahua Tlacuatl Gregorio · QM42
Zeifert Soares Beatriz · QM10, QM56

SECCIÓN 5. QUÍMICA DE LA VIDA

ÍNDICE

Bioquímica ***QV3***

Efecto del 2,4-Dinitrofenol sobre el fenotipo de resistencia en bacterias multirresistentes a antibióticos _____ *QV4*

Determinación de las interacciones no-covalentes del complejo base libre de tetrasulfoftalocianina-Lisozima _____ *QV9*

Elucidación de la irreversibilidad en la desnaturalización térmica de la mioglobina _____ *QV16*

Inmunoexpresión de enzimas antioxidantes en embriones de rata en cultivo en presencia de una elevada concentración de glucosa y poliaminas _____ *QV23*

Biotecnología ***QV33***

Biorremediación de suelo contaminado con hidrocarburos totales de petróleo (HTP´s) ____ *QV34*

Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas de oro para su uso en biosensores _____ *QV39*

Microbiología.....***QV44***

*Electrotransformación del gen gfp en E. coli W3110*_____ *QV45*

*Evaluación del efecto antimicrobiano de saponita de Cu y Cu/Mg*_____ *QV53*

*Prevalencia de Borrelia burgdorferi sensu lato en garrapatas de venado cola blanca (Odocoileus virginianus), venado bura (Odocoileus hemionus) y borrego cimarrón (Ovis canadiensis) en dos localidades de Sonora*_____ *QV59*

*Evaluación de la actividad tripanosomicida de 4 extractos metanólicos de plantas con uso medicinal*_____ *QV63*

Microbial induced corrosion by ferric–reducing bacteria isolated from an oil separation tank _____ *QV67*

Química de Alimentos.....***QV75***

Determinación del índice de Saponificación de once margarinas de mesa mediante un método a microescala _____ *QV76*

*Análisis térmico de los carbohidratos*_____ *QV80*

Química de Medicamentos y Salud ***QV85***

Country level associations among diarrhea, pneumonia in children, and environmental factors _____ *QV86*

*Embrioprotección por ácido fólico en ratas SHR tratadas con nifedipino*_____ *QV92*

Daño histológico renal sin alteración de parámetros bioquímicos, en ratas gestantes tratadas con L-NAME, y reversión con vitamina C _____ *QV100*

Química de Productos Naturales.....***QV108***

*Evaluación fitoquímica, fisicoquímica y farmacológica de Maguey Morado (Rhoeo discolor)*_____ *QV109*

ÍNDICE DE AUTORES QV120

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Bioquímica

Universidad Autónoma Metropolitana
QV3

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Efecto del 2,4-Dinitrofenol sobre el fenotipo de resistencia en bacterias multirresistentes a antibióticos

Pérez Carrillo Victor Hugo[1], Nuñez Vázquez Ángel Alfredo, Ortega Muñoz Raquel[1,2], Montiel Aguirre Jesús Fernando[1*]

[1]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Biología. Laboratorio 1-A. Facultad de Química, Edificio A, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México. México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Biología. Laboratorio 206. Facultad de Química, Edificio F, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México. México.

*Autor para correspondencia: fmontiel@unam.mx

Recibido:

18/mayo/2016

Aceptado:

19/julio/2016

Palabras clave

Bombas de expulsión, 2,4-Dinitrofenol, Antibióticos

Keywords

Efflux pumps, 2,4-Dinitrophenol, Antibiotics

RESUMEN

La multirresistencia a los antibióticos por parte de las bacterias ha tomado gran importancia en las últimas décadas debido a los problemas de salud que estas provocan. Se han identificado diferentes mecanismos de resistencia en las bacterias, entre los que destacan las bombas de expulsión. Se cree que desacoplantes químicos tales como el 2,4-dinitrofenol (2,4DNP) pueden inhibir a las bombas de expulsión, las cuales normalmente participan en la detoxificación de las células. En el presente trabajo se aislaron células multirresistentes a antibióticos las cuales se sometieron a diferentes concentraciones de bromuro de etidio para determinar si presentaban sobreexpresión de bombas de expulsión en su membrana. Las bacterias que aparentemente presentaron sobre expresión de las bombas se trataron con el desacoplante 2,4DNP y se observó una variación inesperada en el diámetro de los halos de inhibición, concluyendo que el efecto de este compuesto es mucho más complejo del sugerido inicialmente.

ABSTRACT

Bacterial multidrug resistance to antibiotics has become very important in recent decades due to the health problems they cause. Different mechanisms of resistance in bacteria have been identified among which are efflux pumps. It is believed that chemical compounds such as 2,4-dinitrophenol (2,4DNP) can inhibit efflux pumps which normally participate in detoxifying cells. In the present work antibiotic multiresistant cells were isolated. Resistance of these bacteria to different antibiotics was tested by the Kirby - Bauer method and ethidium bromide tolerance. It was assumed that they showed overexpression of efflux pumps. The effect of 2,4DNP was tested and the antibiotic resistance and growth of the cells were measured. An unexpected variation in the inhibitory halos suggests that 2,4DNP has a more complex effect on bacteria that originally assumed.

Introducción

La resistencia a los antibióticos por parte de las bacterias se ha convertido en las últimas décadas en un problema que está tomando bastante importancia y capta cada vez más la atención de la ciencia.

Desde el descubrimiento de la penicilina en 1928 por Alexander Fleming, los antibióticos fueron tomando cada vez más y más fuerza dentro del campo de la medicina, utilizados principalmente para combatir enfermedades causadas por bacterias (French, 2010). Con el paso del tiempo los científicos fueron descubriendo nuevos usos para los antibióticos tales como su inclusión en ganadería como factores de crecimiento, lo cual contribuyó a que algunas bacterias se volviesen poco a poco resistentes a los antibióticos y a pesar de realizar varias modificaciones a la estructura química de éstos, las bacterias continuaron generando resistencia, por lo que el estudio detallado de diferentes aspectos bioquímicos y moleculares mostró que tenían distintos mecanismos de protección ante los antibióticos. Hoy en día, se considera que los más importantes son: la transferencia horizontal y vertical de genes de resistencia (Walsh, 2000) y las bombas de expulsión.

Las bombas de expulsión son un medio de resistencia a los antibióticos las cuales son sistemas de transporte activo multiespecíficos que se han encontrado en diferentes tipos y clases de bacterias; son proteínas de membrana, las cuales expulsan fuera de las células distintas moléculas y estas pueden o no tener relación estructural (Nikaido, 2009).

A pesar de la gran cantidad de información que se tiene a cerca de estas bombas de expulsión, aún no se identifica el mecanismo de acción mediante el cual expulsan a moléculas tóxicas tales como los antibióticos y cómo hacen éstas para reconocerlo una vez que entran a la célula bacteriana.

Existen diferentes compuestos los cuales se han usado experimentalmente y que tienen un efecto inhibiendo el gradiente de protones el cual es necesario para algunas bombas de expulsión del tipo de trasporte secundario.

El 2,4DNP actúa en la membrana bacteriana desacoplando el gradiente de protones al transporte de electrones generando alteraciones tanto en la producción de ATP como en los sistemas de trasporte secundario.

En la presente investigación se trata de explorar el efecto del 2,4DNP en el crecimiento de 3 cepas de bacterias Gram positivas y 3 cepas de bacterias Gram negativas, todas ellas con un fenotipo de multirresistencia a antibióticos

Metodología

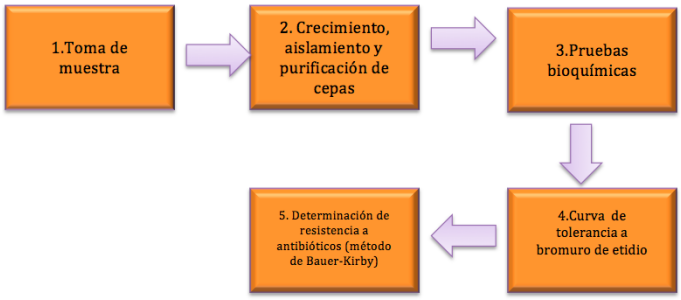


Figura 1. Diagrama de flujo de la metodología.

Toma de muestra

Primeramente se recolectó una muestra problema de individuos asintomáticos jóvenes proveniente de la esclerótica y parpados inferiores de los ojos así como de materia fecal de otros voluntarios asintomáticos en un medio de cultivo enriquecido (BHI) óptimo para el crecimiento bacteriano por 24 horas.

Crecimiento, aislamiento y purificación de cepas

Se procedió a aislar en medios de cultivo selectivos para bacterias Gram positivas (MSA), Gram negativas (MacConkey), además de agar sangre, por el método de cuadrante radial; se incubó por 24 horas a 37 °C y se tomaron colonias aisladas donde se presentó crecimiento.

Pruebas bioquímicas

Posteriormente se verificó su pureza mediante tinciones de Gram y se caracterizó por pruebas bioquímicas de acuerdo al tipo de Gram obtenido para cada bacteria.

Tolerancia a bromuro de etidio

Se realizó una prueba de tolerancia a bromuro de etidio con concentraciones de 0, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 microgramos por mililitro. Se sembró una cantidad de microorganismo dada para que la concentración final dentro cada tubo en la prueba de bromuro fuese de $5x10^8$ microorganismos por mililitro.

Determinación de resistencia a antibióticos (método de Kirby-Bauer)

Finalmente, se prepararon antibiogramas por el método de Kirby-Bauer con 2,4DNP y los correspondientes sensidiscos de acuerdo al Gram de la bacteria. Se utilizó

un medio de cultivo base Mueller-Hinton para la siembra masiva de las cepas bacterianas además de la preparación de un stock de 2,4DNP (0.35 M) para utilizarlo a una concentración final de 0.003 M en bacterias Gram negativas y 0.0005 M en bacterias Gram positivas.

Resultados y discusión

Pruebas bioquímicas

Gram positivas

Tabla 1. Resultados obtenidos de las pruebas bioquímicas. Muestran que las cepas son del género *Staphylococcus sp.*

Prueba bioquímica	Cepa T10	Cepa WT5	Cepa A5
Catalasa	+	+	+

Gram negativas

Tabla 2. Resultados obtenidos de las pruebs bioquímicas muestran que todas las cepas son de la especie *Escherichia coli*.

Pruebas bioquímicas	Cepa Vs	Cepa Ba	Cepa Es
Glucosa	+	+	+
Lactosa	+	+	+
Ácido sulfhídrico	-	-	-
Indol	+	+	+
Movilidad	+	+	+
Citrato	-	-	-
Urea	-	-	-
Manitol	+	+	+

Tabla 3. Crecimiento de las cepas a diferentes concentraciones de bromuro de etidio.

Concentración ($\mu g/mL$)	5	10	20	40	60	80	100
Cepa Vs	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento
Cepa Ba	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento
Cepa Es	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento
Cepa T10	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento
Cepa WT5	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento
Cepa A5	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	Si presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento	No presenta crecimiento

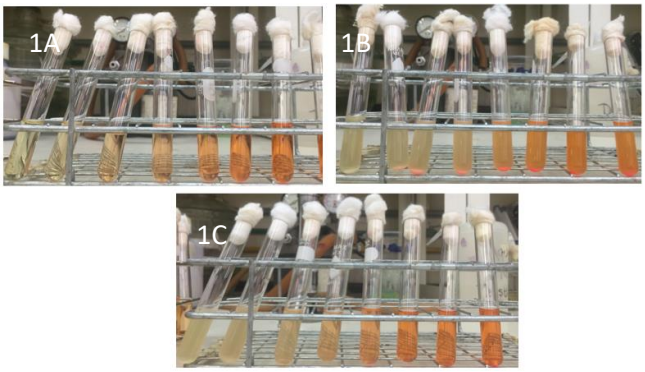


Figura 2. Tolerancia a bromuro de etidio. 1A) Control, 1B) Tolerancia a bromuro por bacterias Gram negativas, 1C) Tolerancia a bromuro por bacterias Gram positivas.

La tabla 3 y la figura 1 nos presentan las pruebas de tolerancia a bromuro de etidio (Figuras 1B y 1C) realizadas a nuestras cepas, las cuales nos sugieren que en virtud de su resistencia a concentraciones elevadas de este compuesto es posible que estén sobre expresando bombas de expulsión. Nótese que las bacterias Gram negativas (Figura 1B) presentan una mayor tolerancia al bromuro de etidio que las bacterias Gram positivas (Figura 1C).

Tabla 4. Cambios en la sensibilidad de las bacterias a diferentes antibióticos. Se presenta el diámetro del halo de inhibición en milímetros. A la base del medio (Mueller-Hinton) se le agregó una concentración de 2,4DNP (0.003 M) y se observaron las diferencias de crecimiento. Amikacina (AK; 30 microgramos), Ampicilina (AM;10 microgramos), Carbencilina (CB; 100 microgramos), Cefalotina (CF; 30 microgramos), Cefotaxima (CFX; 5 microgramos), Ciprofloxacina (CPF; 5 microgramos), Cloranfenicol (CL; 30 microgramos), Gentamicina (GE; 10 microgramos), Netilmicina (NET; 30 microgramos), Nitrofurantoina (NF; 300 microgramos), Norfloxacina (NOF; 10 microgramos) y Sulfametoxazol/trimetropim (STX; 25 microgramos). R; bacteria resistente; no presenta halo de inhibicion. S; bacteria sensible, la cual presenta un diametro de halo de inhibición mayor a 30 mm.

ANTIBIOTICO	Vs control	Vs 24DNP	Ba control	Ba 24DNP	Es	Es 24DNP
AK	17	S	18	S	15	S
AM	R	R	R	R	R	R
CB	R	R	R	R	R	R
CF	R	R	R	R	R	R
CFX	22	25	22	26	21	23
CPF	15	S	26	21	20	13
CL	20	12	12	12	21	12
GE	15	S	10	S	15	S
NET	15	S	R	R	15	S
NF	20	25	11	27	21	25
NOF	15	14	22	15	21	9
STX	R	R	R	R	R	R

Tabla 5. Cambios en la sensibilidad de las bacterias a diferentes antibióticos. A la base del medio (Mueller-Hinton) se le agregó una concentración de 2,4DNP (0.0005M), observándose las diferencias de crecimiento. Las mediciones representan el diámetro del halo de inhibición en milímetros. Ampicilina (AM;10 microgramos), Cefalotina (CF; 30 microgramos), Cefotaxima (CFX; 30 microgramos), Ciprofloxacina (CPF; 5 microgramos), Clindamicina (CLM; 30 microgramos), Dicloxacilina (DC; 1 microgramo), Eritromicina (E; 15 microgramos), Gentamicina (GE; 10 microgramos), Penicilina (PE; 10U), Tetraciclina (TE; 30 microgramos), Sulfometoxasol/trimetroprim (STX; 25 microgramos), Vancomicina (VA 30 microgramos). R; bacteria resistente, la cual no presenta ningun halo de inhibicion. S; bacteria sensible, la cual presenta un diametro de halo de inhibicion mayor a 30 mm.

Antibióticos	WT5 CONTROL	WT5 24DNP	T10 CONTROL	T10 24DNP	A5 CONTROL	A5 24DNP
AM	R	R	R	R	R	R
CF	11	13	17	11	11	R
CFX	R	R	10	R	R	R
DC	R	R	R	R	R	R
CPF	19	R	16	19	13	18
CLM	21	30	18	20	27	R
GE	16	15	15	15	12	11
E	18	23	20	18	22	R
STX	16	12	19	16	11	R
PE	R	R	R	R	R	R
VA	11	16	R	10	15	R
TE	18	22	17	22	16	R

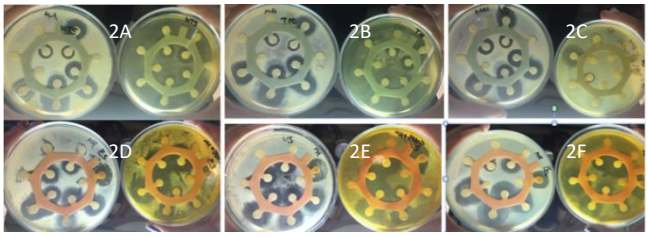


Figura 3. Método de Kirby-Bauer (antibiogramas) en el que se compara la misma cepa aislada; control (lado izquierdo) y tratamiento con 2,4DNP (lado derecho), observando así el efecto del compuesto en el crecimiento de las células. Cepa WT5 (2A), cepa T10 (2B), cepa A5 (2C), cepa Es (2D), cepa Vs (2E), y cepa Ba (2F).

Mediante el método de Kirby-Bauer se analizó la sensibilidad a antibióticos de las 6 cepas trabajadas; el control ocupa el lugar izquierdo en cada foto.

El efecto mostrado por el 2,4DNP, lado derecho en cada foto, nos muestra diferentes resultados, ya que en algunos casos aparentemente muestra un aumento en la sensibilidad del microorganismo, es decir que incrementa el halo de inhibición como se observa en la figura 2A y en la tabla 5 con los antibiótico CF, CLM, E, VA y TE, en la figura 2B y tabla 5 con los antibiótico CPF, CLM, VA y TE, en la figura 2C y tabla 5 únicamente con el antibiótico CPF por parte de las bacterias Gram positivas. Los resultados con las bacterias Gram negativas se observan en la figura 2D y tabla 4 con los antibióticos AK, CFX, GE, NET y NF, en la figura 2E y tabla 4 con los antibióticos AK, CFX, CPF, GE, NET y NF, en la figura 2F y tabla 4 con los antibióticos AK, CFX, GE y NF. Esto podría suceder debido al efecto que puede provocar el desacoplante del gradiente de protones en las bombas de expulsión de las bacterias, dando como resultado una disfunción de estas y causando la inhibición en el crecimiento del microorganismo.

Por otra parte, se observa que las bacterias adquieren cierta resistencia aparente al 2,4DNP con respecto a las células control mostrando un decremento del halo de inhibición como se observa en la figura 2A y tabla 5 con los antibióticos CPF y STX, en la figura 2B y tabla 5 con los antibióticos CF, CFX, E y STX, en la figura 2C y tabla 5 con los antibióticos CF, CLM, E, STX, VA y TE por parte de las bacterias Gram positivas. Con las Gram negativas se observa en la figura 2D y tabla 4 con los antibióticos CPF, CL y NOF, en la figura 2E y tabla 4 únicamente con el antibiótico CL y en la figura 2F y tabla 4 con los antibióticos CPF y NOF. Este efecto se observa principalmente en las bacterias Gram positivas. No tenemos una explicación definitiva a este fenómeno en este momento; sin embargo se ha reportado que este tipo de bacterias tienen un regulador molecular (MarR, multiple antibiotic resistance regulator) que les permite la transcripción de genes en presencia de algunos compuestos (entre los que se encuentran los derivados fenólicos, tales como el 2,4DNP) con lo cual se ocasiona un incremento en la resistencia bacteriana al antibiótico independiente de las bombas de expulsión (Razie y Nasim, 2013). Sin embargo, aunque este mecanismo de detoxificación ha sido más estudiado en bacterias Gram negativas, en las Gram positivas observamos un efecto análogo, lo cual nos sugiere la presencia de algún gen o mecanismo regulador similar al que poseen las bacterias Gram negativas como mecanismo de detoxificación.

Además del incremento y decremento del halo de inhibición, se observa que con algunos otros antibióticos tanto en el control como en el experimento con 2,4DNP no se presenta cambio alguno en el fenotipo de resistencia, lo que sugiere que las bacterias poseen otros

mecanismos que promueven la eliminación de dichos antibióticos.

Conclusiones

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos observar una variación en la resistencia a antibióticos por parte de las bacterias tanto en el control como en los experimentos realizados con 2,4DNP.

Sin embargo, es posible sugerir que a pesar de que el 2,4DNP es un compuesto desacoplante de la cadena respiratoria muy estudiado desde hace muchos años dentro de este contexto y de que la mayoría de las bombas de expulsión son sistemas de transporte secundario dependiente del gradiente de protones en las bacterias, el efecto del 2,4DNP sobre ellas es mucho más complejo de lo inicialmente contemplado.

Referencias

Cannon B. (2014). Resistance fighters. *Nature,* 509: S6 – S8.

French G.L. (2010). The continuing crisis in antibiotic resistance, *International Journal of Antimicrobial Agents,* 36: S3-S7.

Hao Z., Lou H., Zhu R., Zhu J., Zhang D., Zhao B.S., … Chen P.R. (2014).The multiple antibiotic resistance regulator MarR is a copper sensor in *Escherichia coli*. *Nature Chem. Biol.*, 10: 21-28.

Hede K. (2014). An infectious arms race, *Nature,* 509: S2 – S3.

Hollins A., Ahmed Z. (2013). Preserving Antibiotics, Rationally. *New Eng. J. Med.,* 369: 2474-2476.

M.cMurry L., Levy S. (2013). Amino acid residues involved in inactivation of *Escherichia coli* multidrug resistance repressor MarR by salicylate, 2,4-dinitrophenol, and plumbagin. *FEMS Microbiol Lett*. 349: 16-24.

Nikaido H. (2009) Multidrug Resistance in Bacteria, *Ann. Rev. Biochem.,* 78: 119-143.

Razieh P., Nasim J. (2013). Expression of *acrA* and *acrB* Genes in *Escherichia coli* Mutants with or withouth *marR* or *acrR* Mutations. *Iranian Journal of Basic Medical Sciences.* 16: 1254-1258.

Reardon S. (2014). Antibiotic resistance sweeping developing world, *Nature,* 509: 141-142.

Walsh C. (2000). Molecular mechanisms that confer antibacterial drug resistance, *Nature,* 406: 775-781.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Determinación de las interacciones no-covalentes del complejo base libre de tetrasulfoftalocianina-Lisozima

Vicente Escobar Jonathan Osiris, García Sánchez Miguel Ángel, Serratos Álvarez Iris Natzielly, Tello Solís Salvador Ramón*

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, C.P. 09340. Ciudad de México. México

*Autor para correspondencia: srts@xanum.uam.mx

Recibido:

19/mayo/2016

Aceptado:

3/agosto/2016

Palabras clave

Lisozima, tetrasulfoftalocianina, interacción no covalente

Keywords

Lysozyme, tetrasulphophthalocyanine, non-covalent interaction

RESUMEN

El estudio de las interacciones no-covalentes de proteínas con macromoléculas es de gran importancia, para el conocimiento y análisis, por ejemplo, de cómo las enzimas se unen a un sustrato. En este trabajo, se determinó fluorométricamente el tipo de interacciones no-covalentes presentes en el complejo de la base libre de tetrasulfoftalocianina con Lisozima. La base libre de tetrasulfoftalocianina se sintetizó y caracterizó por UV-vis, observándose la formación de un monómero. Se propone una estequiometria de asociación de la base libre de tetrasulfoftalocianina--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, 35 y 42.5 ^{0}C, además, se determinaron los parámetros termodinámicos ΔH_u y ΔS_u a partir de estos resultados, se establece que las principales interacciones no-covalentes en la asociación, son debidas a puentes de Hidrógeno.

ABSTRACT

The study of non-covalent interactions between proteins and macromolecules is of major importance for the understanding and analysis, for example, as enzymes are bind to a substrate. In this work, we determined the thermodynamic parameters of the binding process (K_u, ΔG_u, ΔH_u, and ΔS_u) of the interactions present in the complex free-base tetrasulphophthalocyanine–Lysozyme, using fluorimetric titrations at different temperatures (25, 35 and 42.5 ^{0}C). The values of ΔH_u and ΔS_u obtained implies that non-covalent interactions present in the complex tetrasulphophthalocyanine–Lysozyme are mainly electrostatic contacts and Hydrogen bonds.

Introducción

El estudio de las interacciones no-covalentes de proteínas con macromoléculas es de gran importancia, para el conocimiento y análisis, por ejemplo, de cómo las enzimas se unen a un sustrato o a un inhibidor o como proteínas transportadoras, tales como, la hemoglobina o las proteínas de almacenamiento como la mioglobina, se unen al Oxígeno (Olsson et al., 2008). Así mismo, muchas proteínas que actúan como reguladores lo hacen uniéndose a iones hidronio (H_3O^+). De hecho, la mayoría de las funciones biológicas involucran la interacción de pequeñas moléculas, que fungen como metabolitos, reguladores y sitios de señalamiento para llevar a cabo una diversidad de procesos celulares. Uno de los aspectos clave de tales interacciones es la relación entre estructura molecular y la termodinámica de la unión (Homans, 2007).

La termodinámica química nos permite predecir la dirección espontánea de una reacción química, y determinar las fuerzas involucradas que gobiernan dicha interacción. Generalmente, las moléculas pequeñas se unen a macromoléculas a través de cuatro modos de unión: enlaces puente de Hidrógeno, fuerzas de van der Waals, interacciones electrostáticas e hidrofóbicas (Murphy, 1999).

La afinidad entre especies es cuantificada a través de la constante de unión K_u (Freire, 2008), la cual refleja los efectos de las interacciones no-covalentes entre proteína-ligando y puede describirse mediante la siguiente ecuación: $P + L \rightleftharpoons PL$

$$K_u = \frac{[PL]}{[P][L]} \qquad [1]$$

Donde [P] es la concentración molar de proteína en el equilibrio, [L] es la concentración molar de ligando equilibrio, [PL] es la concentración molar del complejo en el equilibrio y K_u la constante de unión a la temperatura T. La afinidad también puede ser cuantificada a través de la energía libre de unión, ΔG_u, la cual está relacionada con la constante de unión a través de la relación:

$$\Delta G_u = -RTInK_u = \Delta H_u - TS_u \qquad [2]$$

Donde ΔG_u es la energía libre de Gibbs de unión, R la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, ΔH_u es el cambio de entalpia de unión y ΔS_u es el cambio de entropía de unión. Una energía libre de unión negativa indica una interacción favorable entre el ligando y la proteína, sin embargo, depende de dos condiciones ambientales tales como la temperatura y el pH. ΔG_u es la suma de dos términos diferentes, uno entálpico, ΔH_u y uno entrópico, ΔS_u, los cuales dan información sobre la naturaleza de las interacciones involucradas, y por lo tanto, para lograr una alta afinidad es necesario que ambos términos contribuyan de manera favorable a la energética de unión (Freire, 2008; Horn et al., 2002). La entalpia está relacionada a la naturaleza de las interacciones no covalentes; como Interacciones de van der Waals, interacciones de origen electrostático y puentes de Hidrógeno, la entropía de unión es dependiente en primera instancia del efecto hidrofóbico e inherente a interacciones segregativas, por ejemplo, cambios en la configuración y la solvatación de grupos hidrofílicos/lipofílcos hacia la formación de complejos (Olsson et al., 2008). Estas interacciones contribuyen de manera diferente al ΔH_u y ΔS_u es decir, poseen diferentes "firmas termodinámicas" (Freire, 2008; Horn, 2002).

Ross y Subramanian (1981), han resumido la natura 2.- $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$, corresponde a contactos de van der Waals, formación de puentes de Hidrógeno
3.- $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$, corresponde a interacciones iónicas/electrostáticas.

Para confirmar cual es la naturaleza de las interacciones o fuerzas que actúan, se determinan los valores del cambio de entalpia ΔH_u y el cambio de entropía ΔS_u de reacción. El ΔH_u puede ser calculado de dos maneras; directamente usando calorimetría de titulación isotérmica o indirectamente midiendo la dependencia de la temperatura sobre la constante de unión (Samari et al., 2012) trabajando dentro de un intervalo de temperaturas en el que no se degraden las proteínas, mediante la ecuación de van't Hoff:

$$In\ K_u = -\frac{\Delta H_u}{RT} + \frac{\Delta S_u}{R} \qquad [3]$$

En donde K_u es la constante de unión a la temperatura T, y R es la constante universal de los gases. Los valores de ΔH_u y ΔS_u se calculan a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la representación gráfica del ln Ku frente a 1/T, respectivamente, con lo que podemos obtener el ΔG_u, por medio de la ecuación [2].

Por otro lado, las ftalocianinas (Pcs) son ligantes aromáticos tetradentados de estructura plana con 18 electrones π deslocalizados, en el que existen tres tipos de átomos de Nitrógeno; los Nitrógenos pirrólicos (N_1), los Nitrógenos aza centrales (N_2) y los Nitrógenos aza puente (N_3), siendo los Nitrógenos centrales y los externos, energéticamente muy diferentes en las base libre de ftalocianinas, pero muy similares en las metaloftalocianina (García-Sánchez et al., 2003). Recientemente, se han propuesto como bloques de construcción molecular para su arreglo en materiales moleculares y aparatos nanotecnológicos (García et al., 2003). La estructura de las ftalocianinas es similar a las

de las porfirinas y compuestos naturales de la misma familia, pero su mayor absorción en la zona del espectro visible ocurre alrededor de los 680 nm, que es casi del doble de la longitud de onda a la que las porfirinas presentan su absorción principal en dicha región. Esta característica permite proponer a la Pcs como modelos en sustitución de la porfirinas en la terapia fotodinámica (García et al., 2003).

La Lisozima de huevo de gallina es una enzima compuesta de una sola cadena de 129 residuos de aminoácidos, entrecruzada por cuatro puentes disulfuro (van der Berg et al., 1999) y formando dos dominios o lóbulos: el dominio α con los residuos (1- 40 y 90-129) y el dominio β (41-89), unidos por una larga α-hélice donde se encuentra el sitio activo (en este sitio se encuentran dos aminoácidos que son necesarios para que ocurra la catálisis que son (Glu 35 y Asp 52) (Matthyssensg et al., 1974; Davies et al., 1969).

La Lisozima al ser una enzima pequeña y estable se ha usado como modelo de investigación, sobre la estructura y función de las proteínas. La Lisozima tiene muchas funciones fisiológicas, por ejemplo, la de transporte de moléculas, cuya efectividad depende de la unión enzima-ligando (Li y Li, 2011). Entre los diversos estudios se encuentran un gran número de reportes que describen la unión de la Lisozima a lípidos (Gorbenko et al., 2007), también se han reportado estudios sobre la acción antiviral contra ciertos virus, como un potencial antibiótico, en estudios de actividad antiinflamatoria y como antihistamínico, en activación directa de células inmunes y acción antitumoral. Sin embargo, hoy en día es muy poca la información que hay sobre la interacción de la Lisozima con ftalocianinas o porfirinas.

En este trabajo se estudió la interacción y formación de un complejo entre Lisozima y una base libre de tetrasulfoftalocianina, a través de la caracterización energética de dicha unión a diferentes temperaturas. Por espectroscopia de emisión de fluorescencia, se determinó la constante de equilibrio de unión del complejo, K_u, y se obtuvieron los parámetros termodinámicos de la asociación o unión: ΔG_u, ΔH_u y ΔS_u. Se estableció que la interacción base libre de tratrafenilftalocianina-Lisozima cumple con una estequiometría 1:1 y que las interacciones no-covalentes principales en la asociación son puentes de Hidrógeno.

Metodología

Base libre de tetrasulfoftalocianina, H2TSPc

La síntesis, purificación y caracterización de H_2TSPc, se llevó a cabo por el método reportado por García (1993). La H_2TSPc fue disuelta en un amortiguador de fosfatos 5 mM, pH 7.

Lisozima

La Lisozima de huevo de gallina se obtuvo de Sigma-Aldrich Sigma (E.C.3.2.1.17) y se disolvió en amortiguador de fosfatos 5 mM, pH 7. Se utilizó agua desionizada.

UV-visible

Los espectros UV-vis de la Lisozima o de la H_2TSPc se obtuvieron en un espectrofotómetro HP modelo 8453, equipado con un sistema de temperatura tipo Peltier. La celda empleada fue de 1 cm de recorrido óptico.

La concentración de Lisozima se determinó espectrofotométricamente usando $E^{(280nm,\,1\%)}$ 26.4 (Tello, 2008).

Fluorescencia

Los experimentos de titulación fluorométrica se realizaron en un espectrofluorómetro K2 de ISS (Champaign, IL, USA), equipado con un sistema Peltier para el control de la temperatura. Se utilizó una longitud de onda de excitación de 280 nm y se obtuvo el espectro de emisión de fluorescencia correspondiente en el intervalo de 290 a 650 nm. La determinación de la constante de asociación o unión se llevó a cabo titulando 3 mL de una disolución de Lisozima de concentración 5.983×10^{-6} M, con volúmenes de 5 a 175 µL de una disolución madre 1.7747×10^{-4} M de H_2TSPc. El proceso se estudió a 25, 35 y 42. 5 ^{0}C.

Resultados y discusión

Base libre de tetrasulfoftalocianina

En la figura 1, se presenta el espectro UV-visible de la H2TSPc, en regulador de fosfatos 5 mM, pH 7 a 25 °C. Se observa la banda de Soret a 345 nm y una banda Q a 697 nm, características espectrales de un ciclo tetrapirrólico presente en forma monomérica (García, 1993).

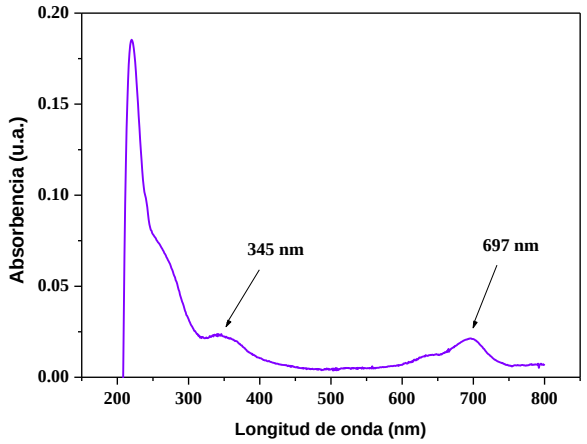


Figura 1. Espectro UV-vis de la H_2TSPc, en regulador de fosfatos 5 mM pH 7 a 25 ^{0}C.

Estudio de la asociación no-covalente de H_2TSPc-Lisozima por apagamiento de fluorescencia

La técnica de apagamiento de fluorescencia, se utilizó para investigar el mecanismo de asociación no-covalente de la H_2TSPc a la Lisozima, determinando el modo de unión a través de la constante de asociación o unión, K_u, y los parámetros termodinámicos ΔG_u, ΔH_u, ΔS_u. Los cambios de emisión del triptófano son comunes en respuesta a transiciones conformacionales, la unión al sustrato o cuando ocurre la desnaturalización de la proteína. La longitud de onda de excitación de 280 nm, permite observar la emisión de los residuos de triptófano, así como, de la tirosina presente en las proteínas (Sanei et al., 2011). Dado que para esta proteína la interferencia de la emisión de fluorescencia por parte de la tirosina y/o la transferencia de energía de la tirosina al triptófano es mínima (Nishimoto y Yamasita, 1999), el seguimiento del apagamiento debido a la interacción Lisozima-macrociclo tetrapirrólico, se llevó a cabo a una longitud de onda de excitación de 280 nm. En tales espectros se observó que la Lisozima libre presentó un máximo de emisión a los 327 nm, que se debe principalmente a la emisión de los residuos de triptófano 62 y 108, además se observó otro máximo a 550 nm.

En la figura 2, se presentan los espectros de fluorescencia, con λ_{exc} = 280 nm y 25 ^{0}C, para la titulación de la disolución de Lisozima con volúmenes crecientes de la disolución de H_2TSPc. Las principales características espectrales son un máximo a 327 nm y otro a 553 nm, con un punto isosbéstico a 435 nm. Por el seguimiento de la intensidad de fluorescencia de la banda a los 327 nm, se comprobó que existe una disminución o apagamiento intrínseco de la fluorescencia de la Lisozima, al titularla con cantidades crecientes de H_2TSPc, lo cual se debe a la interacción entre la proteína y la base libre de la ftalocianina. Además, se realizaron experimentos 35 y 42.5 ^{0}C, observándose un comportamiento equivalente al de 25 ^{0}C.

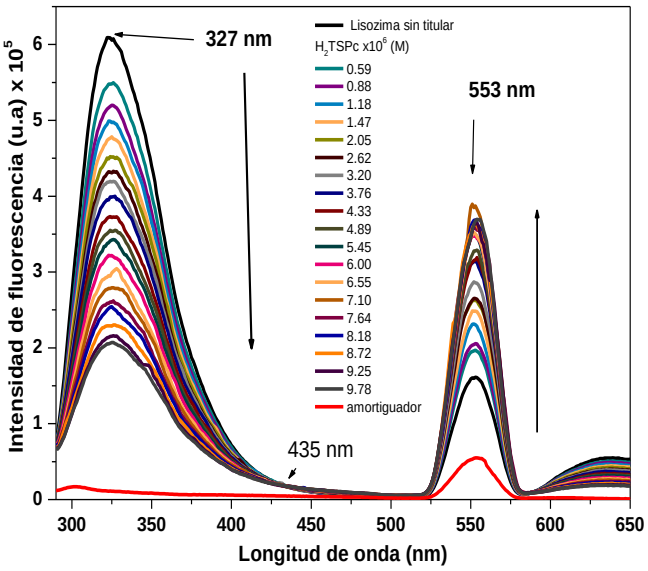


Figura 2. Titulación fluorométrica para el sistema H_2TSPc-Lisozima a 25^{0}C. λ_{exc} = 280 nm.

Constante de asociación, K_u, H_2TSPc-Lisozima. Modelo de ajuste para un sitio de unión independiente

Los datos obtenidos por apagamiento de fluorescencia a cada temperatura, fueron analizados con un modelo para un sitio de unión independiente reportado por Neria et al. (2003), en el cual se utiliza la siguiente ecuación, para obtener la constante de asociación:

$$y = \left(\frac{a}{2c}\right)[c + x + b) - \sqrt{(c + x + b)^2 - 4cx}\ [4]$$

Dónde: y= 1-(F_0 /F), F_0 es la intensidad de fluorescencia de la Lisozima en ausencia de ligando y F la intensidad de fluorescencia de la enzima en presencia del ligando, H_2TSPc, a una concentración dada; a es el valor asintótico al cual tiende y a altos valores de x, también llamada fracción de saturación; b es la constante de disociación del sistema base libre de tetrasulfoftalocianina-Lisozima (b = 1/ K_u); c es la concentración total de Lisozima o concentración total de los sitios de unión; y x es la concentración total de H_2TSPc. El análisis de los datos

experimentales, mediante una regresión no lineal, se realizó utilizando la ecuación [4], para el ajuste correspondiente se empleó el programa *Origin 8.0* (MicroCal Inc. Northampton, MA, USA), lo que permitió determinar el valor de *b* y *a* simultáneamente (Neria et al., 2003). En la figura 3, se presenta el comportamiento observado a cada temperatura.

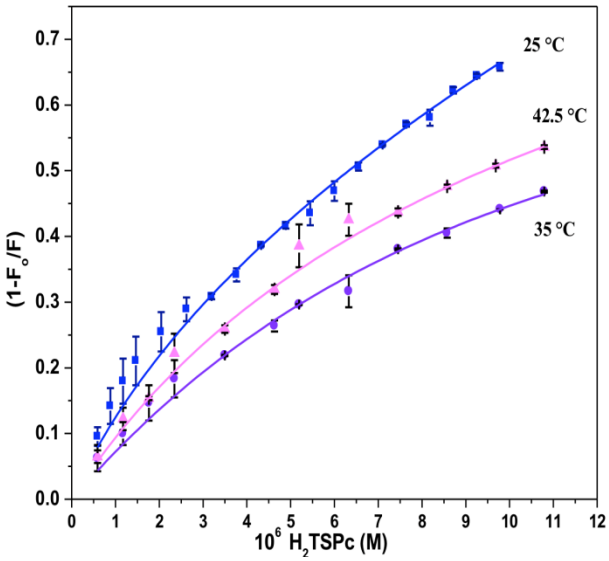


Figura 3. Curvas de titulación fluorométrica para el sistema H_2TSPc-Lisozima, a diferentes temperaturas. Longitud de onda de excitación 280 nm y de emisión 327 nm.

Se encontró que los datos experimentales se ajustaron consistentemente al comportamiento descrito por la ecuación (4), con valores de R^2 mayores a 0.9920 (Tabla 1), lo que permite establecer que el proceso de asociación sigue el modelo:

H_2TSPc + Lisozima ⇆ H_2TSPc-Lisozima

En la figura 4, se presenta el diagrama de van't Hoff (ecuación [3]), para el proceso de asociación H_2TSPc-Lisozima. A partir de la pendiente se obtiene el valor de ΔH_u y de la ordenada al origen el valor de ΔS_u. En la tabla 1, se presentan la constante de unión y los parámetros termodinámicos de unión para la formación del complejo H_2TSPc-Lisozima.

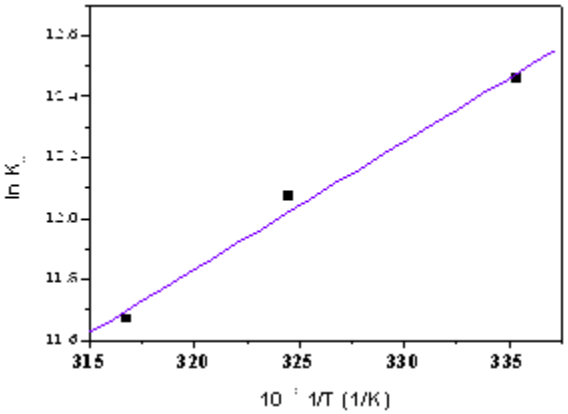


Figura 4. Diagrama de van't Hoof para la asociación H_2TSPc-Lisozima.

Tabla 1. Constante de unión y parámetros termodinámicos de unión, para la formación del complejo H_2TSPc-Lisozima.

T (°C)	K_u 10^{-5} (mol L^{-1})	*ΔG_u (kJ/mol)	R^2	ΔH_u (kJ/mol)	ΔS_u (J/molK)
25	2.57	-30.9	0.9987	-34.8	-12.9
35	1.75	-30.9	0.9927		
42.5	1.17	-30.6	0.9997		

*ΔG_u = -RT ln K_u

En trabajos previos (Escobar et al., 2015; Escobar, 2016), estudiamos *in silico* el acoplamiento molecular de la base libre de tetrasulfoftalocianona con la Lisozima, utilizando el programa *Auto Dock Vina*. Los estudios se realizaron con la estructura cristalográfica de la Lisozima (*ID PDB 2LYZ*) y la estructura monomérica de la H_2TSPc, las cuales se construyeron a partir de una plantilla optimizada en *GaussView 5.0*. A los veinte mejores confórmeros se les realizaron cálculos electrostáticos a través de la contribución electrostática/polar y electrostática/no-polar, para establecer el sitio de unión energéticamente más favorable a través de la energía libre de Gibbs de unión computacional, ΔG_{uc}. Los resultados (datos no mostrados) *in silico* obtenidos mostraron una estequiometría de unión 1:1 y que las interacciones de tipo electrostático que gobiernan la interacción entre la H_2TSPc y Lisozima son similares a los obtenidos por el estudio de titulación fluorométrica reportado en este trabajo. Con estos cálculos se demostró que el sitio de unión está favorecido y que se establece por medio de puentes de Hidrógeno, con los residuos Trp 62, 63, Asn 49 de la Lisozima y además, que existe una

interacción carga-carga con Arg 61, con los átomos de oxígeno del grupo sulfo de la sulfoftalocianina (Figura 5).

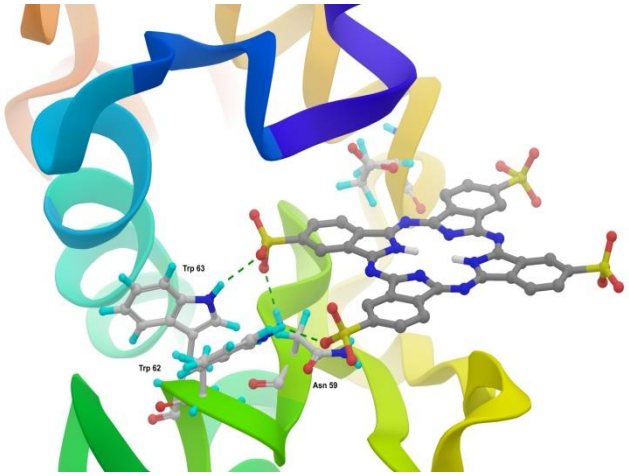


Figura 5. Formación del complejo H_2TSPc-Lisozima. ΔG_{uc} = -314.45 kJ/mol (Escobar, 2016).

Conclusiones

Los estudios fluorométricos de la asociación H_2TSPc-Lisozima, demuestran que se cumple con un modelo de interacción 1:1. Además, los valores de los parámetros termodinámicos para la unión de H_2TSPc y Lisozima obtenidos: $\Delta G_u < 0$, indica que la asociación es favorable y que $\Delta H < 0$ y $\Delta S < 0$, implican que las interacciones no-covalentes involucradas en el complejo H_2TSPc-Lisozima, se deben principalmente a contactos electrostáticos de van der Waals, y puentes de Hidrógeno.

Agradecimientos

J. Osiris Vicente E. al CONACyT, por la beca para estudios de Maestría en Química, número de registro 130442. S.R. Tello Solís al Cuerpo Académico de Biofisicoquímica.

Referencias

Davies R. C., Neuberger A., Wilson G. M. (1969). The Dependence of Lysozyme activity on pH and ionic strength. *Biochim. Biophys. Acta,* 178: 294-503.

Escobar V. J.O., García S.M. A., Serratos A. I. N., Millán P. C., Tello S.S.R. (2015). Estudio computacional del acoplamiento molecular Lisozima-tetrasulfoftalocianinas. Memorias 4to Coloquio de Diseño y Textura de Nanoestructuras. 159-161.

Escobar V.J.O. (2016). Estudio de la Interacción Lisozima-sulfoftalocianinas. Tesis de Maestría en Química. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa.

Freire E. (2008). Do enthalpy and entropy distinguish first in class from best in class? *Drug Discov. Today,* 13: 869–874.

García S.M.A (1993). Síntesis y Caracterización de Complejos Macrocíclicos Mixtos Lantanoides. Tesis de Maestría en Química. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa.

García S.M.A., Rojas G.F., Menchaca C.E.C., Tello S.S.R., Quiroz S.R. I. Y., Díaz A.L.A., Sala B.E., Campero A. (2013). Crossed and linked histories of tetrapyrrolic macrocycles and their use for engineering pores within sol-gel matrices. *Molecules*, 18: 588-653.

Gorbenko G. P., Valeriya M. Ioffe M. V., Kinnunen P. K. J. (2007). Binding of Lysozyme to phospholipid bilayers: evidence for protein aggregation upon membrane association. *Biophysc. J.,* 93: 140-153.

Homans S. W. (2007). Dynamics and thermodynamics of ligand–protein interactions. *Top Curr. Chem.* 272: 51–82.

Horn J. R., Brandts J. F., Murphy K. P. (2002). van't Hoff and calorimetric enthalpies II: effects of linked equilibria. *Biochemistry*, 41: 7501-7507.

Li S., Li D. (2011). Investigation on the pH-dependent binding of benzocaine and Lysozyme by fluorescence and absorbance. *Spectrochim. Acata A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 82: 396-405.

Matthyssensg G. E., Giebens O., and Kanarek L. (1974). Structure and antigenicity of hen egg-white Lysozyme ragments study of region 57-107. *Eur. J. Biochem.,* 43: 353-362.

Murphy K. P. (1999). Predicting binding energetics from structure: looking beyond DG8. John Wiley Sons, Inc., p. 333-339.

Nishimoto E., Yamasita S. (1999). Resolution and characterization of tryphtophyl of fluorescence of hen egg-white with Lysozyme by quenching and time resolved spectroscopy. *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2: 329-336.

Neria R.M., Padilla Z.J., García H.E., Tello S.S.R., Zubillaga R.A. (2003). Binding energetics of the inhibitor cystatin to the cysteine proteinasa actinidin. *PPL,* 10: 139-145.

Olsson T., Williams M.A., Pitt W. R. (2008). The thermodynamics of protein–ligand interaction and

solvation: insights for ligand design. *J. Mol. Biol*. 384: 1002–1017.

Ross P. D., Subramanian S. (1981). Thermodynamics of protein association reactions: forces contributing to stability. Biochemistry, 20: 3096-3102.

Samari F., Hemmateenejad B., Shamsipur M., Rashidi M., Samouei H. (2012). Affinity of two novel five-coordinated anticancer Pt(II) complexes to human and bovine serum albumins: a spectroscopic approach., *Inorg. Chem*, 51: 3454–3464.

Sanei H., Asoodeh A., Hamedakbari-Tusi S., Chamani J. (2011). Multi-spectroscopic investigations of aspirin and colchicine interactions with human hemoglobin: binary and ternary systems. *J. Solution Chemistry*, 40: 1905-1931.

Tello S.S.R. (2008). Thermal unfolding of lysozyme studied by uv difference spectroscopy. *The Chemical Educator*, 13: 16-18.

van der Berg B., Chong E. W., Robinson C. V., Mateo P. L., Christopher Dobson C. (1999). Oxidative refolding of hen Lysozime and Its catalysis by protein disulfide isomerase. *J. Europ. Mol. Biol. Organ.*, 18: 4794-4803.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Elucidación de la irreversibilidad en la desnaturalización térmica de la mioglobina

Tello Solís Salvador Ramón*, García Sánchez Miguel Ángel, Rojas Durán Arely

Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química. Avenida San Rafael Atlixco No. 186. Colonia Vicentina, C.P. 09340, Ciudad de México. México.

*Autor para correspondencia: srts@xanum.uam.mx

Recibido:

19/mayo/2016

Aceptado:

19/julio/2016

Palabras clave

Mioglobina, desnaturalización, irreversible

Keywords

Myglobin, unfolding, irreversible

RESUMEN

En este trabajo se estudió la estabilidad y desnaturalización térmica de la mioglobina a pH 4.5. Los espectros de dicroísmo circular, en la región del ultravioleta lejano, se estudiaron en el intervalo de temperaturas de 25 a 85 °C, sin que se observara reversibilidad total. Las transiciones térmicas se realizaron a diferentes velocidades de calentamiento, por medio del monitoreo de la elipticidad a 222 nm. Se estudiaron velocidades de barrido de 1, 2, 3, 4 y 5 °C/min. Se observó que el proceso se encuentra bajo control cinético, la temperatura media de la transición depende de la velocidad de calentamiento, además se presentó histéresis en las curvas del ciclo de desnaturalización-renaturalización. Se propone que el mecanismo de desnaturalización térmica de la mioglobina se ajusta un modelo del tipo Lumry-Eyring.

ABSTRACT

In this paper we study the stability and thermal denaturation of myoglobin at pH 4.5. The circular dichroism spectra were recorded in the temperature range of 25 to 85 °C, it was not observed complete reversibility. Thermal transitions to different heating rates (1, 2, 3, 4 y 5 °C/min) were studied by monitoring the ellipticity at 222 nm. The process is under kinetic control, the average temperature of the transition depends on the heating rate. Unfolding-refolding curves showed hysteresis. We propose that the mechanism of thermal denaturation of myoglobin follows a Lumry-Eyring model type.

Introducción

El plegamiento de las proteínas es el proceso por el cual la secuencia de aminoácidos de una proteína (estructura primaria) determina la conformación tridimensional da la proteína funcional (estado nativo) (Naeem et al., 2005). La investigación de los procesos de desplegamiento o replegamiento puede contribuir para obtener información que ayude a elucidar el mecanismo de plegamiento de una proteína (Jaenicke, 1991; Hartl, 1996). El estudio de los posibles mecanismos de desplegamiento ofrece una visión en la comprensión de cómo y cuándo las diversas fuerzas que estabilizan un polipéptido juegan un papel muy importante en la dirección de plegamiento de las proteínas (Naseem et al., 2003; Pitsyn, 1987).

Los métodos espectroscópicos, tales como, dicroísmo circular (DC), espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), Raman y fluorescencia, se utilizan habitualmente para conocer el estado o la alteración de la estructura secundaria de una proteína (Tello y Hernández, 1995; Tello, 2010; Damian y Campean, 2005). La espectroscopía de DC, en la región del ultravioleta lejano, en el intervalo de 190 a 260 nm, se puede utilizar para seguir cambios estructurales, por ejemplo, de los dos principales tipos de estructura secundaria: α-hélices y hojas β, en función de la temperatura.

Mioglobina

La mioglobina es una proteína fijadora de oxígeno relativamente pequeña (M_r 18 800 Da), que se encuentra en las células musculares y cuya función consiste en el almacenamiento y transporte del oxígeno usado en la oxidación mitocondrial de los nutrientes celulares. La mioglobina está formada por una única cadena polipeptídica de 153 residuos aminoácidos de secuencia conocida y por un solo grupo de ferroporfirina o grupo *hemo* que es el responsable del color rojo-pardo oscuro de la mioglobina (Lehninger et al., 2009).

El esqueleto estructural de la molécula de mioglobina está formado por ocho segmentos relativamente rectos de hélices α s conectados por giros o lazos de la cadena (Figura 1). La hélice α de mayor longitud tiene 23 aminoácidos y la más corta solamente siete; todas ellas son dextrógiras. En las regiones helicoidales se encuentran más del 70% de los aminoácidos de la molécula de mioglobina (Lehninger et al., 2009).

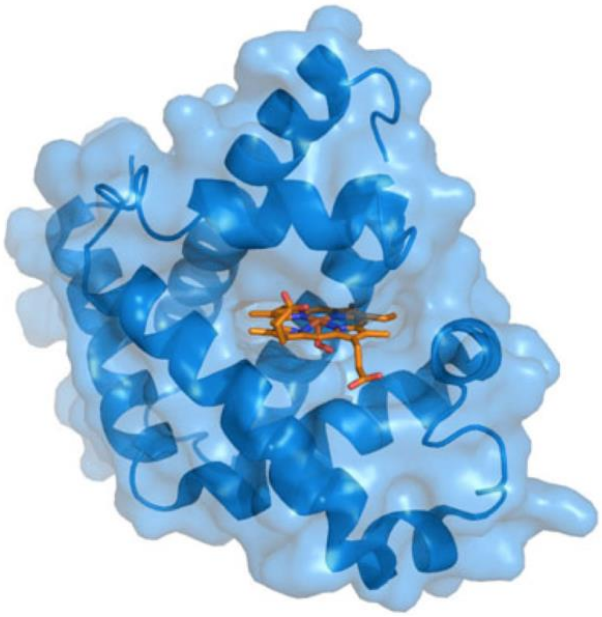


Figura 1. Representación de la molécula de mioglobina, en rojo se ilustra el grupo *hemo* (King, 2016).

Características importantes de la estructura de la mioglobina:

1. La molécula es muy compacta, y en su interior solamente hay espacio para cuatro moléculas de agua.

2. Todos los grupos R polares de los restos aminoácidos se hallan localizados sobre la superficie externa de la molécula y están hidratados.

3. Casi todos los grupos no polares o hidrofóbicos R se encuentran en el interior de la molécula, y están así protegidos de la exposición al agua.

4. Los restos de prolina sólo aparecen en los giros, que también contienen algunos aminoácidos, de los que se sabe que no forman arrollamientos α-helicoidales fácilmente, tales como la isoleucina y la serina.

5. La formación de la cadena peptídica es semejante en todas mioglobinas de diferentes especies, a pesar de que difieren algo en la composición en aminoácidos (McKee y Mckee, 2003).

En este trabajo se estudió la desnaturalización térmica de la mioglobina (pH 4.5), a diferentes velocidades de calentamiento, por medio del monitoreo de la elipticidad, por dicroísmo circular. Se observó que el proceso se encuentra bajo control cinético y que las curvas de calentamiento-enfriamiento presentaron histéresis. Se propone que el mecanismo de desnaturalización-

renaturalización cumple con un modelo del tipo Lumry-Eyring.

Metodología

Se utilizó mioglobina Tipo III de corazón de caballo (masa molecular de 18 800 Da), marca *Sigma Chemical Co*, con una pureza superior al 96%. Todo los demás productos químicos fueron de grado reactivo. Se utilizó rutinariamente agua desionizada.

Purificación de mioglobina por cromatografía de Filtración en Gel

0.5 g de extracto comercial de la mioglobina fue disuelto en 20 mL de regulador de acetatos 0.05 M, pH 4.5, la solución resultante fue filtrada a través de una membrana *Millipore* y aplicado a una columna de filtración en gel TSK-HW 50 F (2.5 x 54 cm) (Merck, Alemania), acoplada a un cromatógrafo de baja presión LKB. La columna fue equilibrada con regulador de acetatos 0.05 M, pH 4.5. La elución se llevó a cabo en el mismo regulador y las fracciones del pico principal, con absorbencia a 280 nm y que además dieron positivas la prueba de Bradford para proteínas, fueron unidas en una nueva fracción, concentradas y recromatografiadas bajo las mismas condiciones. La fracción final se obtuvo en un sólo pico, que fue concentrado y analizado por electroforesis desnaturalizante en SDS, obteniéndose una sola banda, por lo que se concluyó que la mioglobina fue purificada a homogeneidad (resultados no mostrados).

Determinación de la concentración de mioglobina

La determinación de la concentración de mioglobina purificada por cromatografía de filtración en gel, se realizó espectrofotométricamente utilizando un $A_{280nm}^{1\%}$ = 9.0 [Crumpton y Polson, 1965].

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 mioglobina en acetatos 0.05 M pH 4.5 (0.745 mg/mL), en la región del UV-lejano de 190-260 nm (zona de estructura secundaria), se realizaron en una celda 0.1 cm de trayectoria óptica.

Desplegamiento-replegamiento térmico a diferentes velocidades de barrido

El desplegamiento térmico de la mioglobina (0.745 mg/mL) se siguió por el cambio en la elipticidad a 220 nm. Se utilizó una celda de 0.1 cm de recorrido óptico. El cambio de temperatura en la muestra (de 25 a 70 °C), 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 ± 0.02 °C/min).

La reversibilidad de la transición se estudió, también, por el cambio en la elipticidad a 222 nm enfriando la muestra, en cada caso, a la misma velocidad que se realizó el calentamiento.

Las curvas de transición térmica, obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, y seguidas mediante el registro continuo de la elipticidad a 222 nm, se transformaron en fracciones de proteína desnaturalizada (f_D), mediante el uso de la ecuación:

$$f_D = (\theta_T - \theta_N) / (\theta_D - \theta_N) \quad (1)$$

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. La fracción de proteína nativa (f_N), a cada temperatura, se puede calcular mediante la ecuación:

$$f_N + f_D = 1 \quad (2)$$

Análisis de datos

Los datos de elipticidad obtenidos a partir del estudio de la desnaturalización térmica fueron analizados asumiendo un proceso irreversible de dos estados:

$$N \xrightarrow{k} D \quad (3)$$

Donde N es el estado nativo, D es el estado desnaturalizado irreversiblemente y k es la constante de velocidad de primer orden la cual obedece la ecuación de Arrhenius.

Sánchez et al. (1988) han propuesto varios métodos para el análisis de las curvas calorimétricas basados en el mecanismo anterior. Dos de estos métodos pueden ser fácilmente adaptados a los estudios por dicroísmo circular (Tello y Hernández, 1995; Tello y Romero, 2001; Tello y García, 2010). El primer método relaciona la fracción de proteína en el estado nativo, f_N, (ecuación (2)), como una función de la temperatura según la ecuación:

$$\ln\left\{\ln\left(\frac{1}{f_N}\right)\right\} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T}\right) \quad (4)$$

Por lo que un gráfico de $\ln\left\{\ln\left(\frac{1}{f_N}\right)\right\}$ en función de $\frac{1}{T}$ dará una pendiente m = $\frac{-E}{R}$, a partir de la cual se podrá calcular la energía de activación del proceso, E. En el segundo método se relaciona la temperatura media de la curva de transición (T_m) del estado nativo al estado desnaturalizado, con la velocidad de calentamiento, v:

$$\ln\left(\frac{v}{T_m^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E}\right) - \frac{E}{RT_m} \quad (5)$$

Donde A es el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius. Por lo que, a partir de un gráfico del $\ln\left(\frac{v}{T_m^2}\right)$ en función de $\frac{1}{T_m}$ se obtendrá una línea recta con pendiente igual a $\frac{-E}{R}$.

Resultados y discusión

En la figura 2 se muestran los espectros de dicroísmo circular de la mioglobina a pH 4.5, en función de la temperatura, en la región espectral UV de 190 a 260 nm. Las principales características espectrales son dos bandas negativas: una centrada a 222 nm, y la segunda a 208 nm, y una banda positiva a 197 nm. Se observaron cambios en las magnitudes espectrales en función de la temperatura en el intervalo de 25 °C a 85 °C. La región estudiada en DC es un reflejo de la estructura secundaria, por lo que los cambios observados implican una pérdida de dicha estructura durante el proceso de desnaturalización. Además, las magnitudes en la elipticidad del espectro, no se recuperaron después enfriar la muestra nuevamente a 25 °C. Por lo tanto, el proceso desplegamiento-replegamiento térmico de la mioglobina es un proceso irreversible.

El ciclo de la transición térmica, calentamiento-enfriamiento, a diferentes velocidades de barrido, se estudió por el monitoreo de la elipticidad a 222 nm. Se estudiaron velocidades de barrido para de 1, 2, 3, 4 y 5 °C/min. En la figura 3, se presentan la curva de desnaturalización y la curva de renaturalización en función de la temperatura, seguida a una velocidad de barrido de 2 °C, se observó que el proceso no es reversible y que se presenta histéresis. Este comportamiento se observó en todas las velocidades de barrido estudiadas.

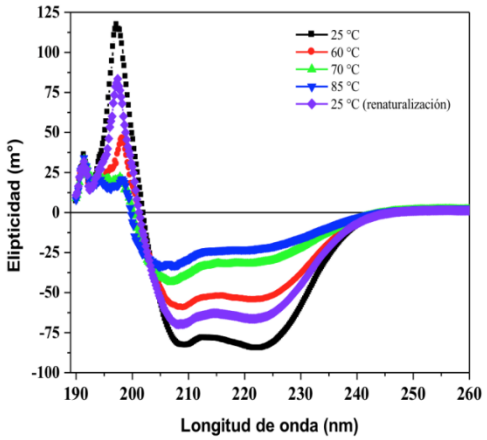


Figura 2. Espectros DC de la mioglobina en función de la temperatura.

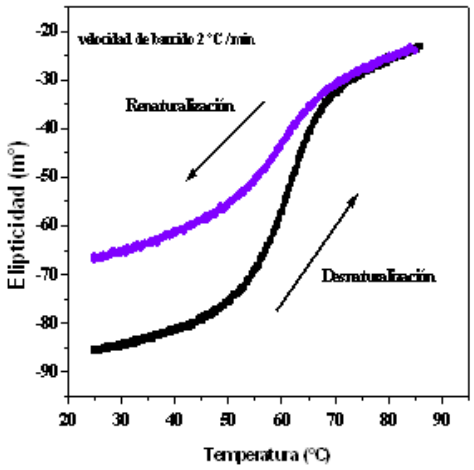


Figura 3. Transición térmica de la mioglobina: desnaturalización-renaturalización. Velocidad de barrido 2 °C/min

La figura 4, muestra dos curvas de transición térmica de la mioglobina, seguidas a velocidades de calentamiento de 1 y 5 °C/min, por monitoreo de la elipticidad a 222 nm. Como se observa en la figura 4, la transición de la desnaturalización fue dependiente de la velocidad de calentamiento, como es de esperarse para un proceso de desplegamiento o desnaturalización que se encuentra bajo control cinético, debido a la presencia de una reacción irreversible (Tello y Hernández, 1995; Tello, 2010).

En la figura 5, se presenta la f_N y f_D en función de la temperatura para la velocidad de barrido de 5 °C/min. Las curvas se cruzan en $f_N = f_D = 0.5$, que corresponde, a la llamada temperatura media de la transición (T_m). En la

tabla 1, se presentan las T_m obtenidas para cada transición estudiada.

Desde el punto de vista del carácter irreversible de la desnaturalización térmica de la mioglobina, se analizaron las curvas de transición en términos de un modelo irreversible simple de dos estados ecuación 3.

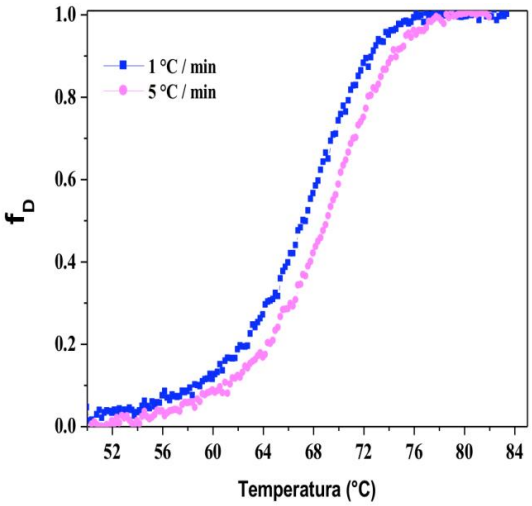


Figura 4. Curvas de fracción de mioglobina desnaturalizada en función de la temperatura a una velocidad de barrido de 1 °C/min y 5 °C/min.

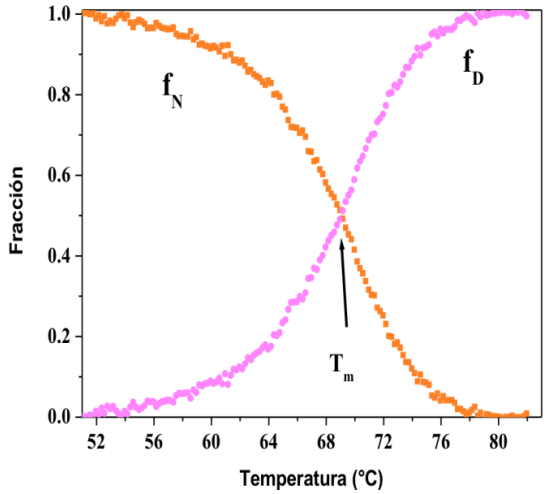


Figura 5. Curvas de transición: fracción nativa y fracción desnaturalizada de mioglobina a una velocidad de barrido de 5 °C/min. El punto de cruce de las curvas es T_m para la transición, 69.2 °C.

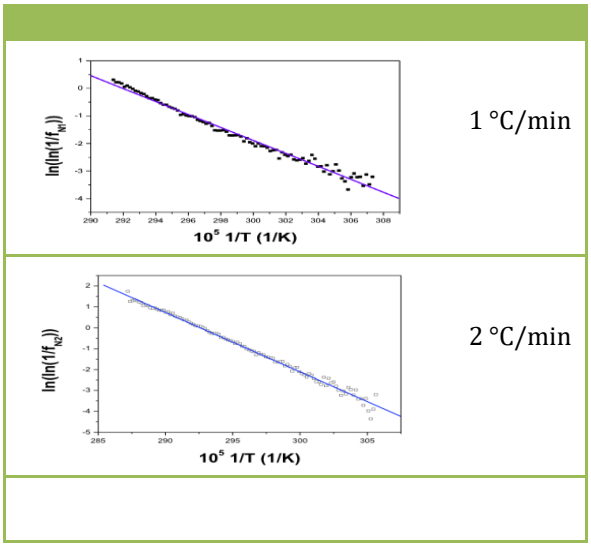
Tabla 1. T_m en función de la velocidad de barrido.

Velocidad de barrido (°C/min)	T_m (± 0.05 °C)
1	67.3
2	67.0
3	69.0
4	69.1
5	69.2

En la figura 6, se muestran los diagramas de $\ln(\ln(1/f_N))$ en función de 1/T, para las diferentes velocidades de barrido, en cada uno se obtuvo una línea recta con pendiente m = -E/R, ecuación 4, a partir de la cual se calculó el valor de la energía de activación, para cada velocidad de barrido, obteniéndose relaciones lineales (coeficiente de correlación mayor de 0.99). En la tabla 2, se presentan los valores de energía de activación para cada una de las velocidades de barrido estudiadas. El valor promedio de la energía de activación es de 225.7 kJ/mol.

Tabla 2. Energías de Activación de la desnaturalización térmica de mioglobina en función de la velocidad de barrido.

Velocidad de barrido (°C/min)	Energía de Activación (kJ/mol)	Coeficiente de correlación
1	195.3	0.99229
2	236.4	0.99573
3	247.9	0.99523
4	229.3	0.99573
5	219.5	0.99502



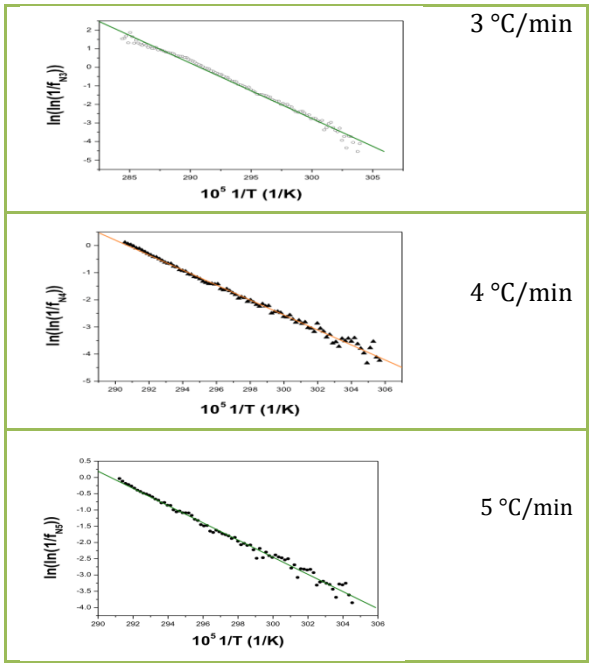


Figura 6. Diagrama de $\ln(\ln(1/f_N))$ en función de $1/T$, para las diferentes velocidades de barrido.

En la figura 7, se presenta el diagrama de $\ln(v/T_m^2)$ en función $1/T_m$ para la determinación de la energía de activación del proceso, no se observó una relación lineal, como era esperado de acuerdo a la ecuación 5.

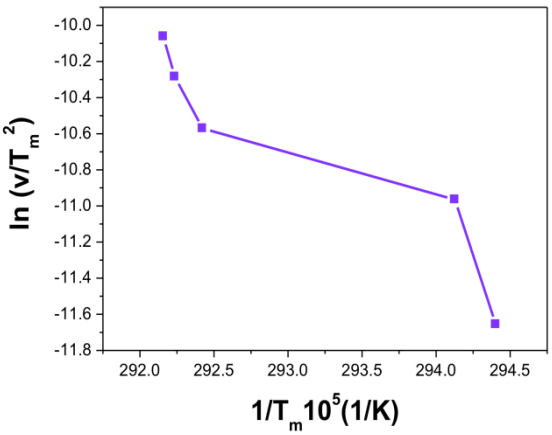


Figura 7. Diagrama de $\ln(v/T_m^2)$ versus $1/T_m$. Cada punto de datos corresponde a una de las cinco curvas de transición térmica.

Por lo tanto, hay una discrepancia en los resultados de los métodos utilizados, para el análisis de las curvas del desplegamiento térmico de la mioglobina (ecuaciones 4 y 5). Los diagramas de $\ln(\ln(1/f_N))$ en función de $1/T$ (Figura 6), son líneas rectas, mientras que el diagrama de $\ln(v/T_m^2)$ en función de $1/T_m$ (Figura 7) no corresponde a una relación lineal, lo que implica que hay un cambio de mecanismo durante el proceso del desplegamiento térmico de la proteína. Lo anterior sugiere, que el mecanismo de desplegamiento térmico de la mioglobina no sigue un modelo irreversible simple de dos estados, Kurganov *et al.* (1977) establecieron que en un modelo simple de una sola etapa (ecuación 3), los diagramas para determinar la energía de activación del proceso deben de ser lineales. Adicionalmente, se observó una reversibilidad parcial en los espectros de DC en función de la temperatura, estudiados en el intervalo de 190 a 260 nm (Figura 2), y se presentó un proceso de histéresis durante el ciclo desnaturalización-renaturalización térmica (Figura 3) a todas las velocidades de calentamiento-enfriamiento estudiadas.

El comportamiento observado, para el desplegamiento térmico de la mioglobina, puede ser explicado por un modelo de tres estados, conocido como modelo de Lumry-Eyring (1954):

$$N \Leftrightarrow U \rightarrow D$$

donde N es el estado nativo, U un estado desdoblado intermedio y D el estado desplegado irreversiblemente. Este mecanismo de desplegamiento térmico, también ha sido observado en enzimas proteolíticas ácidas, por ejemplo, en la proteasa ácida de *Aspergillus saitoi* (Tello y Hernández, 1995) y en la pepsina (Tello y Romero, 2001), así como en la hemoglobina, otra *hemo*-proteína (Tello y García, 2010).

Conclusión

El desplegamiento térmico de la mioglobina a pH 4.5, es irreversible, se encuentra bajo control cinético y no cumple con un modelo irreversible simple de dos estados. Por otro lado, se observó un proceso de histéresis durante el ciclo desnaturalización-renaturalización térmica, obteniéndose un replegamiento parcial de la mioglobina, lo cual es una evidencia de la existencia de un intermediario desplegado U, que se encuentra en equilibrio con la especie nativa N, este comportamiento se puede explicar si se asume que el desplegamiento térmico de la mioglobina cumple con un modelo del tipo Lumry-Eyring:

$$N \Leftrightarrow U \rightarrow D$$

Referencias

Crumpton M.J., Polson A. (1965). A comparison of the conformation of sperm whale metmyoglobin with apomyoglobin. *J. Mol. Biol.,* 11: 722-729.

Damian G., Canpean V. (2005). Conformational changes of bovine hemoglobin at different pH values, studied by ATR FT-IR spectroscopy. *Romanian J. Biophys.*, 15: 67-72.

Hartl F. U. (1996). Molecular chaperones in cellular protein folding. *Nature,* 381: 571- 597.

Jaenicke R. (1991). Protein folding: Local structures, domains, subunits, and assemblies. *Biochemistry (Moscow)* 30: 3147–3161.

King W. M. (2016). Bioquímica Médica. Recuperado el 26 de julio de 2016. http://themedicalbiochemistrypage.org/es/hemoglobin-myoglobin-sp.php#top

Kurganov B.I., Lyubarev A.E., Sanchez R.J.M., Shnyrov, V.L. (1997). Analysis of differential scanning calorimetry data for proteins Criteria of validity of one-step mechanism of irreversible protein denaturation. *Biophys. Chem.* 69: 125–135.

Lehninger A.L., Nelson D.L., Cox M.M. (2009). Principios de Bioquímica. Quinta edición. Omega. Barcelona, España.

Lumry R, Eyring H. (1954). Conformation changes of proteins. *J. Phys. Chem.,* 58: 110-120.

McKee T., McKee J.R. (2003). Biochemistry. The molecular basis of life. Third edition. McGraw-Hill Co., New York, USA.

Naeem A., Khan A., Khan R.H. (2005). Partially folded intermediate state of concanavalin A retains its carbohydrate specificity. *Biochem. Biophys. Res. Comm.*, 331: 1284-1294.

Naseem F., Khan R. H., Haq, S. K., Naeem A. (2003). Characterization of molten globule state of fetuin at low pH. *Biochim. Biophys. Acta*, 1649: 164- 170.

Ptitsyn O. B. J. (1987). Protein folding: Hypotheses and experiments. *Protein Chem.*, 6: 273-293.

Sánchez R.J.M., López, L.J.L., Cortijo, M., Mateo, P.L. (1988). Differential scanning calorimetry of the irreversible thermal denaturation of thermolysin. *Biochemistry*, 27: 1648-1642.

Tello S.S.R. (2001). Effect of the pH in the conformation and activity of the acid protease from *Aspergillus saitoi. Protein and Peptide Lett.*, 8: 101-108.

Tello S.S.R., García, S.M.A. (2010). Irreversible thermal denaturation of bovine hemoglobin *The Chemical Educator*, 15: 270-275.

Tello S.S.R., Hernández, A.A. (1995) Effect of irreversibility on the thermodynamic characterization of the thermal denaturation of *Aspergillus saitoi* acid proteinase *Biochem. J.*, 311: 969- 974.

Tello S.S.R., Romero G. B. (2001*).* Thermal denaturation of porcine pepsin: a study by circular dichroism. *Int. J. Biol. Macrom.*, 28: 129-133.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Inmunoexpresión de enzimas antioxidantes en embriones de rata en cultivo en presencia de una elevada concentración de glucosa y poliaminas

Chirino Galindo Gladys, Hurtado Monzón Arianna Mahely, Aguilar Amezcua Claudia Verónica, Guzmán Nava José Antonio, Palomar Morales Martín*

Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio de Metabolismo de la Diabetes Mellitus, Unidad de Morfología y Función, Facultad de Estudios Superiores Iztacala Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México. Tlalnepantla. C.P. 54090. Estado de México.

*Autor para correspondencia: martin_palomar2004@yahoo.com.mx

Recibido:

30/mayo/2016

Aceptado:

2/agosto/2016

Palabras clave

Teratogénesis, embrioprotección, inmunohistoquímica

Keywords

Teratogenesis, embryoprotection, immunohistochemistry

RESUMEN

La diabetes mellitus complicada con gestación produce malformaciones, retraso del desarrollo y pérdida de gestación. La glucosa es el teratógeno principal, posiblemente por un mecanismo mediado por aumento del estrés oxidativo. Las poliaminas espermidina y espermina revierten casi completamente los efectos dismorfogénicos que la glucosa causa, sin cambio aparente en la actividad de enzimas depuradoras. El presente estudio se realizó para tratar de dilucidar cambios en la inmunoexpresión de las enzimas antioxidantes por efecto de glucosa y poliaminas. Se cultivaron embriones postimplantacionales de rata en presencia de glucosa con o sin poliaminas, y se recuperaron para ser cortados al micrótomo de rotación; las laminillas fueron sometidas a inmunohistoquímica para las enzimas catalasa, SOD-1 y SOD-2, y se observaron al microscopio. Los resultados indican que puede haber cambio en la inmunoexpresión de las enzimas depuradoras de radicales libres durante la dismorfogénesis embrionaria, y que las poliaminas pueden evitar parcialmente estos efectos.

ABSTRACT

Diabetes mellitus plus gestation produces malformations, delay of development and loss of pregnancy. Apparently, glucose is the main teratogen, possibly by a mechanism mediated by increased oxidative stress. The polyamines spermidine and spermine almost completely reversed the dysmorphogenic effects of glucose without change in the activity of scavenging enzymes. The present study was carried out to try to elucidate the changes in immunoexpression of enzymes by effect of glucose and polyamines. Postimplantational rat embryos were incubated in the presence of glucose with or without polyamines, and were recovered, fixed, dehydrated, and sectioned in a rotation microtome; the sections were subjected to immunohistochemistry for catalase, SOD-1 and SOD-2, and were observed under the microscope. The results indicate that there may be change in the immunexpression of these enzymes during the embryo dysmorphogenesis, and polyamines could partially prevent these effects.

Introducción

La interacción entre diabetes mellitus franca, del tipo 1 o del tipo 2, con la gestación, es una de las causas de aparición de factores de riesgo neonatal, malformaciones congénitas, retraso del desarrollo y muerte embrionaria o fetal (óbito y aborto). La influencia de las alteraciones metabólicas del estado diabético sobre el desarrollo es distinta en la gestación complicada por diabetes previa que en la DMG (Metzger, 1991), de manera que se puede distinguir entre embriopatía diabética como aquellos daños al desarrollo causados por la diabetes en etapas tempranas de la gestación (neurulación-organogénesis), y fetopatía diabética como el efecto de hipernutrición sobre el feto en etapas tardías del desarrollo (Buchanan y Kitzmiller, 1994; Reece et al., 1994; Freinkel, 1980; Freinkel et al., 1986).

Antes de la introducción de la insulina en la terapéutica médica, la coexistencia del embarazo y la DM, cuando ocurría, era causa frecuente de mortalidad materna, la que se redujo por el tratamiento profiláctico con insulina a partir de la década de los 20's (Freinkel, 1980); sin embargo este tratamiento no tuvo efecto sobre la morbilidad y mortalidad perinatal, las cuales sólo se lograron reducir a valores cercanos a los de la población general en la década de los 80's, debido a un mejor manejo con dieta e insulina, previo a la concepción (Freinkel et al., 1986; Ferris y Reece, 1994; Gabbe, 1985). Sin embargo, la incidencia de malformaciones y el retraso de desarrollo aún es de tres a cuatro veces más alta que en embarazos de mujeres no diabéticas (Buchanan y Kitzmiller, 1994; Danglot-Banck y Gómez-Gómez, 2004; Lesser y Carpenter, 1994; Reece et al., 1994).

Mediante estudios *in vivo* e *in vitro*, se ha postulado como el principal teratógeno a la glucosa (Sadler, 1980), y se ha propuesto como el principal mecanismo teratogénico el aumento en el estrés oxidativo debido a la producción incrementada de especies reactivas de oxígeno por el exceso de glucosa circulante, ya sea en la economía materna, o en el medio de cultivo (Ornoy, 2007).

Las ERO's se han encontrado elevadas en numerosas enfermedades, y particularmente, se ha propuesto que intervienen en la teratogenicidad de la diabetes en el embarazo (Hagay et al., 1995; Ornoy et al., 1999). Las ERO's pueden ser perjudiciales para las principales funciones de la célula, ya que al reaccionar con los ácidos grasos insaturados en las membranas, originan peroxidación de lípidos, lo que causa disminución en la fluidez de la membrana y la formación de aldehídos reactivos, que a su vez pueden difundir a otras partes de la célula y reaccionar con macromoléculas. Los radicales de oxígeno pueden reaccionar directamente con las proteínas, dando como resultado, por ejemplo, entrecruzamiento del colágeno con el ADN, que causa daños tanto a las bases como a los azúcares (Cederberg et al., 2000).

Hay tres tipos de resultados que indican participación del exceso de ERO's en la embriopatía diabética. Primero, la diabetes *in vivo* y la hiperglucemia *in vitro* causan un aumento de lípidos peroxidados y radicales libres en los *concepti*. Segundo, los problemas de desarrollo observados *in vivo* en ratas diabéticas preñadas y en los embriones cultivados *in vitro* a altas concentraciones de glucosa, pueden ser inducidos por la producción enzimática de iones superóxido en los sistemas de cultivo de embriones. Por último, los antioxidantes de bajo peso molecular, al ser añadidos a la dieta, disminuyen la tasa de malformaciones en el embarazo de ratas diabéticas (Cederberg et al., 2000).

Las poliaminas son compuestos que tienen un peso molecular bajo, una estructura simple (aminas alifáticas), y se encuentran cargadas positivamente en condiciones fisiológicas. Las principales poliaminas fisiológicas son la putrescina, espermidina y espermina (Igarashi y Kashiwagi, 2000; Ochoa et al., 2002).

Aunque no se conoce exactamente el papel de las poliaminas, existe evidencia de que son necesarias para la división, crecimiento, proliferación y diferenciación celular, ya que los estímulos asociados con estos eventos inducen cambios en las concentraciones intracelulares de estas, mientras que la administración de inhibidores de la síntesis de poliaminas detiene dichos procesos (Bachrach et al., 2001; Igarashi y Kashiwagi, 2000; Tabor y Tabor, 1984).

Se ha reportado que las poliaminas son depuradores endógenos de ERO's, por lo cual pueden proteger el DNA, las proteínas y los lípidos del daño oxidativo; y son esenciales para la proliferación, la diferenciación y la función celular (Ha et al., 1998; Kwon et al., 2003).

Por otra parte, los mecanismos de defensa antioxidante incluyen una variedad de enzimas, entre las que se encuentran la Glutatión Peróxidasa (GPx), la Superóxido Dismutasa (SOD) y la Catalasa (Cat), las cuales son las principales enzimas depuradoras de ERO. Las tres difieren en la distribución subcelular y el tipo de reacción catalizada (Cederberg et al., 2000; Ornoy et al., 1999).

Recientemente, nuestro grupo de trabajo reportó que las actividades de las enzimas antioxidantes superóxido dismutasa y glutatión peroxidasa no se afectan por incubación de embriones postimplantacionales en presencia de elevada glucosa, y que la adición de

poliaminas no tiene tampoco ningún efecto; aunque la lipoperoxidación, indicador indirecto del estrés oxidativo, se incrementa por efecto de la glucosa, pero la adición de poliaminas la restaura a niveles casi normales (Chirino-Galindo et al., 2012). En ese trabajo, no se pudo detectar actividad de catalasa, pero otros grupos de investigación han detectado actividad tipo catalasa en embriones de día 11 *in vivo* (Sivan et al., 1997), así como efecto de la diabetes en esta actividad (Cederberg and Eriksson, 1997); la actividad se ha detectado en embriones de 10.5 días de edad gestacional incubados por 28 h, y se ha reportado disminución de la actividad en medio hiperglucémico-hipercetonémico, así como restauración de la actividad por suplementación de vitaminas C y E en el medio de cultivo (Ornoy et al., 1999; Zaken et al., 2001).

El propósito de éste trabajo es tratar de detectar si la incubación de embriones en medio con elevada glucosa afecta la inmunoexpresión de enzimas antioxidantes (catalasa, SOD-1 y 2) de embriones de rata, así como el efecto que la suplementación con espermidina o espermina sobre dicha inmunoexpresión.

Metodología

Reactivos

Se utilizaron reactivos grado analítico, de las marcas Sigma Chemical Co, Merck o J.T: Baker, excepto donde se indica.

Material biológico

Se utilizaron ratas hembra de la cepa Wistar, vírgenes, de 2 ½ a 3 meses de edad, con peso de 250 a 300 g, con ciclos estrales definidos, las cuales se mantuvieron en condiciones de luz, humedad y temperatura controladas (12 h luz por 12 h oscuridad; 22 °C, 60% de humedad ambiental) con agua y alimentación *ad libitum* (Rodent Diet 2018S, Harlan, México). Para el apareamiento de las hembras, se colocaron toda la noche dos ratas en presencia de un macho de la misma cepa, sanas, de fertilidad comprobada y se tomó al día siguiente el lavado vaginal, que se observó al microscopio, y se asignó como tiempo cero la media noche anterior al día en que se detectaron espermatozoides en dicho lavado.

Preparación del medio de cultivo

Se obtuvo suero de ratas hembras o macho pies de crías, retirados, y se centrifugó inmediatamente de acuerdo a New (1978). El suero se congeló a -70 °C hasta el momento de la preparación del medio de cultivo, antes de lo cual se inactivó por calentamiento a 56 °C durante 30 min. El medio de cultivo control o normal consta de suero inmediatamente centrifugado e inactivado al 80% en solución salina fisiológica (NaCl 154 mM) suplementado con antibióticos (penicilina 1000 UI/mL y estreptomicina 100 µg/mL), y se filtra a través de una membrana Millipore de 0.22 µm de malla. El medio puede volver a congelarse antes de utilizarlo.

Adicionalmente se prepararon medio "hiperglucémico" o con elevada glucosa (500 mg/dL; GLC)), medio con elevada glucosa y espermidina 25 µM (SPD), y medio con elevada glucosa y espermina 25 µM (SPM). Los medios se filtraron de la misma manera.

Cultivo de embriones

El día 10 de gestación, cerca del mediodía, las ratas preñadas fueron anestesiadas, y antes de la muerte cardiaca, se hizo una incisión ventral (laparotomía) para obtener el útero, el cual se colocó en solución salina estéril, en una caja Petri a 37 °C. En condiciones estériles, y con ayuda de pinzas de relojero y de tijeras curvas de oftalmología se limpió el útero de sangre y tejido graso.

Posteriormente, con ayuda de dos pinzas de relojero, se separó la decidua del útero; la cual contenía el embrión; inmediatamente después, con ayuda de un microscopio estereoscópico Leica MZ6, se separó el embrión de la decidua y se retiró la membrana de Reichert con ayuda de "agujas de chaquira". Los embriones se colocaron individualmente en tubos Eppenddorf de 2.0 mL de capacidad, estériles, con 1.0 mL de medio de cultivo pregasificado 3-5 minutos con una mezcla de gases ($O_2/CO_2/N_2$ 5/5/90), y se mantuvieron a 37 °C, rotando a 30 rpm en un aparato diseñado para este fin en el Taller de Equipo para Laboratorio de Enseñanza de la FES Iztacala, llamado Rotocell®, durante 24 hrs. Se incubaron por lo menos doce embriones en cada una de las condiciones.

Al término de la incubación, los embriones se obtuvieron, y enjuagaron en solución salina (NaCl 0.9%), para ser observados al microscopio estereoscópico acoplado a una cámara fotográfica Moticam 5, y con ayuda de una reglilla y un ocular micrométricos se evaluaron los cambios morfológicos, y se tomaron fotografías para su registro y almacén.

Técnica Inmunohistoquímica

Una vez observados al microscopio, los embriones post-cultivados se fijaron en paraformaldehído al 4% en PBS por 24 h; se deshidrataron con alcohol a diferentes concentraciones para posteriormente aclarar los tejidos con xilol; seguido por imbibición e inclusión en paraplast plus (Histowax, Leica Microsystems); y finalmente se cortaron en el micrótomo de rotación Leica 2125RTS a 5-

6 µm. Las secciones se extendieron sobre portaobjetos tratados previamente con poli-L-lisina, para adherir el tejido al vidrio.

Se realizó la técnica inmunohistoquímica de la siguiente manera: las laminillas se desparafinaron con xilol, se trataron con metanol suplementado con H_2O_2 0.3% durante 30 min, y se rehidrataron con alcohol etílico a diferentes concentraciones. Posteriormente se incubaron con el anticuerpo primario toda la noche a 4 °C, seguido por incubación con el anticuerpo secundario, conjugado con biotina, y posteriormente se incubaron con el complejo avidina-biotina-peroxidasa durante 1 h; y se usó 3,3'-diaminobencidina (DAB) como cromógeno. Para catalasa, el anticuerpo primario utilizado fue anticatalasa anti-humano monoclonal de ratón (Sigma Chemical Co, St Louis, Missouri), y el secundario, el IgG anti-ratón de cabra biotinilado (Santa Cruz Biotechnology, Santa Cruz, California). Para SOD-1, el anticuerpo primario era de oveja dirigido contra la Cu/Zn-SOD humana (Vector Laboratories, Burlingame CA) y el anticuerpo secundario era de conejo anti-IgG de oveja, biotinilado. Para la SOD-2, el anticuerpo primario usado fue de conejo anti-SOD II de oveja (Santa Cruz Biotechnology), y el secundario de cabra anti-IgG de conejo, biotinilado (Santa Cruz Biotechnology).

Con el fin de comprobar que la reacción observada se debía a la enzima buscada y no a las peroxidasas endógenas inespecíficas, se realizaron dos controles negativos, en uno se agregó DAB a las muestras después de tratarlas con metanol adicionado con H_2O_2 0.3%; y en el segundo se omitió el anticuerpo primario. Por último las laminillas se contratiñeron con hematoxilina de Harris, se deshidrataron de nuevo con alcoholes a diferentes concentraciones, se transfirieron a xilol y se montaron con medio de montaje para inmunohistoquímica (Palomar-Morales et al., 2010).

Cuantificación de la reacción

Se observaron las laminillas al microscopio óptico Leica DM500 equipado con una cámara fotográfica Leica ES3, y se tomaron fotos, para posteriormente cuantificar la cantidad de gránulos inmunorreactivos por área de medición y la diferencia de color en las imágenes obtenidas (Palomar-Morales et al., 2010) con el programa Image Pro Plus 6.0, con el fin de convertir la intensidad del color café a un valor numérico entre 0 (blanco) y 255 (negro). Se analizaron los campos visuales con tejido cefálico o cardíaco. De cada embrión se obtuvo un solo valor, promedio de estas determinaciones. A su vez estos promedios fueron colectados.

Análisis Estadístico

Los resultados numéricos obtenidos se evaluaron mediante ANOVA simple seguido por prueba de Tukey cuando fue necesario, los resultados no paramétricos se evaluaron por la prueba de Kruskall-Wallis. Se usó el paquete estadístico SAS® 9.0.

Resultados y discusión

Crecimiento de los embriones

La morfología de los embriones de rata de diez días de edad gestacional cultivados por 24 h fue diferente en los cuatro grupos estudiados (Figura 1). Los embriones cultivados en el medio control presentan la morfología normal de la especie, si bien son un poco menores (Chirino, 2007). Por otro lado los embriones cultivados en una concentración elevada de glucosa presentan una alteración del desarrollo al grado que la morfología es anormal; mientras que los embriones cultivados en una elevada concentración de glucosa y suplementados con espermidina o espermina presentan una reversión de la alteración en el desarrollo y su morfología es similar a la mostrada por los embriones cultivados en medio control. El análisis morfométrico demostró que hay un retraso del crecimiento y un efecto profundo sobre el desarrollo (Figura 1). Tanto la longitud cefalocaudal, el número de somitas, el diámetro del saco vitelino, y la longitud de la cabeza, indicadores de crecimiento, son menores estadísticamente en embriones cultivados en medio con glucosa a una concentración de 500 mg/dL (Tabla 1); la adición de espermidina o espermina restaura los valores morfométricos a los normales.

Se cultivaron por lo menos 20 embriones bajo cada una de las cuatro condiciones establecidas en la metodología; sin embargo, durante el proceso de deshidratación algunos se perdieron, y durante el proceso de corte, de otros no se obtuvieron secciones adecuadas para poder realizar la técnica inmunohistoquímica, por lo cual en algunos casos sólo se realizó la técnica inmunohistoquímica para dos enzimas en lugar de para las tres; por lo que en éste trabajo se describen los resultados obtenidos en ésta para 10-12 determinaciones para cada caso.

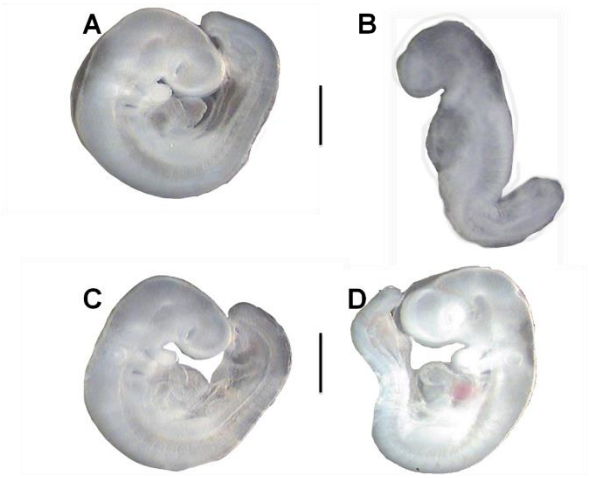


Figura 1. Embriones de 10.5 días de edad gestacional incubados por 24 h en distintas condiciones: A. medio control; B: medio con glucosa 500 mg/dL; C: medio con elevada glucosa y espermidina 25 µM; D: medio con elevada glucosa y espermina 25 µM.

Tabla 1. Efecto de la glucosa y las poliaminas sobre el crecimiento de los embriones de rata de diez días de edad gestacional, cultivados por 24 horas.

	Longitud cefalo-caudal (mm)	Número de somitas	Diámetro de saco vitelino (mm)	Longitud de la cabeza (mm)
CTR	3.58 ± 0.09	25.80 ± 0.89	4.55 ± 0.09	1.83 ± 0.05
GLC	2.23 ± 0.07[a]	18.57 ± 0.51[a]	3.15 ± 0.051[a]	1.14 ± 0.05[a]
GLC+SPD	3.71 ± 0.07	28.00 ± 0.65	4.70 ± 0.07	1.94 ± 0.05
GLC+SPM	3.77 ± 0.05	28.71 ± 0.46	4.77 ± 0.05	1.97 ± 0.05
Promedio ± SD de 18-20 determinaciones; [a]P < 0.05 con respecto al control.				

El cultivo de embriones aporta evidencia sustancial acerca de los mecanismos mediante los cuales los factores teratogénicos ejercen sus efectos nocivos sobre la progenie; pero también es un acercamiento muy utilizado para poder estudiar el posible efecto protector de sustancias o moléculas antiteratogénicas sobre la DM (hiperglucemia) o sobre otros factores teratogénicos (Chirino, 2007; Ellington, 1997).

La morfología anormal presentada por los embriones cultivados en medio suplementado con glucosa, está sustentada con la evidencia que señala que la DM tipo 1 mal controlada, la hiperglucemia experimental, o la incubación de embriones en medio con elevada glucosa, produce en la progenie alteración del crecimiento (productos con bajo peso al nacer o fetos menos desarrollados) y del desarrollo (malformaciones en neonatos o en fetos; dismorfogénesis en cultivo) (Eriksson et al., 2003; Forsberg et al., 1996; Ornoy et al., 1999). Es importante hacer notar que la adición de espermidina o espermina revierte la dismorfogénesis, ya que los embriones muestran la forma característica de la especie para esta edad gestacional; pero además los valores de los parámetros morfométricos se acercan a los encontrados para el grupo control, lo que ya había sido reportado previamente por Chirino-Galindo et al. (2009, 2012).

Inmunohistoquímica para catalasa

En los cortes histológicos de los embriones (Figura 2) se puede observar la manifestación del color café, el cual es determinado por la presencia de la catalasa. Independientemente de la incubación a la que se someten los embriones, la catalasa se localiza en el tubo neural, tejido cardíaco, y en los tejidos extraembrionarios principalmente.

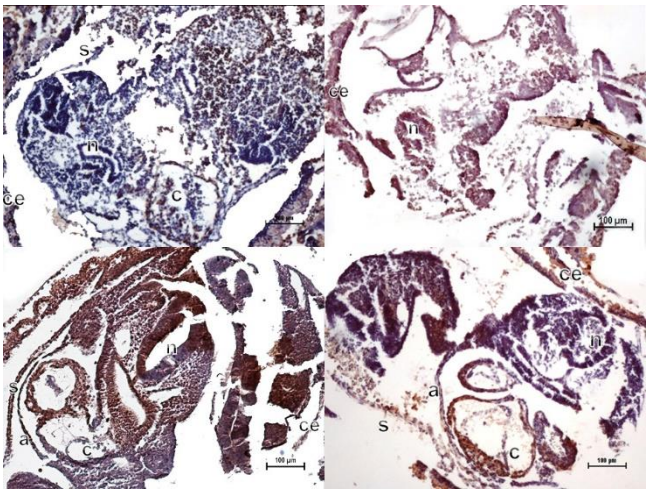


Figura 2. Reacción inmunohistoquímica para catalasa en embriones cultivados en medio normal (arriba, izquierda); glucosa (arriba, derecha), espermidina (abajo, izquierda), y espermina (abajo, derecho).

Tanto la intensidad del color café, (Figura 3) como la cantidad de gránulos inmunorreactivos por área de medición (Figura 4), determinados con el programa Image Pro Plus 6.0 están relacionados de manera directa con la cantidad de catalasa; sin embargo, no hay diferencia en la intensidad del color, entre los cuatro grupos, mientras que con respecto a la cantidad de

gránulos inmunorreactivos por área de medición, se ven más gránulos en los embriones cultivados en presencia de glucosa, aunque el análisis estadístico no mostró diferencias significativas.

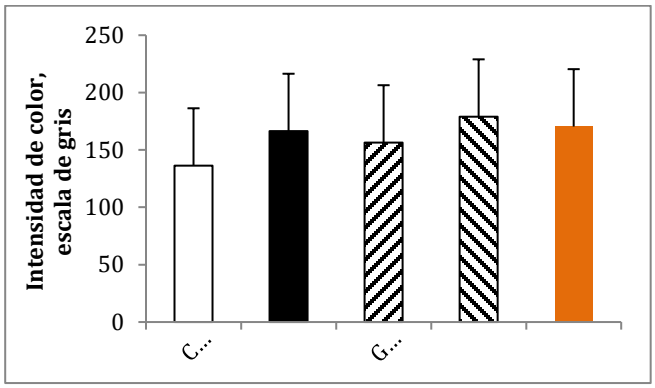


Figura 3. Intensidad de reacción inmunohistoquímica para catalasa, en unidades arbitrarias, en cortes histológicos de embriones cultivados en presencia de glucosa, suplementada con poliaminas. Promedio ± SD de 10-12 determinaciones. No hay diferencias significativas.

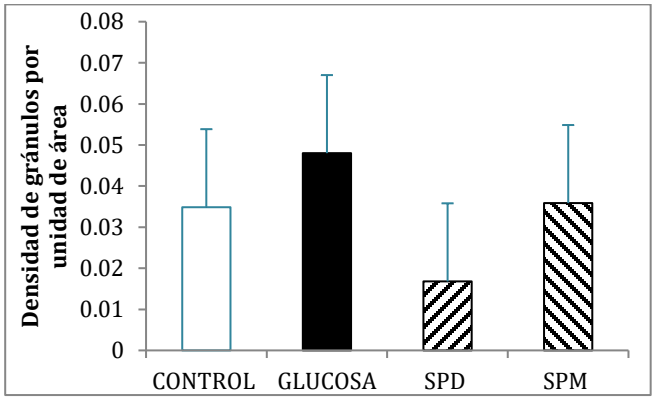


Figura 4. Densidad de gránulos inmunorreactivos para catalasa, por unidad de área, en cortes histológicos de embriones cultivados en presencia de glucosa, suplementada con poliaminas. Promedio ± SD de 10-12 determinaciones. No hay diferencias significativas.

Es importante hacer resaltar que, en un estudio previo, no se encontró actividad de Cat en embriones de 10.5 días de edad cultivados bajo las condiciones usadas en este estudio (Chirino-Galindo et al., 2012), pero otros autores han encontrado inmunorreactividad a esta proteína, únicamente en la región cefálica *in vivo* en embriones de 10.5 días de edad gestacional, mientras que no se demuestra en otros tejidos en desarrollo (Nardacci et al., 2004), por lo cual se buscó Cat en embriones de rata *in vitro* por métodos inmunohistoquímicos; encontrando una tendencia a disminuir la cantidad de catalasa en embriones cultivados en medio glucosado, sin embargo no hubo diferencia significativa entre estos y los cultivados en medio control. Esto puede deberse a que cuando un órgano se encuentra bajo estrés oxidativo, la actividad de las enzimas antioxidantes aumenta. Sin embargo, al continuar el estrés oxidativo, se va reduciendo la actividad enzimática (Ornoy, 2007).

Inmunohistoquímica para SOD-1

En embriones cultivados en medio control se puede observar que esta proteína se expresa en todo el tejido de manera uniforme; las zonas en donde se observa un color morado más obscuro es donde la proteína se encuentra expresada (citoplasma); en el centro de cada célula se puede observar el núcleo en color negro; también se observa que no hay degeneración o muerte celular (Figura 5).

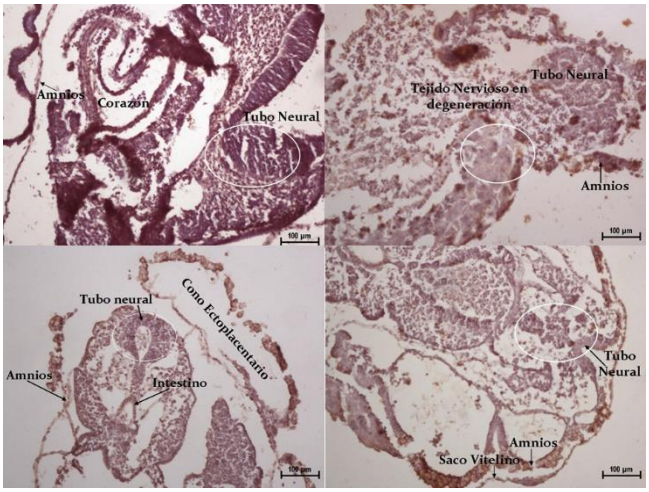


Figura 5. Reacción inmunohistoquímica para SOD-1 en embriones cultivados en medio normal (arriba, izquierda); glucosa (arriba, derecha), espermidina (abajo, izquierda), y espermina (abajo, derecho).

En los embriones cultivados en medio con elevada glucosa, la expresión de la SOD-1 no es igual en todos los tejidos, y donde se encuentra es muy débil su expresión ya que la glucosa incrementa la aparición de las especies reactivas de oxígeno, por lo cual inhibe la expresión de la proteína por lo tanto causa más daño a los tejidos. Las poliaminas al parecer protegen algunas estructuras, ya que la expresión de la proteína al parecer está dada en todos los tejidos; pero el efecto de la espermidina parece ser un poco mayor que el de la espermina (Figura 5).

La cuantificación de la reacción inmunohistoquímica para SOD-1, tanto para la intensidad de la reacción (Figura 6), como para la cantidad de gránulos por unidad de área (Figura 7), no mostró cambio por efecto de alguna adición, ya sea de la glucosa, o de las poliaminas, cuando se realizó el análisis estadístico.

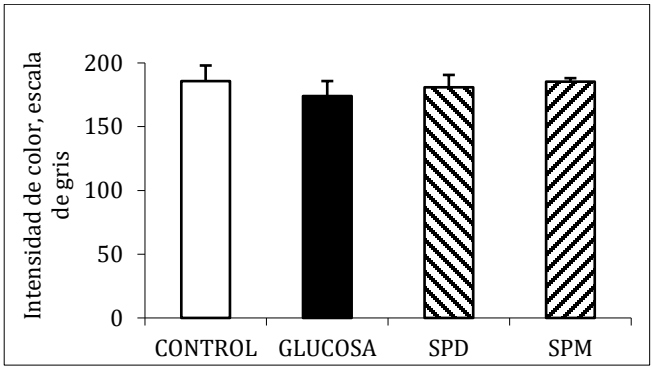


Figura 6. Intensidad de reacción para SOD-1, en unidades arbitrarias, en cortes histológicos de embriones cultivados en presencia de glucosa, suplementada con poliaminas. Promedio ± SD de 10-12 determinaciones. No hay diferencias significativas.

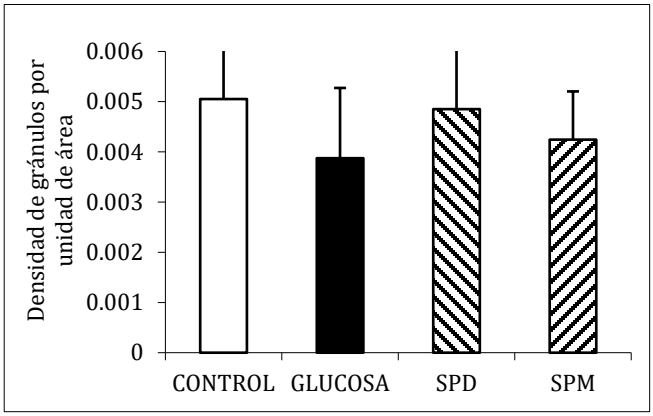


Figura 7. Densidad de gránulos inmunorreactivos por SOD-1, por unidad de área, en cortes histológicos de embriones cultivados en presencia de glucosa, suplementada con poliaminas. Promedio ± SD de 10-12 determinaciones. No hay diferencias significativas.

Otros grupos de trabajo demostraron que la actividad de la SOD-1 era mayor en los embriones de rata cultivados en un medio con altas concentraciones de glucosa (Zabihi y Loeken, 2010), lo que proporciona la evidencia de que en un medio hiperglucémico hay una mayor producción de EROs. Eriksson y Borg (1991) observaron un ligero incremento general en la actividad de esta enzima en los embriones cultivados en altas concentraciones de glucosa *in vitro*, sin embargo, los métodos bioquímicos no distinguen entre la actividad debida a la isoenzima citosólica (SOD-1 ó Cu/Zn-SOD) o la mitocondrial (SOD-2 ó Mn-SOD). Estudios *in vivo* demuestran que los niveles en la actividad de SOD disminuyen en los embriones de madres diabéticas y no diabéticas con desarrollo anormal. Hagay et al. (1995) encontraron que el incremento en la actividad de SOD en ratones transgénicos actuó como protectora contra la embriopatía diabética.

Por último, toda esta evidencia apoya los resultados obtenidos en este trabajo en cuanto a la expresión de la enzima en los diferentes tratamientos, ya que no se encontraron diferencias significativas en la expresión de SOD-1 entre los embriones normales y los embriones malformados, por lo que se piensa que la sobreproducción de EROs no afecta la actividad de esta enzima depuradora de radicales libres, pero protege junto con otros antioxidantes (Vitaminas C y E y ácido fólico) a los embriones de los efectos nocivos que causan las altas concentraciones de glucosa.

Inmunohistoquímica para SOD-2

Se puede observar en las laminillas la manifestación del color café, el cual es determinado por la presencia de la SOD-2 (Figura 8). La inmunoexpresión no se afecta por la incubación con glucosa o la suplementación con poliaminas (Figura 9); pero en cambio la distribución, evaluada como gránulos por unidad de área, disminuye por efecto de la glucosa, y se restaura parcialmente por adición de espermidina o espermina al medio de cultivo (Figura 10).

En embriones de roedores, muchos estudios han demostrado que los ERO's son producidos por la diabetes materna o el cultivo en presencia de elevadas concentraciones de glucosa en el medio, y que la administración de antioxidantes, o con experimentos en animales transgénicos que sobreexpresan la SOD revierten la frecuencia de malformaciones (Bachrach et al., 2001; Chirino Galindo, 2007; Hagay et al., 1995).

Este trabajo aporta evidencia necesaria que demuestra que las ERO se incrementan en los tejidos expuestos a la hiperglucemia, y que el estrés oxidativo juega un importante papel en la etiología de las malformaciones producidas por la diabetes pudiendo prevenir el estrés oxidativo y revertir los defectos en el desarrollo embrionario con la utilización de espermina y espermidina.

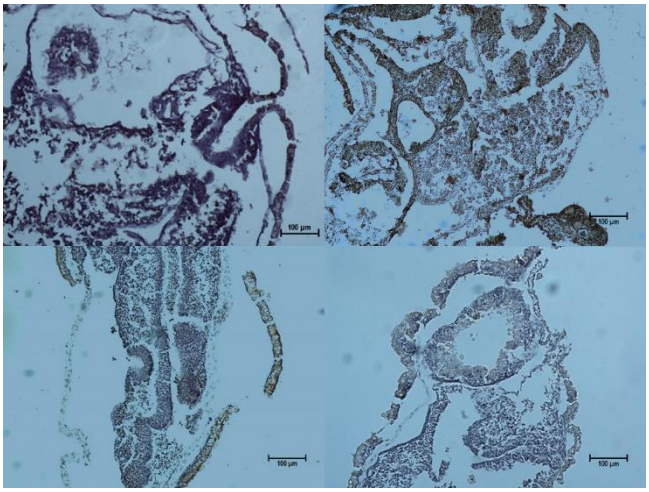


Figura 8. Reacción inmunohistoquímica para SOD-2 en embriones cultivados en medio normal (arriba, izquierda); glucosa (arriba, derecha), espermidina (abajo, izquierda), y espermina (abajo, derecho).

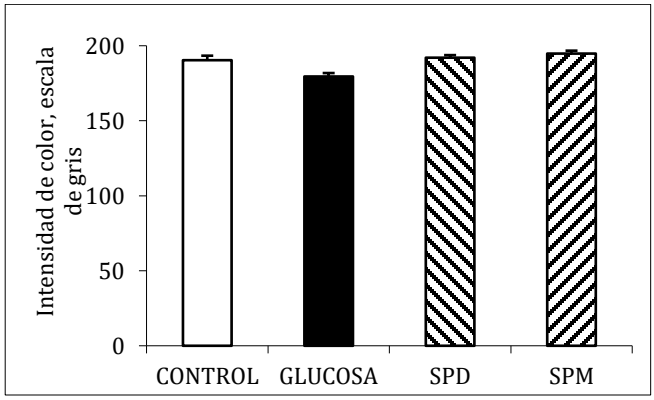


Figura 9. Intensidad de reacción para SOD-2, en unidades arbitrarias, en cortes histológicos de embriones cultivados en presencia de glucosa, suplementada con poliaminas. Promedio ± SD de 10-12 determinaciones. No hay diferencias significativas.

Conclusiones

La inmunorreactividad de las enzimas antioxidantes Cat, SOD-1 y SOD-2 en embriones de rata de 10.5 de edad gestacional cultivadas por 24 h no se afecta por adición de glucosa o poliaminas.

La distribución y abundancia de gránulos inmunorreactivos por unidad de área para SOD-2 parece afectarse por efecto de glucosa y de poliaminas, mientras que la de Cat y SOD-1 no parece afectarse.

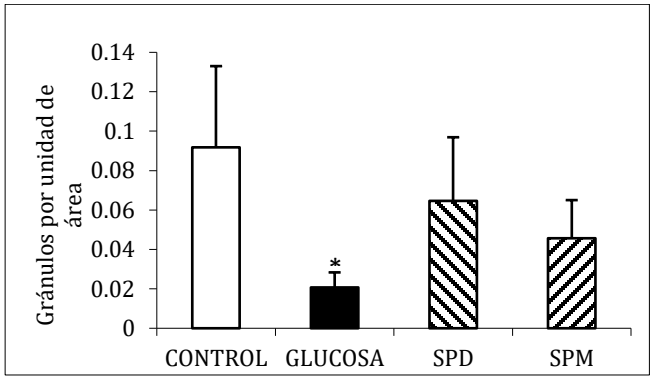


Figura 10. Densidad de gránulos inmunorreactivos por SOD-2, por unidad de área, en cortes histológicos de embriones cultivados en presencia de glucosa, suplementada con poliaminas. Promedio ± SD de 10-12 determinaciones. *P < 0.05 comparado con el grupo control.

Es posible que cambios en el estado oxidativo de los embriones pueda afectar la expresión de genes apoptóticos y antiapoptóticos. Se está realizando investigación en este sentido.

Agradecimientos

El presente trabajo fue financiado parcialmente por la División de Investigación y Posgrado de la FES Iztacala a través de la Unidad de Morfología y Función, y por el PAPIIT, proyecto IN215414.

Los autores desean agradecer al M. en C. Fernando Barrón Moreno, del bioterio de la FESI su apoyo en el cuidado de los sujetos experimentales a lo largo del presente proyecto.

Nuestro agradecimiento especial para el Biol. José Martínez Aguilar (R.I.P.) del TELE, por el diseño y construcción del Rotocell®, así como su reparación cuando fue necesario.

Dulce Raquel Flores Olmedo ayudó al diseño de las figuras 2, 5 y 8 a partir de las microfotografías.

Referencias

Bachrach U., Wang Y. C., Tabib, A. (2001). Polyamines: New cues in cellular signal transduction. *News Physiol. Sci.* 16: 106-109.

Buchanan T. A., Kitzmiller J. L. (1994). Metabolic interactions of diabetes and pregnancy. *Annu. Rev. Med.* 45: 245-260.

Cederberg J., Eriksson J. U. (1997). Decreased catalase activity in malformation-prone embryos of diabetic rats. *Teratology* 56: 350-357.

Cederberg J., Galli J., Holger L., Eriksson U. (2000). Increased mRNA levels of Mn-SOD and catalase in embryos of diabetic rats from a malformation-resistant strain. *Diabetes* 49: 101-107.

Chirino G. G. (2007). Efecto de las poliaminas sobre el crecimiento de embriones de rata cultivados in vitro, en presencia de elevadas concentraciones de glucosa. Tesis de Licenciatura en biología. FES Iztacala, UNAM.

Chirino-Galindo G., Baiza-Gutman L. A., Barrera-Escorcia E., Palomar-Morales M. (2009). Polyamines protect rat embryo in vitro from high glucose–induced developmental delay and dysmorphogenesis. *Birth Def. Res. (Part B)* 86: 58-64.

Chirino-Galindo G., Mejía-Zepeda R., Palomar-Morales M. 2012. Change in lipoperoxidation but not in scavenging enzymes activity during polyamine embryoprotection in rat embryo cultured in hyperglycemic media. *In Vitro Cell. Devel. Biol. Anim.* 48: 570-576.

Danglot-Banck C., Gómez-Gómez M. (2004). Los hijos de madres diabéticas. *Rev. Mex. Ped*. 71: 248-257.

Ellington S. K. L. (1997). Effects of excess glucose on mammalian post-implantation embryos. *Int. J. Dev. Biol.* 41: 299-306.

Eriksson U. J. (1991). Diabetes in pregnancy: effects on post implantation embryos. *Isr. J. Med. Sci.* 27: 478-486.

Eriksson U. J., Borg L.A.H. 1991. Protection by free oxygen radical enzymes against glucose-induced embryonic malformations in vitro. *Diabetologia*, 34: 325-331.

Ferris A. M., Reece E. A. (1994). Nutritional consequences of chronic maternal conditions during pregnancy and lactation: lupus and diabetes. *Am. J. Clin. Nutr.* 59 (Suppl): 465S-473S.

Forsberg H., Borg L. A., Eriksson U. J. (1996). Altered levels of scavenging enzymes in embryos subjected to a diabetic environment. *Free Radic. Res*. 24: 451-459.

Freinkel N. (1980). The Banting lecture: of pregnancy and progeny. *Diabetes* 29: 1023-1035.

Freinkel N., Cockroft D. L., Lewis N. J., Gorman L., Akazawa S., Phillips L. S., Shambaugh G. E. III. (1986). The 1986 McCollum award lecture. Fuel-mediated teratogenesis during early organogenesis: The effects of increased concentrations of glucose, ketones, or somatomedin inhibitor during rat embryo culture. *Am. J. Clin. Nutr.* 44: 986-995.

Gabbe S. G. (1985). Management of diabetes mellitus in pregnancy. *Am. J. Obstet. Gynecol.* 153: 824-828.

Ha H., Sirisoma N., Kuppusamy P., Zweier J., Woster P., Casero Jr. R. A. (1998). The natural polyamine spermine functions directly as a free radical scavenger. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 95: 11140-11145.

Hagay Z. J., Weiss Y., Zusman I., Peled-Kamar M., Reece E. A., Eriksson U. J., Grouer Y. (1995). Prevention of diabetes–associated embryopathy by overexpression of the free radical scavenger cooper zinc superoxide dismutase in transgenic mouse embryos. *Am. J. Obstet Gynecol* 173: 1036-1041.

Igarashi K., Kashiwagi K. (2000). Polyamines: Mysterious of modulators of cellular functions. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 271: 559-564.

Kwon H., Wu G., Bazer F. W., Spencer T. E. (2003). Developmental changes in polyamine levels and synthesis in the ovine conceptus. *Biol. Reprod.* 69: 1626-1634.

Lesser K. B., Carpenter M. W. (1994). Metabolic changes associated with normal pregnancy and pregnancy complicated by diabetes mellitus. *Semin. Perinatol.* 18: 399-406.

Metzger B. E. (1991). Biphasic effects of maternal metabolism on fetal growth. Quintaessential expression of fuel-mediated teratogenesis. *Diabetes* 40 (Suppl 2): 99-105.

Nardacci R., Falciatori I., Moreno S., Stefanini S. (2004). Immunohistochemical localization of peroxisomal enzymes during rat embryonic development. *J. Histochem. Cytochem*. 52: 423-436.

New D. A. T. (1978). Whole-embryo culture and the study of mammalian embryos during organogenesis. *Biol. Rev.* 53: 81-122.

Ochoa R., Leal G., Méndez J. (2002). Papel de las poliaminas en inmunosupresión. *Rev. Med. IMSS* 40: 77-83.

Ornoy A., Zaken V., Kohen R. (1999). Role of reactive oxygen species (ROS) in the diabetes-induced anomalies in rat embryos in vitro: reduction in antioxidant enzymes and low-molecular-weight antioxidants (LMWA) may be the causative factor for increased anomalies. *Teratology* 60: 376-386.

Ornoy A. (2007). Embryonic oxidative stress as a mechanism of teratogenesis woth special emphasis on diabetic embryopathy. *Reprod. Toxicol.* 24: 31-41.

Palomar-Morales M., Morimoto S., Mendoza-Rodriguez C., Cerbon M. (2010). The protective effect of testosterone on streptozotocin-induced apoptosis in β cells is sex specific. *Pancreas* 39: 193-200.

Reece E. A., Homko C., Wiznitzer A. (1994). Metabolic changes in diabetic and nondiabetic subjects during pregnancy. *Obstet. Gynecol. Surv.* 49: 64-71.

Sadler T. W. (1980). Effects of maternal diabetes on early embryogenesis: I. The teratogenic potential of diabetic serum. *Teratology* 21: 339-347.

Tabor C. W., Tabor H. (1984). Polyamines. *Annu. Rev. Biochem.* 53: 749-790.

Zabihi S., Wentzel P., Eriksson U. J. (2008). Maternal blood glucose levels determine the severity of diabetic embryopathy in mice with different expression of Copper-Zinc Superoxide Dismutase (CuZnSOD). *Toxicol. Sci.* 105: 166-172.

Zaken V., Kohen R., Ornoy, A. (2001). Vitamins C and E improve rat embryonic antioxidant defense mechanism in diabetic culture medium. *Teratology* 64: 33-44.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Biotecnología

Universidad Autónoma Metropolitana
QV33

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Biorremediación de suelo contaminado con hidrocarburos totales de petróleo (HTP´s)

Márquez Badillo Adalberto*, Ávila Jiménez Miguel, Cruz Colín María del Rocío,
Castañeda Briones María Teresa, Chávez Martínez Margarita, Espinoza-Castañeda Marisol

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: miaj@correo.azc.uam.mx

Recibido:

17/mayo/2016

Aceptado:

16/septiembre/2016

Palabras clave

Biorremediación,
hidrocarburos,
suelo

Keywords

bioremediation,
hydrocarbons,
soil

RESUMEN

En este trabajo se determinó la capacidad de seis cepas de hongos para degradar hidrocarburos totales de petróleo (HTP) de un suelo con 11,464 ppm de HTP proveniente de Coatzacoalcos, Veracruz. Las cepas fueron crecidas previamente en bagazo de caña sobre la superficie del suelo. Después de tres semanas de incubación se dio inicio al proceso de biorremediación mezclando el bagazo con el suelo. El tratamiento se llevó a cabo durante seis semanas a temperatura ambiente. Los mejores porcentajes de remoción alcanzados fueron: 38.6, 36.3, 32.6 y 31.1, con las cepas HBC7, M1H5, HBG y HBC9, respectivamente.

ABSTRACT

The objective of this work was to determine the degradability of total petroleum hydrocarbons (TPH) by six fungal strains in an industrial soil from Coatzacoalcos, Veracruz that was contaminated, initially with 11.464 ppm. At the beginning the strains were grown on sugar cane bagasse over the soil surface and incubated during 3 weeks, then starts the bioremediation process, where the bagasse were mixed with the soil for another 6 weeks a standard temperature. The removal of TPH was obtained: HBC7 (38.6%), M1H5 (36.3%), HBG (32.65) and HBC9 (31.1%).

Introducción

Actualmente en México, la contaminación de suelos con hidrocarburos es un problema que se ha vuelto muy común, debido a un excesivo consumo de combustibles derivados de los hidrocarburos en todo el país. Esta problemática aumenta, con el robo de combustibles desde ductos, realizado por el crimen organizado, lo cual provoca derrames accidentales, con el subsecuente impacto ambiental.

Los hidrocarburos presentes en suelos contaminados, representan riesgos potenciales para la salud humana y los ecosistemas, ya que son cancerígenos y mutagénicos, por lo tanto la limpieza de estos sitios es importante para proteger la salud del hombre (Wang et al., 2009).

Debido a la importancia de este problema se han realizado muchas investigaciones durante los últimos años acerca de la degradación de hidrocarburos derramados en suelos y remediados con microorganismos.

La biodegradación de contaminantes en suelo es un proceso crucial en la actualidad, ya que ofrece alternativas para limpiar ambientes. Por ejemplo, los hongos filamentosos que realizan los primeros pasos de la biodegradación de hidrocarburos vertidos en suelo y agua, siendo necesarios para su actividad degradadora, los nitratos y fosfatos disponibles en el suelo (Manahan, 2007).

Los hongos basidiomicetos, también conocidos como ligninolíticos, han sido ampliamente utilizados para la degradación de compuestos orgánicos persistentes, como los hidrocarburos de petróleo debido a la similitud estructural de la lignina con éstos contaminantes. Durante su catabolismo, los hongos sintetizan un sistema enzimático que se encarga de la ruptura de la lignina. Las enzimas en cuestión son de la familia de las peroxidasas, oxidoreductasas, lacasas y tirosinasas. La eficiencia de la degradación dependerá del tiempo, del tipo y concentración del contaminante, así como de algunas propiedades físico-químicas del suelo (Haritash y Kaushik, 2009).

Un estudio realizado por Haritash y Kaushik (2009) analizó diferentes parámetros para mejorar la biorremediación, determinando que la eficiencia del proceso se puede aumentar mediante la combinación de microorganismos como algas, bacterias y hongos, para trasformar a los contaminantes en formas menos peligrosas o inocuas.

Wang y colaboradores (2009) determinaron que la degradación de los Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAP) en suelo se realizó a ritmos diferentes y en distinta medida, porque la tasa de transferencia de masa de los contaminantes orgánicos a la fase acuosa del suelo, es la clave que regula la velocidad de biodegradación.

En México la Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, en el Laboratorio de Microbiología Ambiental se han realizado investigaciones acerca de la degradación de hidrocarburos en suelo.

En el 2012, se realizó la determinación a nivel laboratorio, de la degradación de hidrocarburos en un suelo contaminado artificialmente, utilizando dos cepas de hongos: la cepa F (*Penicillium sp.*) aislada de madera en descomposición y la cepa HBG (*Aspergillius sp*.) aislada de un suelo contaminado con hidrocarburos, dando como resultado un mayor porcentaje de degradación del 7.7% con la cepa F (Briseño, 2012).

En el 2013, se realizó un tratamiento con el hongo HBG para la remediación de un suelo contaminado con hidrocarburos mediante la técnica de bioaumentación. Esta cepa y el bagazo de caña fueron elegidos después de realizar un estudio previo de la actividad enzimática de cinco cepas desarrolladas en tres soportes ligninocelulósicos. Un aspecto relevante del estudio fue que el crecimiento del hongo HBG se vio afectado durante el tratamiento. Esto fue atribuido al elevado valor de pH del suelo, el cual no fue modificado. El porcentaje de biodegradación alcanzado después de cinco semanas de tratamiento fue 15.6 (Castaños, 2013).

Finalmente, en 2014 se realizó un trabajo para evaluar el efecto del pH del suelo en el desarrollo y la actividad enzimática de seis cepas de hongos. Las cepas estudiadas presentaron el mejor desarrollo y la mayor actividad enzimática a un pH de 5.0 (Juárez, 2014).

En este trabajo se determinó la capacidad de seis cepas de hongos para degradar hidrocarburos totales de petróleo (HTP) en un suelo contaminado proveniente de la zona de explotación de la refinería de Coatzacoalcos, Veracruz. La nomenclatura aplicada para las cepas fue como sigue: HBG, HBC9, HBC12, M1H5, F y HBC7, y fueron desarrolladas previamente en bagazo de caña para su propagación antes de ser utilizadas en el tratamiento del suelo contaminado.

Metodología

Caracterización del suelo

Se utilizó un suelo contaminado con hidrocarburos proveniente de Coatzacoalcos, Veracruz. El suelo se trató previamente antes de caracterizarlo. El tratamiento

consistió en triturado, tamizado por una malla 10 y secado a temperatura ambiente.

Las determinaciones que se llevaron a cabo para la caracterización del suelo fueron: humedad, pH, nitrógeno total, nitrógeno inorgánico, fósforo, materia orgánica e hidrocarburos totales de petróleo (HTP). Esta caracterización tuvo como propósito evaluar el contenido de nutrientes y el grado de contaminación del suelo. Las determinaciones se hicieron por triplicado basándose en la NOM-021-SEMARNAT-2000 a excepción de la humedad y la determinación de HTP.

La determinación de la humedad se realizó mediante el método Dean-Starck. La humedad en la muestra se determinó formando una mezcla azeotrópica con tolueno, llevada a destilación y condensada en una trampa (Departamento de estudios y análisis de plaguicidas (IICA, 1988)

La determinación de HTP se realizó siguiendo la metodología descrita en Fernández et al. (2006) la cual consistió en una extracción por reflujo Soxhlet con diclorometano y la cuantificación por gravimetría.

Propagación de las cepas en el soporte

Se emplearon seis cepas diferentes: F, HBC12, HBC9, HBC7, HBG y M1H5 las cuales pertenecen al cepario del Laboratorio de Microbiología Ambiental. La cepa F fue aislada de madera en descomposición y las cinco restantes fueron aisladas de un suelo contaminado proveniente de la misma zona que el suelo utilizado en este estudio (Cruz et al., 2011).

Las cepas fueron sembradas por picadura en botellas Roux, las cuales contenían agar extracto de malta estéril y se incubaron a 28 °C durante tres semanas para su desarrollo. Una vez que se observó crecimiento en las botellas Roux, se preparó una suspensión de esporas maduras de cada una de las cepas (Figura 1) para ser utilizadas como inóculo. Posteriormente, las cepas fueron desarrolladas en bagazo de caña para su propagación antes de ser utilizadas en los tratamientos de biorremediación.

Para el crecimiento de las cepas en el soporte se utilizaron 6 refractarios donde se colocaron 300 g de suelo en cada recipiente, sobre el suelo se agregaron 9 gramos de bagazo de caña como soporte de crecimiento para los hongos y 150 mL de medio salino con el propósito de proporcionar la humedad y los nutrientes necesarios para el desarrollo de las cepas. La composición del medio salino por litro de medio fue: 5.0 g de glucosa, 2.0 g de fosfato dibásico de potasio (KH_2PO_4), 0.5 g de sulfato de magnesio ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), 0.1 g cloruro de calcio ($CaCl_2$) y 0.3 g de cloruro de amonio (NH_4Cl). Los refractarios con suelo, soporte y medio fueron esterilizados dos veces en autoclave a 15 kg/cm^2 durante 20 minutos para asegurarse de la ausencia de microorganismos. Se agregaron 150 mL de inóculo de las cepas en los refractarios con suelo, soporte y medio estéril, una cepa por refractario. Se dejaron por tres semanas a condiciones ambientales para su propagación en el soporte, manteniendo la humedad mediante la adición de agua estéril cuando fue necesario. De igual manera se preparó un refractario utilizado como blanco con suelo, soporte, medio y sin inóculo.

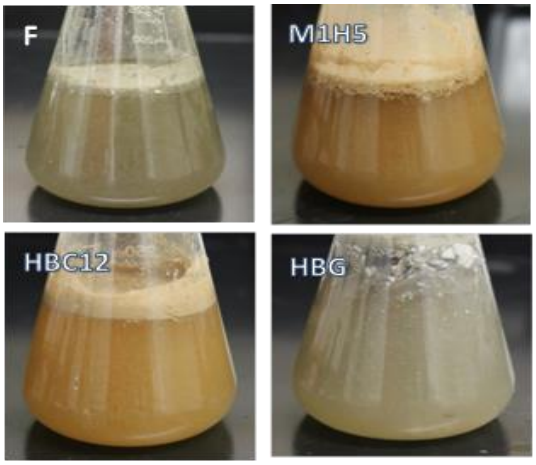


Figura 1. Suspensión de esporas.

Biorremediación del suelo

Para dar inicio al proceso de biorremediación, el bagazo con las cepas desarrolladas sobre él, fue mezclado con el suelo contaminado con hidrocarburos. Los tratamientos fueron mantenidos en condiciones ambientales durante 6 semanas y se tomaron muestras cada dos semanas para llevar a cabo la determinación de HTP remanentes. Se obtuvo de cada tratamiento, una muestra compuesta de cinco puntos aleatorios, la cual fue mezclada y secada a 50 °C. La determinación de HTP en el blanco únicamente se realizó al inicio y al final del tratamiento siguiendo el mismo procedimiento de muestreo y para la determinación de HTP remanentes.

Resultados y discusión

Caracterización del suelo

En la tabla 1 se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica del suelo contaminado con hidrocarburos y su clasificación de acuerdo con lo establecido en la NOM-021-SEMARNAT-2000.

Para este suelo se determinó una concentración de 11,464.5 ppm de HTP, un pH que lo clasifica como un suelo medianamente alcalino, normal para este tipo de suelo, un porcentaje muy alto de nitrógeno total y un contenido bajo de nitrógeno inorgánico, mientras que los contenidos de fósforo y de materia orgánica son clasificados como medio. El contenido de materia orgánica se debe en parte a la cantidad de HTP presente en la muestra. El contenido de humedad por el método Dean–Stark fue de 10%.

Tabla 1. Caracterización fisicoquímica del suelo y su clasificación de acuerdo a la NOM-021-SEMARNAT-2000.

Parámetro	Resultado	Clasificación
pH	7.6	MEDIANAMENTE ALCALINO
Nitrógeno Total %	2.5	MUY ALTO
Nitrógeno Inorgánico PPM	14.6	BAJO
Materia Orgánica %	3.1	CLASE MEDIA
Fósforo $\frac{mg\ P}{kg\ de\ suelo}$	11.1	MEDIO
Humedad %	10	
Hidrocarburos totales de petróleo (ppm)	11,464.5 ± 59.2	

Propagación de las cepas en el soporte

El crecimiento de las seis cepas sobre bagazo fue visible a los 5 días de ser inoculadas, se observó que las cepas HBG, HBC7 y F mostraron un crecimiento abundante cubriendo la mayor parte de la superficie del soporte (Figura 2). Las otras cepas HBC9, M1H5 y HBC12 mostraron un buen crecimiento pero necesitaron de alrededor de 10 días para cubrir el soporte en la misma proporción que las tres anteriores.

Al final de la etapa de propagación, todas las cepas presentaron un buen crecimiento en el bagazo. Las cepas HBG, HBC7 y F fueron las que mostraron el mejor crecimiento en el soporte durante esta etapa.

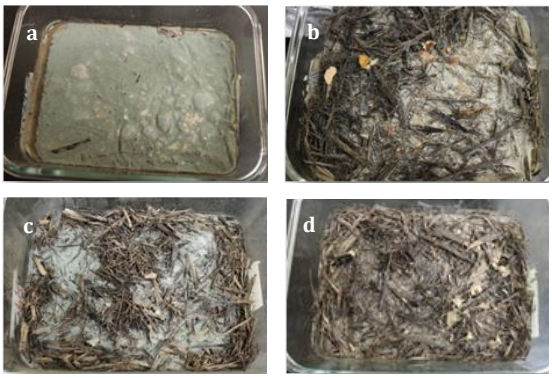


Figura 2. Crecimiento de las cepas en bagazo a los 5 días (a) HBG, (b) HBC7, (c) F y (d) HBC12.

Biorremediación del suelo

En la primera semana de tratamiento se observó un evidente crecimiento de las cepas HBG, HBC7 y M1H5. Las cepas F, HBC9 y HBC12 mostraron un crecimiento menor comparado con las anteriores.

En la figura 3 se muestran los resultados del proceso de biorremediación de las seis cepas durante las 6 semanas de tratamiento. Como se observa las cepas HBC7, M1H5, y F tuvieron la mayor actividad durante las 2 primeras semanas logrando una remoción de HTP de 34.2, 29.5, y 23.9%, respectivamente. La cepa HBC9 en las dos primeras semanas no mostró ninguna degradación, sin embargo en las siguientes cuatro semanas alcanzó un 31.1% de remoción de HTP. Al final del tratamiento la cepa HBC7 fue la que logró la mayor remoción de HTP, con un porcentaje del 38.6.

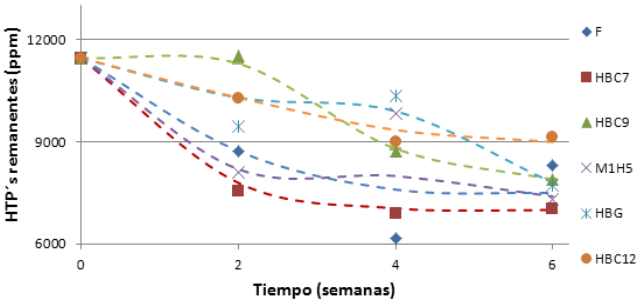


Figura 3. Hidrocarburos remanentes en los procesos de biorremediación.

Como lo muestra la tabla 2, la cepa HBC7 fue la que alcanzó la mejor remoción de HTP, 38.6%, seguida por la cepa M1H5 con un 36.3%. Estas cepas mostraron un buen crecimiento durante el proceso de biorremediación por lo que sería importante poner atención a estas cepas para futuros proyectos.

Tabla 2. Porcentajes de remoción de HTP's después de 6 semanas de tratamiento.

Cepas	% de Degradación	HTP´s Remanentes (ppm)
F	27.5	8306.8
HBC7	38.6	7035.9
HBC9	31.1	7896.0
M1H5	36.3	7305.1
HBG	32.6	7727.4
HBC12	20.2	9143.8

Conclusiones

El suelo presentó un pH con valores correspondientes a un suelo normal, un porcentaje de nitrógeno total muy alto y el contenido de fosforo fue clasificado como clase media de acuerdo a la NOM-021-SEMARNAT-2000, características favorables para el desarrollo de las cepas.

Las seis cepas de hongos evaluadas fueron capaces de crecer en el suelo contaminado con hidrocarburos, también fueron capaces de remover parte de los HTP's presentes, siendo las cepas HBC7, M1H5, HBG y HBC9 las que presentaron los mayores porcentajes de remoción: 38.6, 36.3, 32.6 y 31.1%, respectivamente.

Se observó una relación directa entre el crecimiento del micelio en el bagazo, de las cepas HBG y HBC7 y su capacidad de degradación, ya que con ellas se obtuvieron los mejores resultados. Aun cuando no se observó el mismo crecimiento en bagazo de las cepas HBC9 y M1H5, su capacidad de remoción de HTP fue comparable con las dos cepas mencionadas anteriormente.

Se mencionan algunas recomendaciones para futuros proyectos en biorremediación de suelos con hidrocarburos:

a) Aumentar el tiempo de desarrollo de los hongos en el bagazo, para favorecer la síntesis del sistema enzimático degradador, lo cual ocurre cuando los hongos crecen previamente en un sustrato de apoyo, realizándose el proceso llamado co-metabolismo.
b) Mantener la humedad a un nivel adecuado tanto en el soporte como en el suelo, ya que se comprobó que es un factor determinante tanto para el desarrollo de las cepas como para el proceso de biorremediación.
c) Ya que de acuerdo a las referencias consultadas, se han reportado tiempos del proceso mayores de seis semanas, se recomienda prolongar el tiempo del tratamiento hasta por 8 semanas, para determinar si el porcentaje de remoción aumenta y la cantidad de HTP remanentes son inferiores a los límites establecidos en NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012.
d) Considerar en un futuro, el estudio de la aplicación de las cepas combinadas en un consorcio para comprobar un efecto de sinergia, ya que todas tuvieron un cierto porcentaje de degradación de HTP's.

Referencias

Briseño M.M. (2012). Aplicación de hongos degradadores de madera para la remediación de suelos contaminados con hidrocarburos. Proyecto Terminal en Ingeniería Ambiental, Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México.

Castaños N.A. (2013). Remediación de un suelo contaminado con hidrocarburos mediante la técnica de bioaumentación. Proyecto Terminal en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México.

Cruz C.M.R., Cuevas D.M.C., Sánchez D.L.F., Rodríguez S. J., Alamina N.G., Castañeda B.M.T., Ávila J.M., García F.F. (2011). Perfil microbiano durante el proceso de composteo de hidrocarburos adicionando residuos de caña de azúcar. 20 Conferencia de Química. Cuba.

Departamento de estudios y análisis de plaguicidas IICA. (1988). Manual de métodos analíticos de formulaciones de plaguicidas. México D.F. Serie de Publicaciones Misceláneas.

Fernández L.L.C.; Rojas A.N.G., Roldán C.T.G. Ramírez I.M. E.; Zegarra M.H.G., Uribe H.R., Reyes Á.R.J., Flores H.D., Arce O.J.M. (2006). Manual de técnicas de análisis de suelos aplicadas a la remediación de sitios contaminados. México.

Haritash A.K., Kaushik, C.P. (2009). Biodegradation aspects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Journal of Hazardous Materials*, 169: 1–15.

Juárez D.O.G. (2014). Estudio del efecto del pH en la degradación de hidrocarburos en suelo con hongos. Proyecto de Integración en Ingeniería Ambiental. Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, México.

Manahan S.E. (2007). Introducción a la Química Ambiental. Ediciones Reverté. 1ª Edición. México.

NOM-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones de fertilidad, salinidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis.

NOM-138-SEMARNAT/SSA1-2012. Límites máximos permisibles de hidrocarburos en suelos y lineamientos para el muestreo en la caracterización y especificaciones para la remediación.

Wang C., Sun H., Li J., Li Y., Zhang Q. (2009). Enzyme activities during degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* in soils. *Chemosphere*, 77: 733–738.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Síntesis, caracterización y funcionalización de nanopartículas de oro para su uso en biosensores

Gómez Castelán Ana Victoria Selene, Castañeda Briones María Teresa, Cruz Colín María del Rocío, Ávila Jiménez Miguel , Haro Pérez-Catalina, Espinoza-Castañeda Marisol*

Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

* Autor para correspondencia: marisol.ec.uam@gmail.com

Recibido:

23/abril/2016

Aceptado:

10/agosto/2016

Palabras clave

Nanopartículas de oro, anticuerpo, biosensor

Keywords

Gold nanoparticles, antibody, biosensor

RESUMEN

Actualmente los nanomateriales juegan un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías basadas en sensores y biosensores, debido a su gran sensibilidad, fácil manejo y bajo costo, ya que se manejan volúmenes nanométricos. Es por ésto que en este trabajo se desarrolló un procedimiento simple y rápido para la síntesis de nanopartículas de oro basado en la metodología propuesta por de la Escosura-Muñiz y colaboradores, las cuales fueron caracterizadas mediante las técnicas de espectrofotometría de UV-visible y dispersión de luz dinámica. Posteriormente se optimizaron las condiciones de incubación necesarias como temperatura, tiempo y velocidad de incubación para la funcionalización superficial de las nanopartículas de oro con un anticuerpo específico para *Salmonella typhi.*

ABSTRACT

Nanomaterials currently play an important role in the development of new technologies based on sensors and biosensors, due to its high sensitivity, easy handling and low cost since nanometric volumes are handled. In this paper a simple and rapid procedure for the synthesis of gold nanoparticles based on the methodology proposed by de la Escosura-Muñiz et al. was developed, these nanoparticles were characterized by techniques UV-visible spectrophotometry and dynamic light scattering. After this, the incubation conditions for surface functionalization of gold nanoparticles with a specific antibody for *Salmonella typhi* were optimized, as well as parameters such as temperature, incubation time and speed.

Introducción

Un sensor químico es un dispositivo capaz de responder a un analito en concreto, el cual se compone principalmente de 2 partes: un receptor donde se da el reconocimiento de la sustancia por analizar y un transductor, donde se convierte la señal química obtenida en una señal medible. Si el elemento de reconocimiento es un compuesto químico orgánico ó inorgánico, se trata de un sensor químico, pero si éste es de naturaleza biológica como anticuerpos, bacterias, virus, enzimas, ácidos nucleicos, entre otros, se trata de un biosensor (González y Costa, 2010).

Los biosensores tienen diversos campos de aplicación en áreas como: medicina, industria alimenticia, farmacéutica, cosmética así como en el área de seguridad (Sadana, 2003), entre otras. Actualmente se busca la mejora en las tecnologías ya desarrolladas en cuanto a su límite de detección y sensibilidad, así como que sean dispositivos de bajo costo, ser de fácil transportación y sencillos de fabricar, con tiempos de respuesta cortos, precisos y altamente selectivos (Rodríguez, 2009).

En los últimos años se ha visto una mejora significativa en la sensibilidad de los biosensores debido a la incorporación de nanomateriales, los cuales tienen tamaños entre 1-100 nm. Dependiendo de su aplicación presentan diferentes formas y tamaños, lo que les otorga propiedades ópticas, físicas y químicas específicas en la nanoescala (Zanella, 2012). Los nanomateriales pueden ser de diferentes tipos como: nanotubos, nanocables, nanopelículas, nanofibras, nanopartículas metálicas y los puntos cuánticos (quantum dots), entre otros (Baudrit y Arrieta, 2013), ya que aumentan en gran medida la relación tamaño/volumen y pueden ser usados como marcadores en los sistemas de detección.

Por otra parte, las nanopartículas metálicas (MNPs), pueden ser sintetizadas por métodos físicos y químicos; siendo estos últimos los más utilizados debido a que permite tener un mayor control del tamaño, forma y distribución de los nanomateriales (Poole y Owens, 2003).

Particularmente, las nanopartículas de oro (AuNPs, siglas por su nombre en inglés), han sido de gran interés por su aplicación en diversos tipos de biosensores, ya que presentan un gran atractivo desde el punto de vista biológico, esto es debido a que son muy biocompatibles, pueden ser funcionalizadas con distintos ligandos, presentan baja toxicidad, exhiben propiedades ópticas, fototérmicas, físicas y químicas presentes solo en la nanoescala (Al-Qadi y Remuñán-lópez, 2009).

La biofuncionalización de nanopartículas consiste en la incorporación de biomoléculas (péptidos, proteínas, anticuerpos, DNA, entre otros), mediante interacciones físicas y/o químicas (Jazayeri et al., 2016) en la superficie de MNPs principalmente. En especial la funcionalización con anticuerpos monoclonales han sido ampliamente utilizadas en biosensores ópticos, electroquímicos y másicos entre otros, (Arruebo et al., 2009), ya que brindan alta selectividad y biocompatibilidad con la especie deseada (bacterias, virus, células, etc.) (Arruebo et al., 2009), además que pueden ser aplicados para el diagnóstico de enfermedades (Mout et al., 2012), así como para terapias y monitoreo de células (Weingart et al., 2013).

Con base en lo anterior, el presente trabajo tiene como finalidad sintetizar AuNPs y desarrollar un procedimiento optimizado para la funcionalización de AuNPs con anticuerpos, para su uso en biosensores como marcadores de detección electroquímica.

Metodología

Síntesis de nanopartículas de oro

Las AuNPs, se sintetizaron siguiendo la metodología propuesta por de la Escosura Muñiz y colaboradores (de la Escosura-Muñiz et al., 2011), la cual consiste en calentar 49.5 mL de agua Milli-Q a 100 °C, una vez alcanzada esta temperatura; adicionar 0.5 mL de $HAuCl_4$ al 1%. Posteriormente agregar 1.25 mL de citrato de sodio al 1%, manteniendo la temperatura y agitación por diez minutos. Transcurrido este tiempo se observa un cambio de color en la solución, partiendo de amarillo muy tenue hasta un tono morado-rojo; color característico de las nanopartículas con un diámetro aproximado de 20 nm (Espinoza-Castañeda et al., 2013).

Funcionalización de nanopartículas de oro

Primeramente, ajustar el pH de las AuNPs a 9.0 utilizando NaOH 1 M. Colocar en un tubo Eppendorf 1.4 mL de las AuNPs con pH 9.0 para su conjugación con 100 µL del anticuerpo específico para *Salmonella typhi*, (Ab 69238), a una concentración de 0.055 mg/mL incubando en un agitador térmico (TOS-100, Thermo-Shaker) a 650 rpm durante 20 min a 25 °C. Una vez terminado el tiempo de incubación, el conjugado fue centrifugado a 14,000 rpm por 20 min a 4 °C, posteriormente el sobrenadante fue removido para eliminar el anticuerpo que no se haya

conjugado. Finalmente, resuspender el conjugado en 1 mL de agua Milli-Q.

Caracterización de nanopartículas de oro mediante la técnica de espectrofotometría de UV-Vis

Mediante la técnica de espectrofotometría de ultravioleta visible, se determinó el valor máximo de absorbancia de las nanopartículas antes y después de su funcionalización, para lo cual se colocaron 800 µL de las AuNPs con una concentración de $7.5231x10^{-7}mM$ en una celda de cuarzo de 1 cm², realizando un barrido de 300-800 nm de longitud de onda, utilizando agua Milli-Q como blanco. Todas las medidas se realizaron por triplicado en un espectrofotómetro de Ultravioleta-visible (UV-Vis) Shimadzu UV-1800.

Caracterización de nanopartículas de oro mediante la técnica de dispersión de luz dinámica y potencial zeta

Mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS, siglas por su nombre en inglés), se determinó el diámetro hidrodinámico de las AuNPs sintetizadas, antes y después de su funcionalización; para ello se colocaron 800 µL de la solución en una celda de 1 cm², y todas las medidas se realizaron por sextuplicado. Mediante la técnica de potencial zeta se determinó la carga superficial de las AuNPs antes y después de su funcionalización, así como su conductividad. Estas caracterizaciones fueron realizadas utilizando el equipo Zetasizer Nano range.

Resultados y discusión

Síntesis de nanopartículas de oro

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, las AuNPs fueron enfriadas a temperatura ambiente, colocadas en un recipiente y protegidas de la luz para su almacenaje a 4 °C. La figura 1 muestra el color al finalizar la reacción.

Figura 1. Color característico de las AuNPs de un diámetro aproximado de 20 nm.

Caracterización de nanopartículas de oro mediante la técnica de espectrofotometría de UV-Vis

Se determinó el valor máximo de absorbancia de las AuNPs sintetizadas previamente, realizando un barrido de 300-800 nm de longitud de onda, con incrementos de 1 nm (Figura 2).

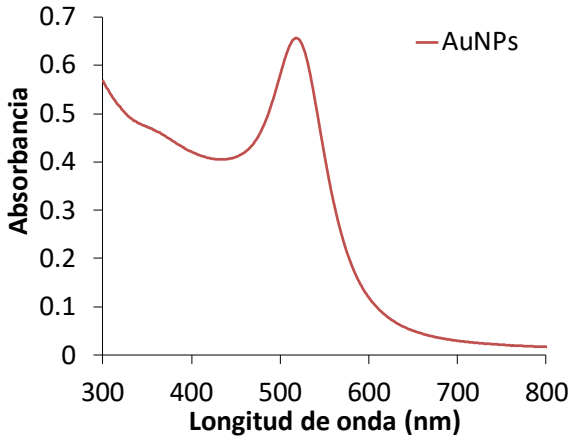


Figura 2. Espectro de absorción para las AuNPs sin modificar.

En la figura 2 se puede observar una absorbancia máxima de 0.657 a una longitud de onda de 518.33 nm lo cual es indicativo de que las AuNPs tienen un diámetro aproximado a 20 nm (de la Escosura-Muñiz et al., 2011).

Caracterización de nanopartículas de oro mediante la técnica de dispersión de luz dinámica

Utilizando la técnica de DLS se determinó que el diámetro hidrodinámico de las AuNPs, el cual es de 26.53 ± 1.418 nm.

Caracterización de nanopartículas de oro mediante la técnica de potencial zeta

Utilizando la técnica de potencial zeta se determinó la carga superficial de las AuNPs, la cual resultó ser negativa con un valor de -35 ± 2.04 mV, igualmente se determinó su conductividad, siendo de 0.248 ± 0.0012 mS/cm. Todas las mediciones fueron realizadas por sextuplicado.

Caracterización de nanopartículas de oro funcionalizadas mediante la técnica de espectrofotometría de UV-Vis

La comprobación de la inmovilización del anticuerpo en la superficie de las AuNPs, se llevó a cabo mediante la caracterización por UV-Vis. Para ésto, se determinó la absorbancia de las AuNPs funcionalizadas realizando un

barrido de 300-800 nm de longitud de onda, con incrementos de 1 nm (Figura 3).

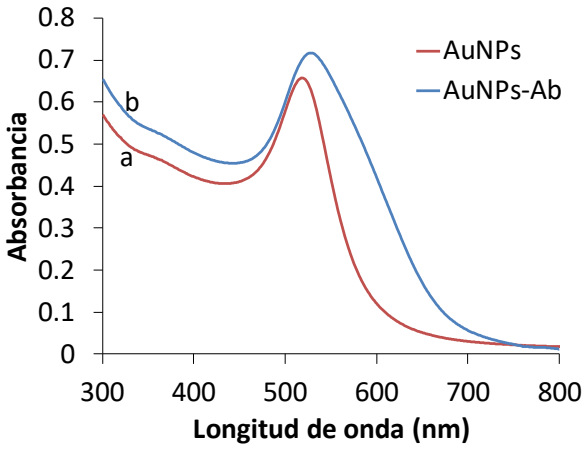


Figura 3. Espectro de absorción obtenido para: (a) AuNPs sin modificar, (b) AuNPs funcionalizadas.

En la figura 3 se observa que las AuNPs funcionalizadas presentan una absorbancia de 0.716 a una longitud de onda de 528 nm (Figura 3b), este desplazamiento de 10 nm es indicativo de que el anticuerpo ha sido inmovilizado en la superficie de las AuNPs.

Caracterización de nanopartículas de oro funcionalizadas mediante el potencial zeta

Posteriormente también se comprobó la funcionalización de las AuNPs mediante la determinación de la carga superficial, siendo de -28.7 ± 0.479 mV y con una conductividad de 0.0105 ± 0.00018 mS/cm (Figura 4).

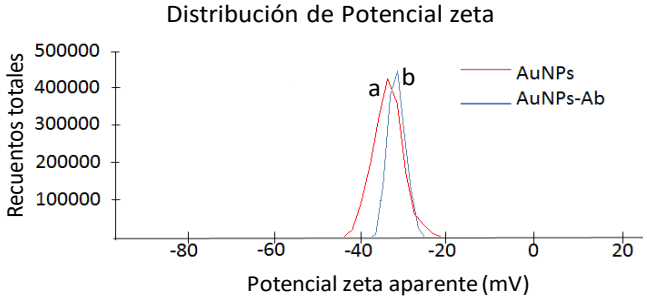


Figura 4. Potencial zeta obtenido para: (a) AuNPs sin modificar, (b) AuNPs funcionalizadas.

En la figura 4 se observa una disminución en la carga superficial de las AuNPs funcionalizadas; ésto es debido a la presencia del anticuerpo en su superficie (Figura 4 b) en comparación con las AuNPs no modificadas (Figura 4 a).

En la tabla 1 se muestran los resultados obtenidos en las caracterizaciones realizadas a las AuNPs antes y después de su funcionalización.

Tabla 1. Resultados obtenidos en las caracterizaciones para las AuNPs antes y después de su funcionalización.

	AuNPs	AuNPs-Ab	Δ
Longitud de onda	518.33 ± 0.57 nm	528 ± 0 nm	9.67 ± 0.57 nm
Carga superficial	- 35 ± 2.040 mV	- 28.7 ± 0.479 mV	-6.3 ± 1.561 mV
Conductividad	0.248 ± 0.012 mS/cm	0.010 ± 0.0001 mS/cm	0.237 ±0.011 mS/cm

Como se puede comparar en la tabla 1, hay un desplazamiento en la longitud de onda de las AuNPs funcionalizadas en comparación con las no funcionalizadas, ya que la señal se desplazó 9.67 ± 0.57 nm, su carga superficial disminuyó en -6.3 ± 1.561 mV y de igual manera su conductividad 0.2375 ± 0.0118 mS/cm.

Estos resultados confirman la adsorción del Ab en la superficie de las nanopartículas, todos los experimentos fueron realizados por triplicado lo que confirma la reproducibilidad de esta técnica, lo que da pie a que estas AuNPs funcionalizadas puedan ser utilizadas en sistemas de biosensores.

Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron procedimientos sencillos y rápidos para la síntesis de AuNPs así como para su funcionalización con anticuerpos. La metodología aquí propuesta puede ser aplicada para el uso de nanomateriales biofuncionalizados y utilizados en sistemas de detección utilizando biosensores, ya que en este caso en particular, las AuNPs funcionan como marcadores electroquímicos. El reciente aumento en el uso de biosensores basados en nanomateriales se ha debido a su gran selectividad, sensibilidad, fácil manejo y su bajo costo.

La metodología que aquí se plantea puede ser utilizada para la modificación superficial de nanopartículas metálicas por adsorción inespecífica, lo que permite que puedan ser aplicados en diversos sistemas de detección de cualquier tipo de bacterias, ya que solamente hay que

emplear el anticuerpo necesario para la bacteria de interés.

Agradecimientos

Se agradece al PRODEP, el apoyo proporcionado para la realización de este trabajo a través del proyecto Folio UAM-PTC-533, DSA/103.5/15/7467. Referencias

Al-Qadi S., Remuñán-lópez C. (2009). Nanopartículas metálicas: oro. Monografías de La Real Academia Nacional de Farmacia, 28: 8–17.

Arruebo M., Valladares M., González-Fernández Á. (2009). Antibody-Conjugated Nanoparticles for Biomedical Applications. *Journal of Nanomaterials*, 2009: 1–24.

Baudrit J. R. V., Arrieta R. M. (2013). Nanomedicina y sensores: alcance de la nanotecnología para el monitoreo y control de la glucosa en pacientes con diabetes. *Boletín de Ciencia y Tecnología*, 1–14.

de la Escosura-Muñiz A., Parolo C., Maran F., Mekoçi A. (2011). Size-dependent direct electrochemical detection of gold nanoparticles: application in magnetoimmunoassays. *Nanoscale*, 3: 3350–3356.

Espinoza-Castañeda M., de la Escosura-Muñiz A., González-Ortiz G., Martín-Orúe S. M., Pérez J. F., Merkoçi A. (2013). Casein modified gold nanoparticles for future theranostic applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 40: 271–276.

González G., M. B., Costa G., A. (2010). Los biosensores electroquímicos : herramientas de la analítica y del diagnóstico clínico. Real Academia Nacional de Farmacia, 197–222.

Jazayeri M. H., Amani H., Pourfatollah A. A., Pazoki-Toroudi H., Sedighimoghaddam B. (2016). Various methods of gold nanoparticles (GNPs) conjugation to antibodies. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 9: 17–22.

Mout R., Moyano D. F., Rana S., Rotello V. M. (2012). Surface functionalization of nanoparticles for nanomedicine. *Chemical Society Reviews*, 41: 2539–2544.

Poole C. P., Owens F. J. (2003). Introducción a la Nanotecnología. España: Reverté S.A.

Rodríguez B. E. S. (2009). Biosensores en la industria (Primera ed). Estados Unidos de América.

Sadana A. (2003). Biosensors: Kinetics of Binding and Dissociation Using Fractals (First Edit). Elsevier B.V.

Weingart J., Vabbilisetty P., Sun X.-L. (2013). Membrane mimetic surface functionalization of nanoparticles: Methods and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 197–198, 68–84.

Zanella, R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas : controlando forma y tamaño. Mundo Nano. *Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 5: 69–81.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Microbiología

Universidad Autónoma Metropolitana
QV44

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Electrotransformación del gen *gfp* en *E. coli* W3110

Alva Avilés Alma Yolanda, Pastelín Palacios Rodolfo , Escalante Lozada José Adelfo , Aviña Palacios Zaira, Giles Gómez Martha

Departamento de Biología, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: margiles@unam.mx

Recibido:

2/mayo/2016

Aceptado:

15/agosto/2016

Palabras clave

Electrotransformación, *E. coli, gfp* ap^R

Keywords

Electrotransformation, *E. coli, gfp* ap^R

RESUMEN

La electrotransformación bacteriana es una metodología básica para la obtención de microorganismos recombinantes. En este trabajo se determinaron las condiciones óptimas para electrotransformar cepas de *E. coli (*W3110 y TOP10) con dos plásmidos con el gen *gfp* y con resistencia a carbenicilina o kanamicina. El mejor rendimiento se obtuvo con la cepa *E. coli* TOP10 y las mejores condiciones al obtener una $DO_{600\ nm}$, de 0.9 para ambos plásmidos ($92x10^5$ y $41x10^6$ UFC/mL•µg plásmido, respectivamente) incubando a 37 °C/300 rpm/2.5-3 h y electroporar a 1.8 kV/5 mseg. Se desarrollaron colonias verde fluorescentes en agar LB en presencia del antibiótico y bacilos cortos verde fluorescentes por microscopía de fluorescencia. Así mismo, mantuvieron la identidad original a comparar la secuencia del gen ribosomal 16S en la base de datos del GenBank y su fenotipo en pruebas IMViC y con sistemas miniaturizados comerciales (API20E y Vitek). Con los resultados obtenidos se concluyó que la electrotransformación de las cepas fue posible y se logró que éstas presentaran fenotipos adicionales sin perder su identidad a nivel de género y especie.

ABSTRACT

Electroporation is a basic methodology for obtaining recombinant strains. In this work were determinated the optimal conditions for the electrotransformation of *E. coli* wildtype strains (W3110 and TOP10) with two different plasmids, which encodes for the *gfp* gene and carbenicillin or kanamycin resistance. Best transformation efficiency were achieved for *E. coli* TOP10 strain, best conditions were stablished at OD_{600nm} of 0.9 for both plasmids ($92x10^5$ and $41x10^6$ CFU/mL•µg plasmid, respectively) at 37 °C/300 rpm/2.5-3 h and 1.8 kV/5 mseg. Fluorescent green colonies growth in media with antibiotic, and fluorescent green bacilli were observed by fluorescence microscopy. Nevertheless, the strains maintain its genotypic and phenotypic characteristics based on 16S ribosomal gen sequences compared on GenBank database and on IMViC tests and commercial miniaturized identification systems (API20E and Vitek). It was concluded that the electrotransformation process in this strains was achieved and each one of it could have additional phenotypes without loose its identity at species level.

Introducción

La transformación bacteriana se lleva a cabo cuando una cepa naturalmente competente acepta material genético extracelular y no es degradado en el citoplasma de la misma (Snyder et al., 2013). La transformación se efectúa de manera natural en muy pocas cepas bacterianas como *Streptococcus pneumoniae* y *Haemophilus influenzae*. Debido a esto y a que la eficiencia de transformación es relativamente baja, se han desarrollado diferentes metodologías para que cepas no competentes puedan ser transformadas con una mejor eficiencia (Vee Aune y Aachmann, 2009) y así, ser utilizadas en diferentes áreas como la industrial, médica, biotecnológica y de investigación. En la mayoría de los protocolos empleados para este propósito se siguen tres pasos fundamentales: preparación de células competentes, etapa de "choque" y recuperación de las células (Vee Aune y Aachmann, 2009).

Entre estas metodologías durante la quimiotransformación, las células de *E. coli* son tratadas con $CaCl_2$ o $MgCl_2$ (entre otros cationes divalentes), seguido de un choque térmico con lo cual se logra despolarizar las membranas para la introducción de material genético, sin embargo, las eficiencias de transformación son bajas (10^5-10^6 UFC/µg DNA) (Vee Aune y Aachmann, 2009). La electrotransformación es un método físico que consiste en dar pulsos eléctricos de alto voltaje a las células lo que genera un aumento en la conductividad y permeabilidad de la membrana celular. En el caso específico de la electrotransformación, se mezcla al DNA desnudo con células electrocompetentes, y se aplican pulsos eléctricos que generan poros no selectivos en la membrana de la célula para introducir el DNA (Eynard y Teissié, 2000; Snyder et al., 2013). El pulso eléctrico es generado por un electroporador (Puc et al., 2004).

En la transformación de cepas no competentes se utiliza generalmente DNA plasmídico debido a que al ser una doble cadena circular covalentemente cerrada presenta una menor susceptibilidad a ser degrada por las endonucleasas presentes en el citoplasma de las bacterias (Snyder et al., 2013). Actualmente existen plásmidos sintéticos y diferentes metodologías mediante las cuales se pueden introducir genes de selección así como genes que codifican para diferentes metabolitos de interés, además su replicación es independiente del DNA cromosomal y pueden existir más de una copia en una célula (Snyder et al., 2013). Debido a estas características, los plásmidos han sido utilizados desde hace varios años como vectores de clonación para la transformación de diferentes cepas bacterianas.

Los dos plásmidos utilizados en este proyecto codifican para la proteína verde fluorescente (GFP) la cual se encuentra de manera natural en las medusas (*Aequorea victoria*), sin embargo, debido a sus variadas aplicaciones el gen que la codifica fue clonado desde 1992 en *Escherichia coli* y *Caenorhabditis elegans* (Ferrer, 2008). El uso más común de la proteína GFP ha sido como marcador *in vivo* para el estudio de la localización y tráfico intracelular de las proteínas, ya sea en organismos procariontes o eucariontes ya que se ha demostrado que esta proteína no genera un efecto tóxico en las células (Micklos et al., 2003).

Este proyecto tiene como objetivo principal estudiar y determinar cuáles son las mejores condiciones para llevar a cabo la electrotransformación en las cepas *E. coli* TOP10 (cepa comercial) y *E. coli* W3110 (cepa silvestre) utilizando dos plásmidos que codifican para la síntesis de la GFP y para la resistencia a ampicilina o kanamicina (Flores-Ramírez et al., 2007), ya que las características (genéticas y tamaño) de cada plásmido empleado pudieran afectar al proceso. Se pretende así mismo comparar las características fenotípicas e identidad de las cepas parentales respecto a las cepas electrotransformadas, para evidenciar que el proceso de adquisición de material genético plásmidos no cambiaría la identidad de las mismas.

Metodología

Propagación de las cepas

El plásmido pBABE (*gfp*$^+$, *ap*^{R}) fue extraído de *Salmonella typhimurium* PFV 430 (donadas por el Dr. Pastelín, UNAM), desarrollada 37 °C/24 h en medio luria (LB) con ampicilina (100 µg/mL). El plásmido pSUPERGLO (*gfp*$^+$, *Km*^{R}) se extrajo de *E. coli* DH5α (Dr. Escalante, UNAM), desarrollada en medio LB con kanamicina (30 µg/mL); para las cepas silvestres *E. coli* TOP 10 y *E. coli* W3110 (Dr. Escalante, UNAM), se empleó el medio LB sin antibiótico.

Confirmación de la identidad genotípica de las cepas

Se extrajo el DNA cromosomal (kit UltraClean™ Microbial DNA Isolation MOBIO®) a partir de un cultivo de 24 horas de cada cepa. Se realizó una electroforesis en gel de agarosa 1% P/V (4 µL EtBr 0.04%; buffer Tris-Borato-EDTA (TRIS 89 mM; pH=8; ácido bórico 0 .89 mM; EDTA 2 mM; 100 V), usando O'GeneRuler 1 kbp DNA ladder™ (Thermo Scientific®), y transiluminador 2000 (BioRad®), para visualizar las bandas.

Se realizó una PCR (Termociclador MyCicler™ BioRad®), para la amplificación del gen *rrs* empleando las condiciones y reactivos descritos en la tabla 1. Los

productos de PCR se purificaron (kit PureLink™ PCR Purification; Invitrogen®) y se confirmó la presencia del amplicón mediante una electroforesis en gel de agarosa (1%) los cuales se secuenciaron (Unidad de Síntesis y Secuenciación de ADN, Instituto de Biotecnología, UNAM). Se identificaron las cepas con la base de datos del GenBank utilizando la aplicación BLAST-n® (National Center for Biotechnology Information, http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi).

Tabla 1. Mezcla de reacción utilizada para la amplificación del gen que codifica para el rRNA 16S y condiciones de amplificación para el gen *rrs* (Campos, 2010).

Reactivo	Volumen (µL) para 1 reacción
KCl (10X)	5
$MgCl_2$ (25mM)	5
dNTP´s (dATP, dTTP, dGTP, dCTP, 0.2 mM de cada uno)	1
Primer forward fD1 (1.0 µM)	0.6
Primer reverse rD1 (1.0 µM)	0.6
Agua mili Q	36.55
Taq polimerasa de Thermo Scientific® (5U/µL)	0.25
Templado	1

Etapa	Número de ciclos		Condiciones
Desnaturalización inicial	1		95°C/5 min
Amplificación	30	Desnaturalización	95°C/1 min
		Alineamiento	49°C/1 min
		Amplificación	72°C/1.5 min
Extensión final	1		72°C/ 5 min

Extracción y purificación de DNA plasmídico

A partir de una suspensión en caldo LB de las cepas incubadas a 37 °C/24 h se siguió la metodología miniprep por lisis alcalina (Ausubel, et al., 1999). Se centrifugaron 1.8 mL a 10,000 rpm/2 min, el pellet se resuspendió en 150 µL de la solución I fría (Tris-HCl 0.05 M, EDTA 0.05 M, sacarosa al 8% y pH= 8), se agregaron 5 µL de RNasa y 350 µL de la solución II (SDS al 1% y NaOH 0.02 M), se mezcló por inversión e incubó en hielo 10 min. Se agregaron 250 µL de la solución III fría (acetato de sodio 3 M pH= 5.2), se homogeneizó por inversión e incubó en hielo 30 min, seguida de centrifugación 10,000 rpm/15 min. Al sobrenadante se le agregó 1 mL de isopropanol y centrifugó en las mismas condiciones. El pellet se disolvió en 1 mL de etanol al 70% y centrifugó 10,000 rpm/10 min. El pellet se secó a 37 °C/5 min, y se resuspendió en 50 µL de buffer TE (Tris-HCl 10 mM, EDTA 1 mM y pH= 8). La purificación del plásmido se realizó con la misma metodología empleada para los productos de PCR.

Curvas de crecimiento de *E. coli* W3110 y *E. coli* TOP10 silvestres

A partir de 250 µL de un precultivo de cada cepa silvestre en caldo YENB (extracto de levadura 0.75% con caldo nutritivo al 0.8%), incubado a 300 rpm/37 °C/18 h fue inoculado en 50 mL del mismo medio e incubado bajo las mismas condiciones. Se determinó la densidad óptica a 600 nm ($D.O._{600}$) cada 30 minutos hasta llegar al inicio de la fase estacionaria de las dos cepas.

Preparación de células electrocompetentes

A partir de 50 mL de cultivo de las cepas silvestres desarrolladas en caldo YENB (D.O. de 0.6 o 0.9), se centrifugó 4,000 rpm/5 min y se realizaron dos lavados del pellet de células con 20 y 10 mL de agua destilada pH= 7 y centrifugando bajo las mismas condiciones. Al pellet formado se le agregó 1 mL de glicerol al 10%, se centrifugaron 10,000 rpm/1 min. El pellet de los tubos se resuspendió en un solo microtubo de centrífuga con 150 µL de glicerol al 10%, se homogeneizó y se prepararon alícuotas de 40 µL de células en microtubos, los cuales se almacenaron a -70 °C (Rakesh et al., 1996).

Electrotransformación

Se agregó 1 µL de plásmido a las células electrocompetentes (descongeladas en hielo) y se electroporaron con el equipo MicroPulser™ (BioRad®) en celdas de 0.2 mm con electrodos de aluminio y un voltaje de 1.8 kV. Las células fueron resuspendidas en 1 mL de medio Súper Óptimo con represión por Catabolito (SOC) e incubaron a 37 °C/300 rpm/1 h. Se plaquearon 30 µL de las células por extensión superficial en agar LB con carbenicilina (100 µg/mL) para el plásmido pBABE, o en agar LB con kanamicina (30 µg/mL) para el plásmido pSUPERGLO. Los medios inoculados se incubaron a 37 °C/24 h. Se contabilizaron las colonias con un brillo verde fluorescente. Cada ensayo de electrotransformación para cada plásmido y cepa se realizó por duplicado. Se usó como control negativo las cepas silvestres inoculadas en los medios con antibiótico.

Comparación del fenotipo de las cepas silvestres y transformantes

Características microscópicas y pruebas bioquímicas convencionales

A partir de un cultivo incubado a 37 °C/24 h en agar LB, se realizó un frotis fijo y se observó en microscopio de fluorescencia. Así mismo, se realizó una tinción de Gram para cada cepa; se sembró una colonia aislada en medio SIM, agar citrato de Simmons, agar Kligler, caldo RM-VP y agar MacConkey, todos los medios se incubaron a 37 °C/24 h. Para la interpretación de las pruebas, se agregó 3 gotas del reactivo de James al medio SIM mientras que el caldo RM-VP se dividió en 2, a una mitad se le agregó 3 gotas de rojo de metilo y a la otra mitad 5 gotas de α – naftol al 5% seguido de 3 gotas de KOH al 40% interpretando esta última prueba 10 minutos después.

Pruebas bioquímicas miniaturizadas: API® 20E (BioMérieux®)

A partir del cultivo utilizado para inocular las pruebas bioquímicas convencionales se realizó una suspensión al 0.5 en la escala de McFarland en 5 mL de NaCl 0.9%, se homogeneizó y se colocó en los pozos de la tira API® 20E (BioMérieux®) de acuerdo a las instrucciones del fabricante, las tiras se incubaron a 37 °C/24 h y los resultados se interpretaron de acuerdo a lo descrito por el proveedor.

Pruebas bioquímicas automatizadas: Sistema VITEK® 2 (BioMérieux®)

Utilizando el mismo cultivo que para las pruebas antes mencionadas, se realizó una suspensión del 0.5-0.63 en la escala de McFarland en 3 mL de solución salina de 0.5 % la cual se colocó en la tarjeta de Gram-Negativos proporcionado por el proveedor la cual fue registrada e introducida al equipo.

Resultados y discusión

Confirmación de la identidad genotípica de las cepas.

Se obtuvo DNA cromosomal no degradado con un peso mayor a 10 kbp (Figura 1A), esto corresponde con lo descrito por Madigan et al. (2012) para el DNA cromosomal de *E. coli* de 4 Mbp. La amplificación y purificación adecuada del gen que codifica para el rRNA 16S fue adecuada (Figura 1B), con un peso aproximado de 1.5 kbp lo cual concuerda con Weisburg et al. (1991).

Al comparar las secuencias obtenidas de las cepas, con la base de datos del GenBank utilizando el programa BLAST-n® (http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi, accesado 5/11/2015), se observó ser similares a las secuencias de cepas con el mismo género y especie en todos los casos (Tabla 2).

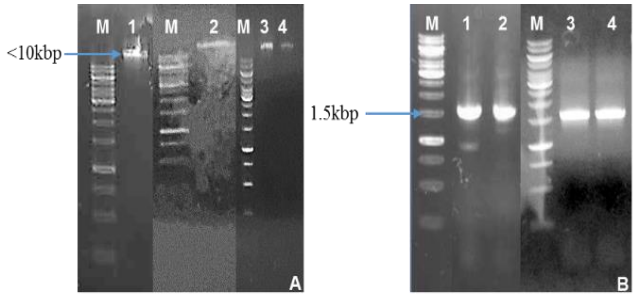


Figura 1. Electroforesis en gel de agarosa 1 %, 100 V y 4 µL de EtBr 0.04 % **A.** DNA cromosomal de la cepas: 1.- *S.* Typhimurium PFV 430; 2.- *E. coli* TOP10; 3.- *E. coli* W3110; 4.- *E. coli* DH5α Km^R gfp^+. **B.** Amplicones purificados del gen rDNA 16S de las cepas: 1.- *S.* Typhimurium PFV 430; 2.- *E. coli* TOP10; 3.- *E. coli* W3110; 4.- *E. coli* DH5α Km^R gfp^+. M=O'Gen Ruler® 1kbp de Thermo Scientific™..

Tabla 2. Identidad de las cepas de acuerdo a la comparación de las secuencias obtenidas con la base de datos GenBank.

Cepa	Identidad de acuerdo al GenBank	% de cobertura	Valor de Expectancia	Identidad (%)
***Salmonella* Typhimurium PFV 430**	*Salmonella enterica subsp. enterica* serovar Typhimurium ATCC13311 (Genbank: NR_119108.1)	99	0.0	98
***Escherichia coli* DH5α Km^R, gfp^+**	*Escherichia coli* NBRC 102203 (Genbank: NR_114042.1)	100	0.0	99
***Escherichia coli* TOP10**	*Escherichia coli* TBX-11 (Genbank: KR265355.1)	99	0.0	99
***Escherichia coli* W3110**	*Escherichia coli* NBRC 102203 (Genbank: NR_114042.1)	97	0.0	97

Extracción y purificación de DNA plasmídico

En la electroforesis del plásmido pBABE extraído y purificado de *S. typhimurium* PFV 430 presentó un peso molecular aproximado de 5 kbp (Figura 2A), lo cual concuerda con lo reportado en la literatura (https://www.addgene.org/10668/, |||accesado 11/02/16). Se observaron dos bandas nítidas, la banda superior observada puede ser DNA circular cortado y/o diferentes topoisómeros del DNA plasmídico que adoptó diferentes conformaciones tridimensionales las cuales no permiten su paso a través de los poros de agarosa a pesar de la corriente eléctrica aplicada (Micklos *et al.,* 2003). En la figura 2B se observó que el plásmido pSUPERGLO presentó dos bandas nítidas; la banda de 6 kbp corresponde a DNA circular cortado o a diferentes topoisómeros del mismo (Micklos et al., 2003) mientras que la banda de 3 kbp corresponde al peso molecular del plásmido nativo (Flores-Ramírez et al., 2007).

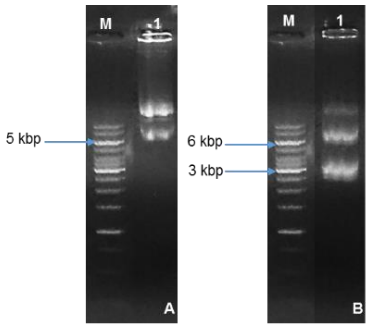


Figura 2. Electroforesis en gel de agarosa al 1%, 100 V y 4 µL de EtBr 0.04%. **A.** Plásmido pBABE purificado; **B.** Plásmido pSUPERGLO purificado, construcción sintética (Flores-Ramírez, 2007). M=Marcador de peso molecular O'Gen Ruler® 1kbp de Thermo Scientific™.

La relación 260/280 (indicativo de pureza del DNA respecto a proteínas), fue aceptable para ambos plásmidos, pero con contaminación de productos

derivados de fenol y/o carbohidratos para el plásmido pBABE al tener una relación 260/230 menor a 1.8 (Tabla 3). La concentración de DNA plasmídico obtenida por lisis alcalina se consideró aceptable para el proceso de electrotransformación.

Tabla 3. Concentración, relación 260/280 y 260/230 de los plásmidos pBABE y plásmido pSUPERGLO de construcción sintética (Flores et al., 2007) (NANODROP™ 2000c Spectrophotometer Thermo Scientific®).

Plásmido	pBABE	pSUPERGLO
Concentración (ng/µL)	1466.7	852.1
Relación 260/280	1.88	1.89
Relación 260/230	1.67	1.88

Curvas de crecimiento de *E. coli* W3110 y *E. coli* TOP10 silvestres

Las mejores concentraciones para el proceso de electroporación se logran cuando los cultivos de *E. coli* se han desarrollado hasta una D.O. a 600 nm entre 0.6 a 0.9 los cuales corresponden a 10^7 a 10^{10} células/mL (Eynard y Teissié, 2000; Vee Aune y Aachmann, 2009), por lo cual fue necesario observar el crecimiento de las cepas. Las cepas *E. coli* TOP10 y *E. coli* W3110 (Figura 3) presentaron una fase de acostumbramiento relativamente corta, al ser incubados a 37 °C/300 rpm. La velocidad de crecimiento es mayor en la cepa *E. coli* W3110 que en *E. coli* TOP10 (µ= 1.0333 ± 0.0210 h^{-1} y µ=0.7293 ± 0.0180 h^{-1}, respectivamente). Para que la cepa *E. coli* TOP10 llegue a la D.O. fue necesario un tiempo de incubación de 2.5 h, en cambio fue de 2 h para *E. coli* W3110. Sezonov (2015), mencionó que para que una cepa de *E. coli* K-12 llegue a una $D.O._{600}$ de 0.6 es necesario un tiempo de incubación aproximado de 2 h.

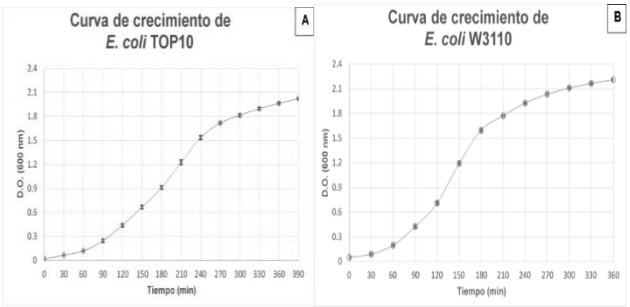


Figura 3. A. Curvas de crecimiento promedio *E. coli* TOP 10. **B.** Curva de crecimiento promedio de *E. coli* W3110. Incubadas en medio YENB 37 °C/300 rpm. Resultado promedio de 3 determinaciones (σ máxima=0.03).

Electrotransformación

La cepa *E. coli* TOP10 presentó una mayor eficiencia de transformación en todas las condiciones utilizadas, en comparación con la cepa *E. coli* W3110. En ambos plásmidos, para una DO_{600nm} de 0.9 se presentaron las mejores eficiencias de transformación $92X10^5$ y $41X10^6$ ufc/mL•µg plásmido para los plásmidos pBABE y pSUPERGLO respectivamente (Tabla 4). *E. coli* TOP10 es una cepa comercial diseñada especialmente para obtener eficiencias de transformación mayores (Thermo Fisher Scientific Inc, 2015). La cepa *E. coli* W3110 presentó menores eficiencias debido a que es una cepa silvestre (Micklos et al., 2003) para que pueda aceptar DNA del ambiente extracelular. Para lograr buenos resultados en un proceso de transformación artificial el cultivo debe estar idealmente en una fase temprana donde aún no están completamente formadas la pared celular y/o las membranas de *E. coli* (Vee Aune y Aachmann, 2009), la DO_{600m}= 0.9 se encontraba dentro de esta etapa para ambas cepas de acuerdo a lo mostrado en la figura 3.

El plásmido pSUPERGLO presentó las mejores eficiencias de transformación en ambas cepas (Tabla 4), al ser un plásmido de menor peso molecular tuvo una mayor facilidad de entrar por los poros no selectivos formados durante la electroporación (Kotnik et al., 2015). Las colonias transformantes obtenidas con este plásmido presentaban una mayor fluorescencia al ser observadas con luz UV, la proteína sgGFP, contenida en este plásmido es más soluble y plegable a 37 °C que la proteína silvestre lo que genera picos de excitación y emisión a 474 nm y 509 nm respectivamente (Flores et al., 2007). Sin embargo las colonias recombinantes fueron más pequeñas (Figura 4B) al ser plaqueadas en el medio con kanamicina. Este antibiótico se une de manera irreversible a la subunidad 30S del ribosoma evitando así que se una el mRNA y por tanto, la correcta síntesis de proteínas lo que podría estar afectando el tamaño de las colonias formadas (Micklos et al., 2003).

Tabla 4. Eficiencias de transformación obtenidas variando la densidad óptica del cultivo y el plásmido utilizado con un pulso eléctrico de 1.8 kV.

Plásmido	Antibiótico utilizado	[Células recombinantes] (UFC/mL)		Eficiencia de transformación (UFC/mL/µg DNA)		Porcentaje de células recuperadas (%)	
		E. coli TOP10	*E. coli* W3110	*E. coli* TOP10	*E. coli* W3110	*E. coli* TOP10	*E. coli* W3110
$D.O._{600nm}$=0.6							
pBABE	Carbenicilina	$14x10^4$	$80x10^1$	$30x10^5$	$17x10^3$	0.265654	0.001505
pSUPERGLO	Kanamicina	$53x10^5$	$42x10^5$	$53x10^5$	$42x10^5$	0.503756	0.399856
$D.O._{600nm}$=0.9							
pBABE	Carbenicilina	$44x10^4$	$13x10^2$	$92x10^5$	$28x10^3$	0.600832	0.001778
pSUPERGLO	Kanamicina	$52x10^6$	$37x10^6$	$41x10^6$	$29x10^6$	2.650690	1.725438

El porcentaje de las células transformantes recuperadas es menor al 3% (Tabla 4), desde que inicia el procedimiento de la preparación de células electrocompetentes, la cantidad de células disminuyó, al ser sometidas a un pulso eléctrico, no todas las células son capaces de resistirlo y de recuperarse después de que el plásmido se ha introducido en el citoplasma. Los resultados concuerdan con lo reportado por Madigan et al. (2012), quien menciona que el porcentaje promedio de células recuperadas es de un 0.1 al 1%.

Al observar el desarrollo de las cepas recombinantes con ambos plásmidos en los medios selectivos se presentaron colonias verde fluorescentes en luz visible y esta fluorescencia se incrementó al ser observadas bajo luz UV (Figura 4). Así mismo, se desarrollaron algunas colonias satelitales alrededor de la colonia transformante. La carbenicilina es un antibiótico semisintético dentro del grupo de las carboxipenicilinas que se degrada por las β-lactamasas sintetizadas a partir del plásmido pBABE aunque en menor medida que la ampicilina. Estas colonias no contienen al plásmido pero son capaces de crecer en este medio selectivo gracias a la degradación de la carbenicilina por las β-lactamasas extracelulares codificadas en el plásmido pBABE, estas colonias solo fueron capaces de crecer alrededor de una colonia transformante, no presentaron un color un verde fluorescente, además, su tamaño era considerablemente menor (Dumancas et al., 2014; Madigan et al., 2012).

Se corroboró la presencia de los plásmidos en las cepas tranformadas al realizar a partir de éstas una extracción por lisis alcalina. Los plásmidos extraídos de las cepas transformantes *E. coli* TOP10 km^R gfp^+, *E. coli* TOP10 ap^R gfp^+, *E. coli* W3110 km^R gfp^+ y *E. coli* W3110 ap^R gfp^+, presentaron el mismo peso molecular que los plásmidos extraídos a partir de las cepas de origen (*E. coli* DH5α km^R gfp^+ y *S. typhimurium* PFV 430), así mismo, se observaron las bandas de los fragmentos de DNA cromosomal, DNA circular cerrado y/o los diferentes topoisómeros de cada plásmido (Figura 5).

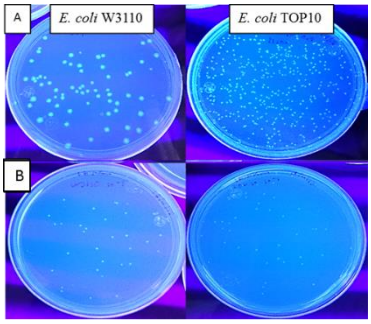


Figura 4. Colonias obtenidas de las cepas transformantes observadas con luz UV utilizando las condiciones: **A.** Plásmido pBABE y agar LB+carbenicilina [100 µg/mL]; **B.** Plásmido pSUPERGLO contrucción artificial (Flores et al., 2007) y agar LB+kanamicina [30 µg/mL].

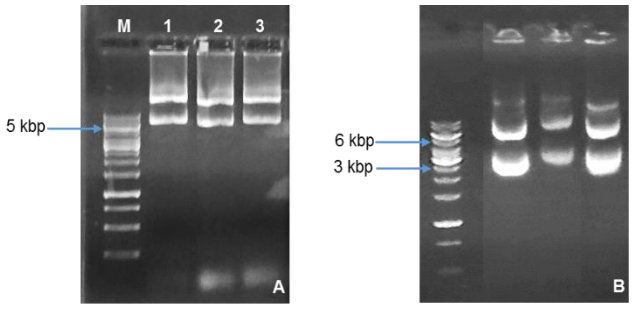


Figura 5. Electroforesis en gel de agarosa al 1%, 100 V y 4 µL de EtBr 0.04%. **A.** Plásmido extraído de las cepas resistentes a ampicilina: 1: *S. typhimurium* PFV 430; 2: *E. coli* TOP10 Ap^R gfp^+; 3: *E. coli* W3110 Km^R gfp^+. **B.** Plásmido extraído de las cepas resistentes a kanamicina: 1: *E. coli* Km^R gfp^+, 2: *E. coli* TOP10 Km^R gfp^+; 3: *E. coli* W3110 Km^R gfp^+. M=Marcador de peso molecular O´Gen Ruler® 1kbp de Thermo Scientific™.

Comparación del fenotipo de las cepas silvestres y transformantes

Características microscópicas y pruebas bioquímicas convencionales

Se observó tanto las cepas silvestres y transformantes son microorganismos Gram-negativos que presentan una morfología bacilar. La proteína verde fluorescente no es secretada por la célula (Ferrer, 2008), al quedarse en el citoplasma, fue posible observarlas en el microscopio de fluorescencia (Figura 6).

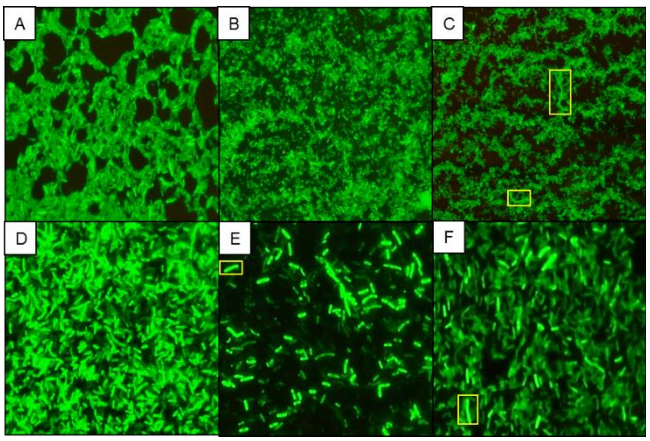


Figura 6. Frotis fijo observado en el microscopio de fluorescencia con el objetivo de 100X de las cepas: **A:** *S. typhimuirum* PFV 430; **B:** *E. coli* W3110 ap^R gfp^+; **C:** *E. coli* TOP10 ap^R gfp^+; **D:** *E. coli* DH5α km^R gfp^+; **E*:** *E. coli* W3110 km^R *cx.*

Los resultados de las pruebas bioquímicas convencionales no presentaron diferencias entre las

cepas silvestres y transformantes, además, estos resultados concuerdan con lo reportado por MacFaddin (2003) excepto en el caso de la prueba de indol para la cepa silvestre y transformante de *E. coli* W3110 cuyo resultado fue negativo lo cual indicó que pertenece al biotipo II, y la fermentación y/u oxidación de la lactosa en las cepas silvestre y transformante de *E. coli* TOP10 lo cual concuerda con lo reportado por el proveedor de esta cepa (Thermo Fisher Scientific Inc, 2015) ya que presenta una deleción parcial del gen lacZ lo cual interrumpe la subunidad α de la enzima β-galactosidasa evitando así su funcionamiento.

Pruebas bioquímicas miniaturizadas: API® 20E (BioMérieux®)

La identidad de las cepas de acuerdo a la batería de pruebas bioquímicas miniaturizadas realizadas a las cepas silvestres y transformantes con las tiras API® 20E se muestran en tabla 5, las cepas silvestres como transformantes pertenecen al género y especie *E. coli*, sin embargo, debido a que las cepas no cumplen totalmente con el perfil típico de esta cepa, se observó que los porcentajes de identificación no superaron el 90%.

Para complementar la identificación de las cepas a partir de las cuales se obtuvieron los plásmidos (*S. typhimurium* PFV 430 y *E. coli* DH5α km^R gfp^+) se sometieron a la identificación mediante la utilización de este sistema así como el sistema automatizado VITEK® 2. Los resultados obtenidos de las tiras API® 20E se muestran en la tabla 5. De acuerdo con la combinación de números obtenidos, la cepa *S. typhimurium* PFV 430 se identificó como un microorganismo perteneciente al género *Salmonella*. La identidad de *E. coli* DH5α km^R gfp^+ presentó una baja discriminación debido a que es probable que el plásmido que contiene la cepa este afectando el metabolismo del microorganismo de tal manera que no cumple con el perfil típico de una cepa de *E. coli* (Silva et al., 2009) por lo que fue identificada como *Shigella spp.*

Tabla 5. Identidad de las cepas utilizadas (silvestres y transformantes) de acuerdo con el sistema API® 20E.

Cepa	Identidad	Probabilidad (%)	Nivel de confianza
E. coli W3110 silvestre	*Escherichia coli*	94	Identificación muy buena
E. coli W3110 amp^R, gfp^+	*Escherichia coli*	95	Identificación muy buena
E. coli W3110 km^R, gfp^+	*Escherichia coli*	94	Identificación muy buena
E. coli TOP10 silvestre	*Escherichia coli*	96	Identificación excelente
E. coli TOP10 amp^R, gfp^+	*Escherichia coli*	95	Identificación muy buena
E. coli TOP10 km^R, gfp^+	*Burkholderia gladioli*	93	Identificación muy buena
Salmonella Typhimurium PFV 430	*Salmonella* Typhimurium	97	Identificación excelente (Confirmar con pruebas serológicas)
E. coli DH5α km^R, gfp^+	*Shigella* spp	92	Identificación buena

Pruebas bioquímicas automatizadas: Sistema VITEK® 2 (BioMérieux®)

Se observó que los resultados obtenidos mediante este sistema concuerdan con las pruebas bioquímicas convencionales y con las pruebas bioquímicas miniaturizadas del sistema API® 20E.

En la tabla 6 se muestra la identidad de cada cepa de acuerdo a este sistema en donde se determinó que la identidad de las cepas silvestres y transformantes de *E. coli* TOP10 y *E. coli* W3110 es la esperada ya que pertenecen al género y especie de *E. coli*, excepto *E. coli* TOP10 km^R gfp^+ la cual no cumplió con el perfil típico debido al efecto que tuvo el plásmido sobre su metabolismo por lo que fue identificada como *Burkholderia gladioli*. Se han observado cambios en el metabolismo de las cepas que contienen algún plásmido exógeno en comparación con la mismas cepas no lo contienen (Silva et al., 2009; Wang et al., 2006). Cabe mencionar que al igual que con la cepa *E. coli* TOP10 km^R gfp^+, es probable que las cepas necesitaran un mayor tiempo de tiempo incubación ya que, la mayoría de los resultados en los que hubo diferencia, las cepas silvestres presentan un resultado positivo mientras que las cepas transformantes presentan un resultado negativo para la misma prueba.

Tabla 6. Identidad de las cepas utilizadas (silvestres y transformantes) de acuerdo con el sistema VITEK® 2.

Cepa	Identidad	Probabilidad (%)	Nivel de confianza
E. coli W3110 silvestre	*Escherichia coli*	94	Identificación muy buena
E. coli W3110 amp^R, gfp^+	*Escherichia coli*	95	Identificación muy buena
E. coli W3110 km^R, gfp^+	*Escherichia coli*	94	Identificación muy buena
E. coli TOP10 silvestre	*Escherichia coli*	96	Identificación excelente
E. coli TOP10 amp^R, gfp^+	*Escherichia coli*	95	Identificación muy buena
E. coli TOP10 km^R, gfp^+	*Burkholderia gladioli*	93	Identificación muy buena
Salmonella Typhimurium PFV 430	*Salmonella* Typhimurium	97	Identificación excelente (Confirmar con pruebas serológicas)
E. coli DH5α km^R, gfp^+	*Shigella* spp	92	Identificación buena

Conclusiones

Se obtuvieron cuatro cepas transformantes de las cuales, se obtuvo una mayor eficiencia de transformación en *E. coli* TOP10 al utilizar el plásmido que codifica para la resistencia a kanamicina y la proteína sgGFP, bajo las condiciones probadas. Las colonias recombinantes presentaron desarrollo en medios con carbenicilina o kanamicina respectivamente.

La identidad de las cepas utilizadas (parentales y electrotransformadas), mediante la amplificación del gen que codifica para el rRNA 16S, así como el fenotipo

mediante pruebas bioquímicas convencionales, pruebas bioquímicas miniaturizadas fue similar. El proceso de electrotransformación con los plásmidos empleados no afecta la identidad de las cepas, se logró la adquisición de material genético y sus productos de expresión con lo cual se obtuvieron cepas con características fenotípicas adicionales sin afectar su identidad

Agradecimientos

Esta investigación se realizó con el financiamiento y otorgamiento de beca-tesis y beca de licenciatura del Programa de Apoyo a Proyectos para la Innovación y Mejoramiento de la Enseñanza (PAPIME) <PE207315>. <Transformación bacteriana de genes codificados en plásmidos>.

Gracias al Q.F.B. Alejandro Camacho, y a la Q.F.B. Antonieta Silva y al laboratorista Manuel Vázquez por su apoyo técnico.

Referencias

Addgene. (2012). pBABE GFP. Recuperado el 24 de noviembre del 2015 de https://www.addgene.org/10668/.

Aune T.E.V., Aachmann F.l. (2010). Methodologies to increase the transformation efficiencies and the range of bacteria that can be transformed. *Appl. Microb. Biotech*. 85: 1301-1313.

Ausubel F., Brent R., Kingston R., Moore D., Seidman J., Smith J., Struhl K. (1999). Short protocols in molecular biology. 4ª Ed. Wiley, pp. 1-22.

Campos I. (2010). Aislamiento e identificación de bacterias lácticas del pulque con capacidad probiótica. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México. México.

Dumancas G., Hikkaduwa R., Mojica E., Murdianti B., Pham P. (2014). Penicillins. *Encycl. Tox.*, 3: 768-772.

Eynard N., Teissié J. (2000). Electrotransformation of bacteria. Springer-Verlag. Berlín.

Ferrer J. (2008). Osamu S., Martin C., Roger Y. T., premios Nobel de Química 2008: "Por el descubrimiento y desarrollo de la proteína verde fluorescente, GFP". *Real Soc. Esp. Quím.*, 104: 276-279.

Flores R.G., Rivera M., Morales P. A., Osuna J., Soberón X., Gaytán P. (2007). The effect of amino acid deletions and substitution in the longest loop of GFP. *BMC Chem. Biol.* 7:1.

Kotnik T., Frey W., Sack, M. Haberl S., Peterka M., Miklavcic D. (2015). Electroporation-based applications in biotechnology: A review. *Trends biotech.* 33: 480-488.

Madigan M., Martinko K., Dunlap P., Clark D. (2009). Brock. Biología de los microorganismos. 12ª Ed. Pearson Educación, pp.327, 397-400.

MacFaddin J. (2003). Pruebas bioquímicas para la identificación de bacterias de importancia clínica. 3a. Edición. Editorial Panamericana, pp. 704-705.

Micklos D., Freyer G., Crotty D. (2003). DNA science. A first course. 2ª Ed. Cold Spring Harbor Laboratory Press, pp. 385-399, 443-445.

NCBI. (2009). BLAST. Recuperado el 5 de noviembre del 2015 de http://blast.ncbi.nlm.nih.gov/Blast.cgi

Puc M., Corovic S., Flisar K., Petkovsek M., Nastran J., Miklavcic D. (2004). Techniques of signal generation required for electropermeabilization. Survey of electropermeabilization devices. *Biochem.,* 64: 113-124

Rakesh S., Schimke R. (1996). Preparation of Electro-Competent *E. coli* Using Salt-Free Growth Medium. *Bio. Tech.* 20: 22-44.

Sezonov G., Joseleau-Petit, D., D'Ari, R. (2007). Escherichia coli Physiology in Luria-Bertani Broth. *J. Bac.* 189: 8746-8749.

Silva F., Queiroz J., Domingues, F. (2012). Evaluating metabolic stress and plasmid stability in plasmid DNA production by *Escherichia coli*. *Biotech. Adv.*, 30: 691-708.

Snyder L., Peters J., Henkin T., Champness W. (2013). Molecular Genetics of Bacteria. 4ª Ed. ASM Press, pp. 197-227, 277-290.

Wang Z., Xiang L., Shao J., Wegrzyn A., Wegrzyn G., (2006). Effects of the presence of ColEI plasmid DNA in *Escherichia coli* on the host cell metabolism. *Microb. Cell Fact.* 5: 1-18.

Weisburg W., Barns S., Pelletier D., Lane D., (1991). 16S ribosomal DNA amplification for phylogenetic study. *J. Bac.*, 173: 697-703.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Evaluación del efecto antimicrobiano de saponita de Cu y Cu/Mg

Jiménez Hernández Abraham, Soto López Ismael, Meléndez Balbuena Lidia, Solano Ramírez Nereida, Muñoz Ávila Susana

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Departamento de Química Inorgánica Ext 7376. Avenida san Claudio No 105h., Puebla, Puebla. C.P. 72000. México.

*Autor para correspondencia: Alukar3@hotmail.com

Recibido:

26/mayo/2016

Aceptado:

16/agosto/2016

Palabras clave

Microorganismos, Inhibición, Cobre

Keywords

Microorganisms, Inhibition, Copper.

RESUMEN

Una vez realizada la síntesis y caracterización de Saponita, se procede a la preparación de sensidiscos con Mg, Al, Cu, en diferentes concentraciones, el Cu posee propiedades bactericidas es un inhibidor natural de crecimiento de microorganismos, de Igual manera Al y Mg, las características de las arcillas, nos permiten dopar estos materiales siendo así utilizados como catalizador, ya que presenta una alta acidez superficial por sustituciones isomórficas en la capa tetraédrica y con la incorporación de iones metálicos obtendremos materiales con diferentes propiedades de tipo bactericida, catalizador o aislante. El objetivo de este proyecto es emplear y comprobar la efectividad de las arcillas dopadas con diferentes concentraciones de Cu, Mg y Al, para realizar una evaluación el efecto bactericida e inhibitorio de estos materiales contra distintos agentes etiológicos en una prueba tipo antibiograma.

ABSTRACT

After the synthesis and characterization of saponite, proceed to preparation sensidiscs with Mg, Al, Cu, in different concentrations, Cu has bactericidal properties is a natural inhibitor of growth of microorganisms, likewise Al and Mg, the characteristics of clays, allow us undoped these materials thus being used as a catalyst, and having a high surface acidity of isomorphic substitutions in the tetrahedral layer and the incorporation of metal ions obtain materials with different properties bactericidal type, catalyst or insulating. The objective of this project is to use and test the effectiveness of clays doped with different concentrations of Cu, Mg and Al, for an evaluation bactericidal and inhibitory effect of these materials against different etiologic agents in antibiogram test type.

Introducción

Existe una amplia gama de materiales que puedan ser aplicados en catálisis, almacenamiento molecular, separación y purificación de líquidos y gases, entre otros. Dentro de las nuevas clases de sólidos porosos que han surgido, como las zeolitas modificadas y sintéticas o las arcillas, se seleccionó a las arcillas tipo saponita con características ácidas, la hidrotalcita con características básicas y la hidroxiapatita que de acuerdo a su composición puede tener ambas. Dichos materiales pueden ser modificados en su composición para direccionar sus propiedades a una actividad antibacteriana.

Las arcillas (Diez et al., 2007) son materiales con aplicaciones industriales, las saponitas han sido las que mayor atención han recibido, principalmente para ser utilizadas como catalizadores, removedores de impurezas, soporte para otros materiales, o grupos funcionales en sus estructura, entre otras aplicaciones., en este trabajo se platea la utilización de saponitas con fines antimicrobianos en diferentes agentes etiológicos, empleando Mg/Al/Cu, el cobre tiene propiedades fungicidas, y antimicrobianas(Grass et al., 2011), por su parte el Mg potencializa el efecto del Cu, teniendo propiedades similares pero con un menor impacto bactericida para los microorganismos, Al como un inhibidor natural para el crecimiento bacteriano (Ikegami et al., 1999) en productos de higiene oral, aparatos médicos higiénicos, antisépticos y una gran cantidad de aplicaciones útiles. Con la incorporación del cobre a la estructura de la saponita se plantea cambiar sus propiedades químicas, para así obtener en este tipo de arcilla, un efecto antibacteriano.

Los sensidiscos son discos de papel filtro los cuales contienen antibióticos u otras sustancias, antibacterianas o bacteriostáticas, a concentraciones especificas las que alcanzan en los sistemas biológicos, cada compuesto está plenamente identificado, por lo que es fácil identificar en un cultivo de agar en una caja Petri, los halos de sensibilidad o la resistencia del microorganismo, a cada uno de ellos.

Metodología

Elaboración de Sensidiscos de saponita de cobre método 1

Debido a las propiedades de la saponita de cobre, para realizar la prueba de inhibición de las bacterias se tuvo que hidratar esta arcilla con agua desinonizada para así poder comprimirse en el molino de bolas (Figura 1). Posteriormente se obtiene un comprimido con un diámetro igual a 1.5 cm., a partir de esto se cortan 3 sensidiscos con un diámetro de 0.5 cm. En esta parte del proyecto se utilizaron 16 sensidiscos (Figura 2), 8 de los cuáles se realizaron a un concentración de Cu: 5.67 y el resto a una concentración más baja de Mg-Cu 1:1.

Estos sensidiscos fueron secados en la estufa a una temperatura de 72 °C, después fueron pesados con la finalidad de obtener un peso estándar para realizar la prueba, el peso utilizado de los sensidiscos fue de 0.01800 g.

Figura 1. Molino de bolas para hacer sensidiscos

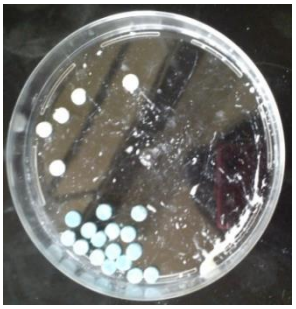


Figura 2. Sensidiscos de saponita de Cu

Elaboración de sensidiscos de saponita de cobre y magnesio Método 2

Al tener terminada la síntesis, hidrotalcita Mg/Al con una relación metálica molar de 2 a 1 a un pH de 11, con el método de irradiación de microondas con baño ultrasónico. Se procede a la elaboración de sensidiscos mediante una perforado de papel estándar, la cual se recuperan los discos perforados, se emplea papel filtro marca Wahtman, de tipo 3 con espesor de 11.0 cm, este espesor es óptimo ya que absorbe de manera fácil y optima las solución de saponita, de esta manera se impregnan los discos de papel filtro con la solución de Mg/Al, las características obtenidas para dichos sensidiscos fueron:

La técnica utilizada fue de impregnación en solución, durante 24 horas a una temperatura de 320 °C, para obtener un desecado uniforme y una impregnación completa del material, el resultado son discos, con las características ya mencionadas, presentando una rigidez y en caso del Cu/Mg, una coloración azul clara (Figura 3).

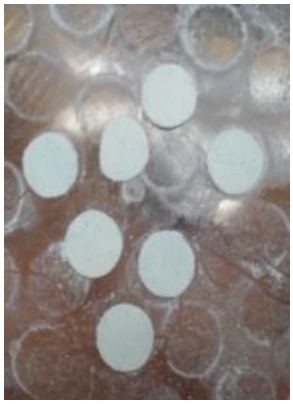


Figura 3 Sensidiscos de saponita de Cu.

Después se pesaron con la finalidad de obtener un estandarizado en para realizar la prueba, el peso utilizado de los sensidiscos fue de 0.01400 g posterior a la perforación, una vez impregnados el peso fue de 0.01600 g, se emplearon 16 piezas, para nuero estudio, una vez verificando y estandarizando la metodología de obtención, estabilidad y calidad de los sensidiscos, se procede a la utilización de los mismos para comprobar la actividad antimicrobiana de los sensidiscos impregnados con las arcillas respectivas.

Técnicas de Aislamiento y Recuento

Existen diversos métodos para conseguir la separación, la mayoría de ellos se basan en la inmovilización y separación de las células microbianas en la superficie de unos cultivos sólidos. Al colocar (estriar) una célula bacteriana o una levadura en un lugar del medio de cultivo, ésta quedará inoculada en ese lugar, por la absorción de los nutrientes o los inhibidores tendremos el desarrollo del microorganismo deseado.

Esto nos permite distinguir las diferentes poblaciones microbianas que se encuentran en la muestra y separarlas transfiriendo una colonia de cada tipo a un nuevo medio de cultivo, a estos cultivos los consideraremos "puros ya que sólo tendremos un tipo microorganismo. (El fundamento es válido teniendo en cuenta sólo microorganismos cultivables (Ramírez et al., 2012).

Métodos de Siembra

Sembrar: Es colocar el material bacteriológico en el medio de cultivo para promover su crecimiento, desarrollo y posteriormente su multiplicación. Las siembras pueden ser primarias: cuando el material es inoculado en los medios por primera vez, Secundaria: cuando el material a inocular procede de una siembra primaria (Tortora et al., 2012), se emplean dos tipos de agar para este trabajo uno es el agar EMB es un medio de cultivo usado en el aislamiento y diferenciación de *Escherichia coli*, es semisólido, y está destinado al cultivo en placa, un medio de tipo selectivo/diferencial, adecuado para el crecimiento de enterobacterias, inhibe el crecimiento de bacterias Gram (+),permite la diferenciación de bacterias fermentadoras y no fermentadoras de lactosa, dando lugar a colonias incoloras, las no fermentadoras, y colonias de color azulado-negro con cierto brillo metálico, las fermentadoras. Las colonias de *E. coli* sobre agar Levine miden 2-3mm de diámetro.

El segundo agar nutritivo es un medio de cultivo usado para todo tipo de bacteria. Es muy útil porque permanece sólido incluso a relativamente altas temperaturas. Además, crecimiento bacteriano en este agar lo hace sobre la superficie del medio, es de tipo semisólido, por lo que se distinguen las colonias pequeñas. Una vez preparado los medos se procede a su esterilización en una autoclave, durante 30 minutos a una temperatura de 180 °C, una vez realizado este proceso y dejado enfriar (Temperatura ambiente, evitando la gelificación) los medios son vertidos en placas Petri de plástico pequeñas llenándolas a la mitad, se deja gelificar el agar y se procede a la inoculación de los microorganismos, (Figura 4).

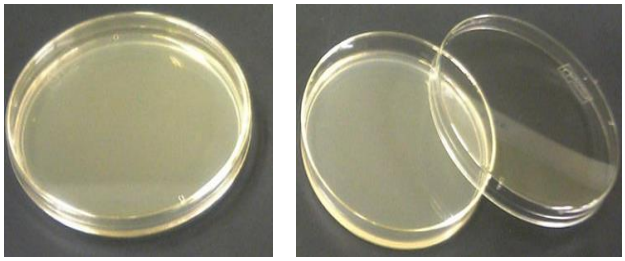


Figura 4. Placa Petri con agar gelificado.

Concluido el llenado, enfriamiento de las placas Petri se Procede a la inoculación de los microorganismos *E. coli*, *Staphylococcus aureus, Streptococcus sp y Pseudomonas aeruginosa,* Por medio de la técnica de estriado tipo cola de ratón (Gómez, 2006) Terminada la inoculación, se separan las placas por grupos marcando el microorganismo con el cual fue inoculada cada placa, posteriormente se colocan los sensisdiscos de igual manera para su fácil reconocimiento se divide la placa en dos, donde en un lado se coloca un disco elaborado con el método 1 y otro elaborado con la técnica 2, esto con la finalidad de apreciar cuál de los dos discos presenta mayor inhibición del microorganismo, (Figura 5).

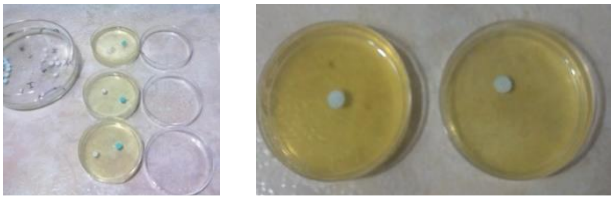


Figura 5. Sensidiscos de saponita de Cu/Mg.

Prueba tipo antibiograma

El antibiograma se realiza para cuantificar la sensibilidad o resistencia de un microorganismo aun determinado grupo de antibióticos. El antibiograma se emplea en el laboratorio clínico y de microbiología para estudiar la efectividad de los antimicrobianos frente a los microorganismos responsables de las infecciones. Se considera un antimicrobiano a las sustancias con la capacidad de eliminar o inhibir el crecimiento de microorganismos. Pueden ser naturales, sintéticos o semi sintéticos. La utilidad del antibiograma es la instauración de antibiótico o agente que funcione como uno.

Las primeras pruebas se realizaron inoculando la superficie de una placa de agar con el microorganismo en estudio, colocando pequeñas cubetas (de metal o vidrio) sobre el agar y agregando las soluciones de los diferentes antimicrobianos dentro de dichas cubetas. Los agentes antimicrobianos difundían en el medio en forma radial alrededor de la cubeta e inhibían el desarrollo del microorganismo en la zona donde su concentración era suficientemente alta.

Las áreas de inhibición grandes indicaban una actividad antimicrobiana más efectiva. Este método fue modificado en 1947 Bondi et al., incorporando el agente antimicrobiano a discos de papel de filtro. Fue un paso adelante gigantesco ya que el uso de los discos de papel permitía preparar un gran número de pruebas idénticas y almacenarlas para uso futuro. El microorganismo a investigar se inocula en una o varias placas de agar y sobre su superficie se disponen los discos correspondientes a varios antibióticos o agentes químicos los cuales posean propiedades similares a estos (Cantón, 2002).

Una vez colocados los sensidiscos de Al/Mg y Cu se incuban las placas por un periodo de 16-24 horas a 32-35 °C con monitoreo constante colocando las placas de cabeza (la tapa a si abajo para evitar la condensación y esta precipite sobre el agar) al cabo de este tiempo se evalúa el crecimiento en ellas. Se valora el diámetro de la zona de inhibición que se forma alrededor de cada disco y se compara con las referencias publicadas por el CDC de USA. Con esta referencia se compara con el resultado obtenido en nuestra placa para saber si el microorganismo es sensible, intermedio o resistente (S, I, R) en las placas. (Kahlmeter et al., 2003), la sensibilidad se mide dependiendo del tamaño del halo de crecimiento alrededor del sensidisco, es decir si nuestro material inhibe aparecerá un halo (Área de inhibición no crecimiento del microorganismo) alrededor del disco, los halos son medidos con una regla y se toma el radio partiendo a partir del disco como punto de referencia, si el halo es < a 0.9 mm se dice que presenta resistencia al antimicrobiano o es poco efectivo, si presenta >/= a 1.1 cm a 2.1 es mediamente o altamente sensible ,si el halo es > a 2.2 cm es altamente sensible. (National Committee for Clinical Laboratory Standards, 2010).

Resultados y discusión

Las pruebas de inhibición tipo antibiograma para hidrotalcita de Cu con una relación metálica molar de 1/1 y pH de 11 empleando el método de irradiación con microondas (Prihod´ko et al., 2004) permite observar inhibiciones microbianas dadas las propiedades antibactericidas del Cu demostrando ser efectivo con *E. coli* (Tabla 1). Saponita Cu con una relación metálica molar de 1/1, por su parte Mg/Al con relación molar de 2/1 presenta un alto nivel de inhibición dado que al agregar Mg potenciamos el efecto bacteriostático generando halos de inhibición bien delimitados (Tabla 2), nuestro material presenta características para la inhibición bacteriana (Figura 6).

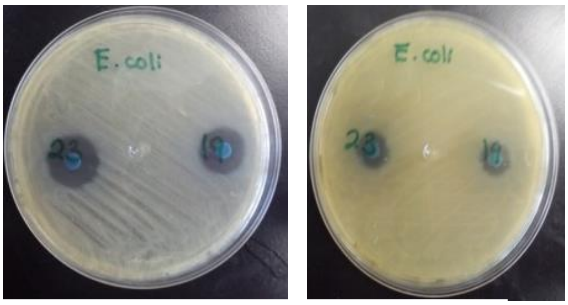


Figura 6. Halos de inhibición para *E. coli*

Los valores presentados para la tabla 1 son valores medios obtenidos de un total de 30 placas empleadas como muestra.

Tabla 1. Inhibición *E. coli.*

Sensidiscos de papel filtro relación Molar 2/1 Mg/Al		
Staphylococcus aureus	*Streptococcus*	*Pseudomonas aeruginosa*
>/=1.75 cm	>/=2.0 cm	>/=2.1 cm
>/=2.0 cm	>/=2.1 cm	>/=2.4 cm
Sensidiscos comprimidos filtro relación Molar 2/1 Mg/Al		
>/=1.98 cm	>/=1.9 cm	>/=2.1 cm
>/=1.8 cm	>/=1.75 cm	>/=1.9 cm

Los valores presentados para la tabla 2 son valores medios obtenidos de un total de 90 placas empleadas como muestra, divididas en grupos de 30.

Tabla 2. Inhibición Mg/Al Relación 2.1 Molar.

Escherichia coli	
Concentración Cu: 1:1 relación metálica sensidisco papel filtro	Concentración Cu: 1:1 relación metálica sensidisco comprimido
>/ 1.7 cm.	>/1.4 cm.
>/1.2 cm.	>/1.0 cm.

Conclusiones

La saponita de cobre presenta propiedades bactericidas para las cepas *E. coli,* ya que se observan distintos halos de inhibición para los dos tipos de discos empleados. A la concentración de Cu: 1:1 se obtuvieron halos de inhibición con diámetros mayores a > 1.0 cm, donde los discos impregnados de papel filtro presentan mayores halos de inhibición respecto a sus contrapartes comprimidas, de esto podemos entender que la liberación de los iones metálicos es rápida y prolongada. La combinación Mg:Al 2:1 donde los halos presentan un tamaño poco mayor con respecto a Cu, los halos >a 1.5 cm y un máximo de 2.4 cm en la utilización de discos de papel filtro, por su parte los discos de tipo comprimido presentan un ligera disminución de diámetro en 0.1 a 0.4 mm respecto a los otros Sensidiscos, podemos concluir la efectividad del dopaje con iones metálicos a las arcillas como antimicrobianos, siendo ambas combinaciones efectivas.

Referencias

Cantón R., (2002). Lectura interpretada del antibiograma: ¿Ejercicio intelectual o necesidad clínica?. Enfermedad Infecciosa Microbiología Clínica, 20, pp. 176-185.

Calvo J.P., Alonso A.M., García del Cura M.A. (1989). Models of Miocene marginallacustrine sedimentation in the Madrid Basin (Central Spain). *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoecol.,* 70: 199-214.

Bisio C., Gatti G., Boccalesri E., Marchese L., Superti G.B. (2008). Understanding physicochemical properties of saponite synthetic clays. *Microporous Mesoporous Mater.,* 107: 90-101.

Brewer R. (1976). Fabric and mineral analysis of soils.R. E. Krieger Pub. Co., Huntington, Nueva York, 482 págs. Buurman, P. (1975). *Possibilities of paleopedology. Sedimentology,* 22: 289-298.

Brindley G.W., Brown G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Editado por G.W. Brindley y G. Brown. Mineralogical Society, Londres.

Fusetani N., Clare A.S. (2006). Antifouling Compounds. Germany: Springer Berlin Heidelberg Fraga B.M. (1998). Natural sesquiterpenoids. *Natural Product Report*., 14: 73-92.

García M.P., Paredes S.F., Fernández B.M.T. (1994). Microbiología clínica práctica, Editorial Servicio Publicaciones UCA.

Gómez M.O. (2006). Técnicas bacteriológicas básicas seminario microbiología general. Editorial UNAM México.

Greenberg E.P. (2003). Bacterial communication and group behavior. *The Journal of Clinical Investigation.* 112: 1288-1290.

Heidelberg J.F., Heidelberg K.B., Colwell R.R. (2002). Seasonality of Chesapeake Bay bacterioplankton species. *Applied and Environmental Microbiology*, 68: 5488-5497.

Hellio C., Clare A.S., Marechal J.P., Véron B., Bremer G., Le Gal Y. (2004). Seasonal variation of antifouling activities of marine algae from the Brittany Coast (France) *Marine Biotechnol*., 6: 67-82.

J. Tortora G., Berdell R. F., Case C. L. (2012). Introducción a la microbiología (Ed 2), Editorial EUNED, México.

Kawi S., Yao Y.Z. (1999). Saponite catalysts with systematically varied Mg/Ni ratio: synthesis, characterization, and catalysis. *Microporous Mesoporous Mater.*, 33: 49-59.

Lewis Al., Keevil C.W. (2004). The Viability of Antimicrobial Copper as a Hygienic Material for HVAC System Components; a white paper for Copper Development Association Inc. and International Copper Association. Ltd.

Lewis Al. (en revisión), The Antimicrobial Viability of Copper Alloys fo Inhibit Cross-Contamination in the Healthcare and Food-Processing Industries: a white paper for Copper Development Association Inc. and International Copper Association, Ltd.

National Committee for Clinical Laboratory Standards, (2010). Disk diffusion supplemental tables. Document M100-S10. NCCLS, Wayne, PA.

Prihod´ko R., Hensen E.J.M., Sychev M., Stolyarova I., Shubina T.E., Astrelin I., van Santen R.A. (2004). Physicochemical and catalytic characterization of non-hydrothermally synthesized Mg-, Ni- and Mg-Ni-saponite-like materials. *Microporous Mesoporous Mater*., 69: 49-63.

Ramírez L., Gonzáles G.A., Ávila de N. (2012). Bacteriologia Clinica Taxonomia Básica, Editorial Universidad Colegio Mayor de Cundinamarca Corrales

Suquet H., de la Calle C., Pezerat H. (1975) Rev. (2015). Swelling and structural organization of saponite. *Clays Clay Miner.,* 2: 1-9.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Prevalencia de *Borrelia burgdorferi sensu lato* en garrapatas de venado cola blanca (*Odocoileus virginianus)*, venado bura (*Odocoileus hemionus*) y borrego cimarrón (*Ovis canadiensis*) en dos localidades de Sonora

Cuesy León Mariana, Galaviz Silva Lucio, Molina Garza Zinnia Judith

Universidad Autónoma de Nuevo León, Laboratorio de Patología Molecular y Experimental, Ave. Universidad S/N Cd. Universitaria, San Nicolás de los Garza Nuevo León. CP. 66455.

*Autor para correspondencia: qbpmarycuesy@outlook.es

Recibido:

18/mayo/2016

Aceptado:

14/agosto/2016

Palabras clave

Garrapatas, venado, *Borrelia.*

Keywords

Ticks, deer, *Borrelia*

RESUMEN

Las garrapatas son vectores de una gran cantidad de agentes infecciosos que se pueden transmitir a una amplia variedad hospedero, tal como la borreliosis de Lyme la cual es una zoonosis de distribución mundial y es la enfermedad más común transmitida por estos vectores en los Estados Unidos de América. Sin embargo en el norte de México también existen las condiciones propicias para que se presente la enfermedad de Lyme, debido a que han identificado vectores, huéspedes intermediarios y la ecología adecuada. Este trabajo tiene como objetivo determinar la distribución de especies de garrapatas en hospederos habituales como lo es el venado cola blanca (*Odocoileus virginianus couesi),* venado bura (*Odocoileus hemionus*) y borrego cimarrón (*Ovis canadiensis*) así como también la identificación de *Borrelia burgdorferi* mediante la técnica de reacción en cadena de la polimerasa (PCR) para determinar la prevalencia de esta espiroqueta.

ABSTRACT

Ticks are vectors of a large number of infectious agents which can be transmitted to a wide variety of host, such as Lyme borreliosis, a worldwide zoonosis and the most common disease transmitted by these vectors in the United States. However at Northern Mexico there are also favorable conditions to the occurrence of Lyme disease, based on previous reports on vectors identification, intermediate hosts and proper ecology. This work aims to determine the distribution of ticks species in common hosts as is the white-tailed deer (*Odocoileus virginianus couesi*), mule deer (*Odocoileus hemionus*) and bighorn sheep (*Ovis canadensis*) as well as the identification of *Borrelia burgdorferi* using the polymerase chain reaction technique (PCR) to determine the prevalence of this spirochaete.

Introducción

La borreliosis de Lyme es la zoonosis más común transmitida por vectores donde el hombre es un hospedero accidental de la garrapata. Es producida por *Borrelia burgdorferi* sensu lato (s.l.) y trasmitida por garrapatas del género *Ixodes* principalmente. Los venados cola blanca son portadores de las formas adultas de las garrapatas y a partir de éstos se infestan otros mamíferos y ocasionalmente el humano.

El venado cola blanca mantiene un doble papel en la supervivencia y la proliferación de las garrapatas, al servir como una fuente de alimento preferido y como un vehículo para el transporte y la localización de su hábitat preferido (Paddock y Yabsley, 2007).

El borrego cimarrón (*Ovis canadensis*) es uno de los grandes mamíferos silvestres de México y una de las especies más importantes por su alto valor ecológico (Alvarez-Cárdenas et al., 2009). El manejo intenso de la vida salvaje para la caza, incrementa los riesgos de patógenos zoonoticos (Martinez et al., 1999) como la borreliosis de Lyme donde el hombre es un hospedero accidental del agente causal.

Son pocos los estudios realizados que permiten obtener un panorama acerca de la distribución e incidencia de la espiroqueta causante de Lyme en el país, el presente estudio pretende dar a conocer datos actuales acerca de la prevalencia *B. burgdorferi* en el Norte de México que será de importancia para poder visualizar el riesgo de la población humana de la zona.

Metodología

Colecta de garrapatas

Las colectas se realizaron en 2 localidades del estado de Sonora: Rancho El Aigame, en el municipio La Colorada (lat/lon:28.73, -110.42) y en Rancho El Plomito en el municipio de Caborca (lat/lon:30.25, -112.37).

Todos los ejemplares obtenidos fueron de la temporada de caza Noviembre 2015- Febrero 2016, regulada por las autoridades correspondientes.

Las garrapatas se obtuvieron de los hospederos colectados, retirándolos de forma manual o con pinzas por un espacio de 5 minutos de las zonas con más densidad habitual de garrapatas, según la técnica descrita por Amerasinghe en 1992. Posteriormente las garrapatas se introdujeron en viales de 12 mL, previamente etiquetados, sumergidas en alcohol etílico al 96% como preservador.

Identificación de garrapatas

La identificación taxonómica se realizó con las claves del Manual de Identificación de las Especies de Garrapatas de Importancia en México de la Secretaria de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural de la Comisión Nacional de Sanidad Agropecuaria de la Dirección General de Salud Animal.

Las muestras consistieron en 50 µg de intestino de las garrapatas con la cual se realizó la extracción de ADN con DNAzol®, siguiendo las instrucciones del fabricante. La amplificación se realizó utilizando los inciadores que pertenecen a la región *OspA* de la cepa de referencia *B. burgdorferi* B31 y JD1. El primer iniciador se encuentra en la secuencia nuclotidica 21 a 47, 5'-AAT AGG TCT AAT AAT AGC CTT AAT AGC-3' y el segundo iniciador presenta una secuencia 5´- TTT TGC CAT CTT CTT TGA AAA-3'. El control positivo para la PCR fue de la cepa B31.

Resultados y discusión

En el estado de Sonora se colectaron un total de 112 garrapatas en 3 hospederos distintos: 3 de borrego cimarrón, 4 de venado bura y 2 de venados cola blanca, los datos de hospederos y especies de garrapatas obtenidas se resumen en la tabla 1 y los porcentajes se muestran en la tabla 2.

Tabla 1. Datos de hospederos y especies de garrapatas obtenidas en el estado de Sonora.

Hospedero	Sexo	Edad (años)	Peso (kg)	Localización de las garrapatas	Ninfas	Hembras	Machos	Especie
Rancho El Plomito								
Ovis canadiensis	M	7.5	98	Oreja	--	8	35	*Dermacentor hunteri*
Ovis canadiensis	M	6	120	Oreja	--	1	7	*Dermacentor hunteri*
Ovis canadiensis	M	4	110	Oreja	--	5	37	*Dermacentor hunteri*
Odocoileus hemionus	M	5.5	105	Oreja	5	--	--	*Otobius megnini*
Odocoileus hemionus	M	3.5	72	Oreja	4	--	--	*Otobius megnini*
Odocoileus hemionus	M	6.5	115	Oreja	6	--	--	*Otobius megnini*
Rancho El Aigame								
Odocoileus virginianus	M	5	113	Oreja	2	--	--	*Otobius megnini*
Odocoileus virginianus	M	6.5	121	Oreja	1	--	--	*Otobius megnini*
Odocoileus hemionus	M	4.5	95	Oreja	1	--	--	*Otobius megnini*

Tabla 2. Porcentajes de prevalencias de especies de garrapatas en el estado de Sonora.

Especie	Total individuos	Total Ninfas	% Ninfas	Total Hembras	% Hembras	Total Machos	% Machos
Dermacentor hunteri	93	--		14	15%	79	85%
Otobius megnini	19	19	100%	--	--	--	--

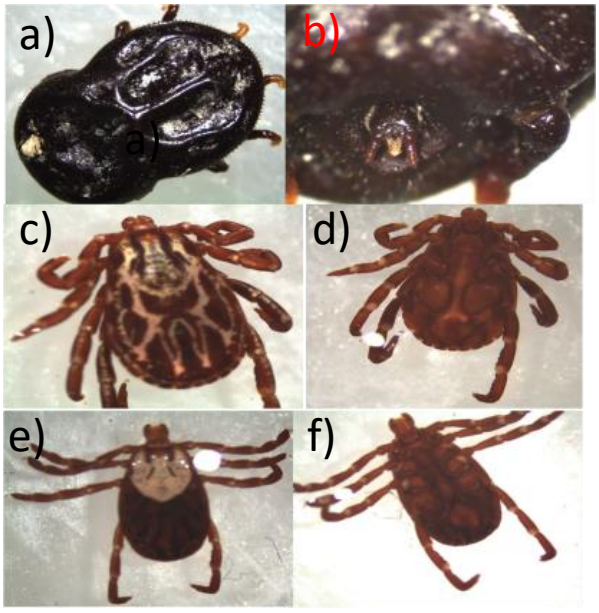


Figura 1. Especies halladas en localidades del estado de Sonora. *Otobius megnini* a)vista dorsal b) gnastoma, *Dermacentor hunteri* c) macho vista dorsal, d) macho vista ventral e) hembra vista dorsal, f) hembra vista ventral

El diagnstico de *B. burgdorferi sensu lato (s.l.),* se realizó mediante reaccion de cadena de la polimerasa, no se hallaron garrapatas positivas para *B. burgdorferi.*

Conclusiones

Se identificaron 2 especies de garrapatas en 3 distintos hospederos siendo negativos para presencia de la espiroqueta causante de Lyme.

O. megnini que esta asociada a el ganado, pero debido a el manejo de venado cola blanca en ranchos cinergéticos, comparten las mismas areas, alimentación (pastura), bebida y traslados, para obtener mejores ingresos de la caza del venado (Medrano et al., 2012; Cantú-Martinez et al., 2008) por lo que también comparten los agentes infecciosos que pueden ser trasmitidos del venado al ganado y viceversa, y ocasionalmente al humano.

D. hunteri es la especie de garrapata mas común en el borrego cimarrón (*Ovis canadiensis*) y de hecho los adultos hembras y machos de esta garrapata se han encontrado casi exclusivamente en este hospedero (Crosbie et al., 1997), lo han asociado como vector de *Anaplasma* y otras rikettsias.

Discusión

Aunque el venado cola blanca se asocia a la enfermedad de Lyme, en nuestros resultados no fueron positivos, debido a que la garrapata identificada para esta enfermedad es *Ixodes sp*, las cuales, en el país, se han reportado positivas para *B. burgdorferi sensu lato (s.l.)* en hospederos intermediarios como ardillas y ratones del noreste de México (Vargas et al*.,* 2007). Las especies identificadas en este estudio fueron: *O. megnini* que esta asociada a el ganado y *D. hunteri* es la especie de garrapata mas común en el borrego cimarrón que no esta asociada a Lyme, aunque *D variabilis* si se asociado con Lyme en perros (Galaviz-Silva et al., 2013) y si se toma en cuenta que la prevalencia de esta enfermedad en el noreste de México fue de 6.1% en el 2003 (Gordillo-Pérez et al., 2003). Por lo cual es necesario realizar mas estudios que identifiquen al los vectores de mayor importancia en el pais para la transmision de la enfermedad de Lyme a humanos, así como un seguimiento epidemiologico de la misma con el fin de conocer el riesgo de la población mexicana.

Agradecimientos

Organización de Vida Sivestre (O.V.I.S),

Referencias

Alvarez-Cárdenas S., Galina-Tessaro P., Díaz-Castro S., Guerrero-Cárdenas I., Castellanos-Vera A., Mesa-Zavala E. (2009). Evaluación de elementos estructurales del hábitat del borrego cimarrón en la Sierra del Mechudo, Baja California Sur, México. *Tropical Conservation Science*. 2, 189-203.

Cantú-Martinez M., Salinas-Meléndez J.A., Zarate-Ramos J., Ávalos-Ramírez R., Martínez-Muñoz A., Segura-Correa J. (2008). Prevalence of antibodies against *Babesia bigemina* and *B. bovis* in white-tailed deer (*Odocoileus virginianus texanus*) in farms of northeastern Mexico. *J. Anim. Vet. Adv*. 7, 121–123.

Crosbie P. R., Goff W. L., Stiller D., Jessup D. A., Boyce W. M. (1997). The distribution of *Dermacentor hunteri* and *Anaplasma sp*. in desert bighorn sheep (*Ovis canadensis*). *J. Parasitol. 83*, 31-37.

Galaviz-Silva L., Pérez-Treviño K.C., Molina-Garza Z.J., (2013). Distribution of ixodid ticks on dogs in Nuevo

León, Mexico, and their association with *Borrelia burgdorferi sensu lato*. *Exp. Appl. Acarol*. 61, 491–501.

Gordillo-Pérez G., Torres J., Solórzano-Santos F., Garduño-Bautista V., Tapia-Conyer R., Muñoz O., Alberdi M.P., Walker A R., Urquhart K. A, Miranda J., Mattar S., Perdomo K., Palencia L., (2003). Estudio seroepidemiológico de borreliosis de Lyme en la Ciudad de México y el noreste de la República Mexicana. Enferm. Infecc. Microbiol. Clin. 11, 480–489

Krausman P. R., Leopold B. D., Seegmiller R. F., Torres S. G. (1989). Relationships between desert bighorn sheep and habitat in western Arizona. *Wildlife Monographs. 102,* 3-66.

Martinez A., Salinas A., Martinez F., Cantu A., Miller D.K., (1999). Serosurvey for Selected disease agents in white-tailed deer from Mexico. *J. Wildl. Dis*. 35, 799–803.

Medrano C., Boadella M., Barrios H., Cantú A., García Z., de la Fuente J., Gortazar C., (2012). Zoonotic pathogens among white-tailed deer, northern Mexico, 2004-2009. *Emerg. Infect. Dis*. 18, 1372–1374.

Paddock C. D., Yabsley M. J. (2007). Ecological havoc, the rise of white-tailed deer, and the emergence of *Amblyomma americanum*-associated zoonoses in the United States. *Springer Berlin Heidelberg*. 315, 289-324.

Shaw M.T., Keesing, F., McGrail R., Ostfeld R.S. (2003). Factors influencing the distribution of larval blacklegged ticks on rodent hosts. Am. *J. Trop. Med. Hyg*. 68, 447–452.

Vargas M., Gordillo-Pérez G., Solórzano F., (2007). Evidencias de Borrelia burgdorferi Sensu stricto en garrapatas del Noreste de México. Entomol. Mex. 6, 830–835.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Evaluación de la actividad tripanosomicida de 4 extractos metanólicos de plantas con uso medicinal

Molina Garza Zinnia Judith,* Pérez-Treviño Karla Carmelita, Rodríguez-Arzave Juan Antonio, Galaviz Silva Lucio

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas. Pedro de Alba S/N, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León. C.P. 66455. México.

*Autor para correspondencia: molinazinnia@hotmail.com

Recibido:

21/abril/2016

Aceptado:

02/agosto/2016

Palabras clave

Enfermedad de Chagas, Fitoquímica, *Haematoxylum brasiletto*

Keywords

Chagas Disease, phytochemistry, H*aematoxylum brasiletto*

RESUMEN.

La enfermedad de Chagas es potencialmente mortal, se estima que en el mundo hay entre 6 - 7 millones de personas infectadas; actualmente, existen dos medicamentos para tratar la enfermedad, benznidazol y nifurtimox; ambos son eficaces si se administran en la etapa aguda, pero su eficacia disminuye después del inicio de la infección, además presentan efectos secundarios serios. En el siguiente estudio se evaluó la actividad anti-*Trypanosoma* de extractos metanólicos de plantas con uso medicinal. Se evaluaron cuatro extractos, siendo *Haematoxylum brasiletto* el extracto con la mejor actividad, presentó una DL50 de 543 µl/mL. Ninguno de los extractos presentó una citotoxicidad elevada. Por lo que *H. brasilleto*, es una opción para buscar tratamientos alternativos contra la enfermedad de Chagas.

ABSTRACT

Chagas disease is a life threatening problem, an estimated between 6 - 7 million of people are infected worldwide; currently, there are only two drugs to treat the disease, benznidazole and nifurtimox; however both them are effective only on the acute phase, and its effectiveness decreases after the onset of infection and also shows serious side effects. In this study the anti-*Trypanosoma* activity of methanolic plant extracts were evaluated. Extracts of *Haematoxylum brasiletto* showed the best activity with a LD50 of 543 µl/mL. None of the extracts showed high cytotoxicity. *H. brasilleto* is an option as an alternative treatments for Chagas disease.

Introducción

La enfermedad de Chagas o tripanosomiasis americana, es causada por el parásito protozoo *Trypanosoma cruzi*, y es potencialmente mortal. Se calcula que en el mundo hay entre 6 y 7 millones de personas infectada, sobre todo en zonas endémicas de 21 países de América Latina, donde se transmite principalmente por las heces de insectos triatomíneos (WHO, 2016). Actualmente, existen dos medicamentos para tratar la enfermedad, benznidazol y nifurtimox; ambos son eficaces si se administran en la etapa aguda, pero su eficacia disminuye después del inicio de la infección. En la fase aguda de la enfermedad de Chagas se establecen cifras serológicas de curación entre el 75 al 80% con el tratamiento con benznidazol (Cancado, 2002; Rassi, 2000; Ferreira, 1988). En la fase crónica de la enfermedad se habla de cifras de curación mucho más bajas, aunque muy variables, hasta de un 60% en menores de 12 años y entre un 8 y un 25% en adultos (Ferreira, 1990; Fragata., 1995). Debido a la poca eficacia que han mostrado los medicamentos, los esfuerzos para contener la enfermedad se han volcado en productos naturales como extractos de plantas; Cáceres et al. (1998) prepararon extractos a partir de 13 plantas nativas de Guatemala, las *in vitro* sobre epimastigotes y tirpomastigotes de *T. cruzi*. Cinco de las plantas analizadas mostraron actividad en contra de *T. cruzi in vitro* a una concentración de 2 mg/mL. Luize et al. (2005) evaluaron 19 especies de plantas usadas en la medicina tradicional brasileña para el tratamiento de diversas enfermedades, 12 plantas tuvieron efectos significativos contra los parásitos, con porcentajes de inhibición del crecimiento de entre el 49.5 y el 99%; los extractos a su vez no mostraron efecto citotóxico sobre eritrocitos de oveja. Por lo tanto, el siguiente trabajo tiene como objetivo, evaluar el uso de extractos naturales para el tratamiento de la enfermedad.

Metodología

Preparación de los extractos.

Se colectaron ejemplares de *Haematoxylum brasiletto, Cymbopogon citratus, Marrubium vulgare* y *Schinus molle* en diferentes localidades del estado de Nuevo León. Se lavaron y se procedió a secarlas a una temperatura de 30 °C, una vez secas se molieron hasta polvo fino, se utilizaron diversas porciones de los ejemplares, como la parte aérea, tallos y hojas según corresponda. El material vegetal molido se depositó en un cartucho de celulosa (Cartucho Whatman 33 X 80 mm), para la extracción Soxhlet, donde se depositaron 50 gramos de planta por cartucho con 250 mL de metanol como solvente de extracción, y se colocaron a reflujo por 40 horas. Posteriormente, se filtró el extracto con papel Whatman N° 1 y se concentró mediante Rotavapor Buchi R-205. Se analizó el rendimiento de cada planta, previo a realizar las pruebas biológicas (g de extracto/ 100 g de planta) (Quintanilla-Licea, 2012).

Evaluación de la actividad tripanocida de los extractos

Se realizó una solución stock de cada extracto metanólico de 15 mg, disueltos en dimetil sulfoxido 1% (DMSO) e incubados por 24 h. Los bioensayos se realizaron por duplicado en una placa de ELISA de 96 pozos con 200 µL de la suspensión del medio con parásitos y extracto a diferentes concentraciones (1 mg/mL, 0.75 mg/mL, 0.5 mg/mL, 0.25 mg/mL y 0.1 mg/mL). La microplaca se incubó por 96 horas a 27 °C. El número de epimastigotes vivos se determinó mediante recuento en cámara de Neubauer. Los resultados se expresarán como la concentración inhibitoria 50 (CI50), que corresponde a la concentración a la cual ocurre el 50% de muerte celular.

Determinación de la actividad citotóxica de los extractos

El ensayo consistió en exponer grupos de larvas a las mismas concentraciones de extracto que se utilizaron contra *T. cruzi* (0.1, 0.25, 0.50, 0.75 y 1 mg/mL) durante 24 h a temperatura ambiente y bajo régimen continuo de luz. Primero, se prepararon placas de 96 pozos, se añadió a cada uno 200 µL de agua de mar suplementada con extracto de levadura y con diluciones del extracto correspondiente. Seguidamente, se transfirieron 10 larvas a cada pozo. Al finalizar las 24 h de exposición, se contó el número de organismos muertos y se realizó una prueba PROBIT. Las larvas se consideraron muertas si no exhibían movimiento durante varios segundos de observación al microscopio estereoscópico. El experimento se consideró válido si el porcentaje de mortalidad en los controles no excedió de 10% (Fernández-Calienes, 2009).

Resultados y discusión

El rendimiento mediante la relación g de planta g de extracto obtenido, siendo *H. brasiletto* el que presentó mayor rendimiento con un 21.32%; y en orden decreciente se encuentran *S. molle* con 17.78%, *M. vulgare* con 16.3% y finalmente *C. citratus* con un 14.8%.

El extracto de *H. brasiletto* presentó una alta actividad tripanosomicida a comparación de los demás extractos y su citotoxicidad no fue elevada (Tabla 1).

Tabla 1. Actividad tripanosomicida de los extractos metanólicos y actividad citotoxica en modelo *Artemia.*

Especie	Parte	IC50 (mg/mL) 95%C	IC50 *Artemia*
Haematoxylum brasiletto	Corteza	0.543 (0.446-0.635)	2.412(1.731-4.659)
Cymbopogon citratus	Parte aérea	1.21(1.05-1.40)	3.148(2.129-6.300)
Marrubium vulgare	Parte aérea	0.647(0.521-0.776)	2.115(1.554-3.974)
Schinus molle	Hojas	0.827(0.712-0.957)	2.279(1.648-4.368)

Los extractos de plantas con antecedentes de uso medicinal han sido un referente constante en el tratamiento de la enfermedad de Chagas, debido a los efectos adversos del benznidazol y el nifurtimox (Abdel-Sattar et al., 2010; Paveto et al., 2004; Cuhna et al., 2003). Se ha utilizado ampliamente el extracto de *S. molle* contra diferentes organismos; Pizzolatti et al. (2002) lo probaron contra *T. cruzi* obteniendo DL50 de 50 µg/mL, en contraste con los que se obtuvo en este estudio de 7.7 mg/mL de extracto. Abe et al. (2005) hizo una evaluación del extracto de *M. vulgare* contra *T. cruzi,* obtuvo una DL100 entre 125—250 µg/mL contra los 7.5 mg/mL necesarios para obtener un 50% de letalidad en este trabajo; estas discrepancias puede estar dada por las diferentes localidades de donde fue obtenido el material vegetal. El aceite de *C. citratus* fue evaluado por Santoro et al. (2007) contra *T. cruzi,* requirió concentraciones de 126.5 µg/mL para la inhibición media del crecimiento de los epimastigotes; la concentración del extracto metánolico utilizado en nuestros experimentos para obtener una mortalidad media fue de 18.4 mg/mL, notoriamente mayor, inclusive se observó que este extracto era capaz de proliferar el crecimiento del parásito. Los aceites esenciales son obtenidos mediante arrastre de vapores, y el extracto metanólico fue obtenido mediante maceración, es posible que los compuestos activos presentes en el aceite no se obtuvieran por nuestro método. De los extractos analizados fue el del Palo de Brasil el que presento una actividad marcada; el efecto antibiótico de *H. brasiletto* ha sido probado contra bacterias como *Escherichia coli y Staphylococcus aureus*; dando mejores resultados contra el último. Abe et al. *(*2002) realizó pruebas preliminares con 20 familias y 37 especies de plantas con uso medicinal en México y Guatemala, reportando la fijación de epimastigotes de *T. cruzi* a 2 mg/mL y un 90-80% de inmovilización a 1 mg/mL; sin embargo no profundizó en los compuestos presentes en el extracto o en la purificación del compuesto activo. Los extractos no presentaron una toxicidad elevada en el modelo de *Artemia salina*, se necesitan dosis muy elevadas, por encima de las que presentaron actividad tripanomicida para obtener un efecto tóxico en las *Artemias.*

Conclusiones

El extracto metanólico completo de *H. brasilleto* demostró alta actividad tripanosomicida con baja citotoxicidad en modelo de *Artemia*; por lo tanto es recomendable continuar con estudios más detallados sobre los compuestos presentes en este extracto, pues es una opción para buscar tratamientos alternativos contra la enfermedad de Chagas.

Referencias

Abdel-Sattar E., Maes L., Salama M. (2010). In Vitro Activities of Plant Extracts from Saudi Arabia against Malaria, Leishmaniasis, Sleeping Sickness and Chagas Disease. *Phytother. Res.* 24: 1322–1328.

Abe F., Nagafuji S., Yamauchi S., Okabe H., Maki J., Higo H., Akahane H., Aguilar A., Jiménez-Estrada M., Reyes-Chilpa R. (2002). Trypanocidal constituents in plants 1. Evaluation of some mexican plants for their trypanocidal activity and active constituents in guaco, roots of Aristolochia taliscana. *Biol. Pharm. Bull.* 25: 1188—1191

Cáceres A., López B., González S., Berger I., Tada, I., Maki J. (1998). Plants used in Guatemala for the treatment of protozoal infections. I. Screening of activity to bacteria, fungi and American trypanosomes of 13 native plants. 6: 195-202

Cancado J.R. (2002). Long term evaluation of etiological treatment of Chagas disease with benznidazole. *Rev Inst Med Trop Sao Paulo.* 44: 29-37.

Cuhna W.R., Martins C., Ferreira DdS., Miller Crotti A.E., Peporine Lopes N, Albuquerque S. (2003). In vitro Trypanocidal Activity of triterpenes from Miconia species. *Planta Med.* 69: 470-472

Fernández-Calienes Valdés A., Mendiola Martínez J., Monzote Fidalgo L., García Parra M., Sariego Ramos I, Acuña Rodríguez D., Scull Lizama R., Gutiérrez Gaitén Y. (2009). Evaluación de la toxicidad de extractos de plantas cubanas con posible acción antiparasitaria utilizando larvas de Artemia salina L. *Revista Cubana de Medicina Tropical,* 61: 254-258.

Ferreira H.O. (1990). Tratamento da forma indeterminada da doença de Chagas com nifurtimox e benzonidazol. *Rev Soc Bras Med Trop.* 23: 209-211.

Ferreira H.O. (1988). Tratamento específico na fase aguda da doença de Chagas. *J. Pediat.* 64: 126-128.

Fragata F.A.A, Dias S.M.A., Boainain E. (1996). Ethiologic treatment of acute and chronic Chagas' heart Disease. *Sao Paulo Med J.* 113: 867-872.

Luize P.S., Tiuman T.S., Morello L.G., Maza P.K., Ueda-Nakamura T., Dias-Filho B.P., Garcia-Cortez D.A., Palazzo-de-Mello J.C., Vataru-Nakamura C. (2005). Effects of medicinal plant extracts on growth of *Leishmania* (L.) *amazonensis* and *Trypanosoma cruzi*. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences.* pp. 85-94.

Paveto C., Güida M.C., Esteva M.I., Martino V., Coussio J. Flawiá M.M., Torres H.N. (2004). Anti-*Trypanosoma cruzi* activity of green tea (*Camellia sinensis*) catechins. *Antimicrob. Agentes Chemothe*. 48: 69-74.

Pizzolatti M.G., Koga A.H. Grisard E.C. Steindel M. (2002). Trypanocidal activity of extracts from Brazilian Atlantic Rain Forest plant species. *Phytomedicine.* 10: 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., Rodríguez-Padilla C. (2012). Bioassay-guided isolation and identification of cytotoxiccompounds from Gymnosperma glutinosum leaves. *Molecules* 17: 11229–11241.

Rassi A., Rassi A. Jr., Rassi G.G. Fase aguda da doença de Chagas. En: Brener Z, Andrade ZA, Barral-Netto M, editors. (2000). *Trypanosoma cruzi* e doença de Chagas. 2a ed. Río de Janeiro: Guanabara Koogan. pp. 161-186

Santoro GF, Das-Gracas-Cardoso M, Guimaraes LGL, Salgado APSP, Menna-Barreto RFS and Soares MJ. (2007). Effect of oregano (*Origanum vulgare* L.) and thyme (*Thymus vulgaris* L.) essential oils on *Trypanosoma cruzi* (Protozoa: Kinetoplastida) growth and ultrastructure. Parasitol Res. pp. 100: 783-790

WHO. (2016). La enfermedad de Chagas (tripanosomiasis americana). Nota descriptiva N°340. Recuperado el día 13 de junio 2016 de: http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs340/es/

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Microbial induced corrosion by ferric–reducing bacteria isolated from an oil separation tank

López-Jiménez Gloria*, García Ventura María Isabel, Fernández Linares Luis C.

Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología, Instituto Politécnico Nacional; Departamento de Ciencias Básicas, Av. Acueducto de Guadalupe S/N, C.P. 07340, Col. Barrio de la Laguna Ticomán, Ciudad de México. México.

*Autor para correspondencia: glorialopezj@yahoo.com

Recibido:

04/abril/2016

Aceptado:

20/agosto/2016

Palabras clave

Sedimentibacter sp., Bacteria fermentativa, bacteria reductora de Fierro.

Keywords

Sedimentibacter sp., fermentative bacteria, ferric-reducing bacteria.

RESUMEN

Se requiere identificar a las poblaciones microbianas que participan en la Corrosión Inducida por Microorganismos, con la finalidad de implementar estrategias de monitoreo eficiente y de control. Las poblaciones de microorganismos anaerobios presentes en la industria petrolera, particularmente en la producción de gas y petróleo, así como en las líneas de transporte y en los tanques de almacenamiento, han sido estudiadas muy pobremente y los estudios presentes se han enfocado principalmente en bacterias sulfatorreductoras de los géneros *Desulfovibrio* y *Desulfobacter*. Sin embargo las bacterias fermentativas también tienen gran relevancia en la corrosión de metales, como se describió en 1997, por el grupo de Magot y colaboradores, quienes caracterizaron una bacteria no sulfidogénica pero con capacidad de producir corrosión. En este estudio se aisló de un tanque de separación, una bacteria anaerobia, fermentativa y reductora de fierro, perteneciente al género *Sedimentibacter*, con capacidad de producir corrosión en el acero al carbón SAE1018.

ABSTRACT

It has required the characterization and identification of the microbial populations responsible for Microbial Induced Corrosion (MIC), and their interactions with distinctive microorganisms allocated on metallic surfaces, in order to implement efficient monitoring and control strategies. Microbial anaerobic communities present at oil and gas producing, transporting and storage facilities have been poorly characterized and studies had mainly focused on *Desulfovibrio* and *Desulfobacter* genus. However, fermentative bacteria have important participation on corrosion metals as described by Magot et al. (1997), which characterization of non-SRB sulfidogenic bacteria was able to produce corrosion. In this study, it was isolated of an oil-water tank separation, an anaerobic bacterium, fermentative and ferric-reducing, belong to *Sedimentibacter* genus with corrosion capability on Carbon Steel SAE1018.

Introduction

The total estimated direct cost of metallic corrosion in the US represented approximately 3.1% of the gross domestic product in the year 2002 (276 billion dollars) according to the U.S. Federal Highway Administration, specifically in the oil and gas exploration and production sectors, the cost has estimated at 7 billion dollars to monitor, replace and maintain these assets (Koch et al., 2002). While these estimates did not distinguish between abiotic and biotic corrosion phenomena, it has suggested that Microbial Induced Corrosion (MIC) represents up to 20% of the corrosion occurring in industrial systems (Ferrari, 1995). Monitoring of the bacterial populations in oil and gas industry pipelines is of importance since it is well recognized that some anaerobic bacteria can cause biofouling and biocorrosion of steel pipelines (Mc Kinerney y Sublette, 1997). The microorganisms influence the corrosion by altering the chemistry at the interface between the metal and the bulk fluid (Jones and Amy, 2002). Traditionally the monitoring of bacteria in oil and gas industry facilities had focused on sulfate-reducing bacteria (SRB) (Cord-Ruwisch et al., 1985). These bacteria are the most extensively studied bacteria in relation to MIC and their participation in corrosion processes was evidenced decades ago (von Wolzogen Kuhr y van der Vlugt, 1934). Corrosion by SRB has mainly attributed to the production of corrosive hydrogen sulfide (H_2S), cathode depolarization by biological consumption of hydrogen at the cathode and production of sticky exopolymers. Some studies reported the characterization of oil field microbial communities, both by culture-dependent and culture-independent methods, revealing the presence of several physiological types of bacteria as sulfate-reducers, sulfidogens, fermentative bacteria, metal reducers, methanogens and acetogens, depending on the physicochemical conditions of the reservoirs (Magot, 2000; Van Hamme et al., 2003). Other species belonging to the order *Clostridiales* have so far been isolated from oil wells, they include *Dethiosulfovibrio peptidovorans*, family *Syntrophomonadaceae*, and these bacteria produce the highest rate corrosion in pipelines, about 4 mmy and produce sulfides from thiosulphate (Magot et al., 1997).

The goal of this study was to characterize a fermentative bacterium isolated from oil environment and todetermine its participation on the carbon steel corrosion.

Methodology

Samples were taken from a Station 1(oil separation tank) and the exit of gas pipelines of the line Atasta-Cd. PEMEX of *Petróleos Mexicanos* industry. The samples were collected in sterile plastic bottles and kept at room temperature until used. The *in situ* temperature on the gas pipelines and the separator tank was ranged from 30-35 °C.

Isolation. The initial enrichment culture was conducted by inoculating 75 mL of anaerobic API-RP38 medium prepared under N_2 atmosphere (API recommended practice for biological analysis of subsurface injection waters. American Petroleum Institute, Washington D.C., March 1992) with 25 g of encrustation's sour gas pipelines and were incubated 30 days at 30 °C. Stable enrichment culture was obtained after 3 consecutive transfers. The isolation of pure cultures using the roll tube method (Hungate, 1969), at 30 °C, was conducted in the basal medium (BM) contained (per L distilled water): 1 g, NH_4Cl; 0.3 g, K_2HPO_4; 0.3 g, KH_2PO_4: 0.2 g, $MgCl_2\ 6H_2O$; 0.1 g, $CaCl_2\ 2H_2O$; 0.1 g, KCl; 0.1 g, 0.1 g, yeast extract; 0.5 g, cystein-HCl; 1 g, NaCl; 1 mL, rezarsurine 0.1% p/v; 10 mL, trace mineral solution (Balch et al., 1979), 5 g, sodium lactate was used as source carbon; The pH was adjusted to 7 with KOH 10 M or HCl 1 N, and then was filtered through 0.22 µm membrane. The medium was boiled under a stream of O_2- free N_2 gas, and cooled to room temperature.
Five mL aliquots were dispensed into Hungate tubes and 75 mL in serum bottles, under a stream of N_2 gas and sealed vessels were autoclaved for 45 min at 116 °C. Prior to inoculation $Na_2S{\cdot}9H_2O$, was injected from anaerobic sterile stock solutions to final concentration of 0.04% (w/v) and pH was adjusted to 7.0 with sodium bicarbonate 10% w/v, anoxic solution (Ravot et al., 1995). This basal medium was supplemented with Noble agar (1.8% w/v) (Difco Laboratories, Detroit, MI, USA).
Growth experiments were performed in duplicate, using the basal medium (BM) with 2.0 g per liter of yeast extract. The carbon source was conducted using Glucose, Saccharose, Arabinose, Maltose, Fructose, Ribose, Gluconate, Raffinose, Manose, Lactate, Acetate, Formiate, Hidroxycinamic Acid at 20 mM.

Cell morphology and physiological characterization. Morphological characteristics of IMP6C3 isolate was observed with a phase and luminous microscope (Nikon). The presence of spores was determined by microscopic cells observation.

The isolate ability to use sodium nitrate, sodium thiosulfate and ferric chloride as electron acceptor other than sulphate was tested in basal media with lactate as carbon and energy source, where each electron acceptor was added as in a final concentration (20 mM). The growth ability with different concentration of NaCl and optimal temperature was determined. The cultures were incubated at 30 °C during 8 days, in anaerobic conditions. The isolates were subcultured at least twice under the same experimental conditions. Growth was determined by measuring the optical density at 580 nm using a UV-visible spectrophotometer (WPA light wave S2000).

***Biofilms and corrosion activity*.** Corrosion coupons of carbon steel SAE1018 (18 mm x 20 mm x 0.7 mm) surface finished with sandblast were used for this test (Mack et al., 1983). Autoclavable plastic racks containing 9 metallic coupons were placed into recirculating anaerobic reactors (Ramos Casillas et al., 2004) containing 180 mL of filtered basal medium (BM) with lactate as source carbon. *D. peptidovorans* DSM 11002 was utilized as positive control with corrosive activity and the test fluid was the basal medium with glucose as source carbon and sodium chloride, 25 g/L. The system was sterilized at 116 °C by 45 min. Medium recirculation was obtained using a peristaltic pump at a flow rate of 8 mL/min. The reactors were inoculated with 20 mL of exponential phase cultures and incubated at 30 °C to IMP6C3 isolate and 42 °C to *D. peptidovorans*, during 30 days.

For weight loss experiments, biofilms and corrosion products accumulated on the metallic coupons were completely removed by extensively cleaning under a stream of tap water and boiled during 5 min in NaOH 20%, extensively washed with tap water after with 95% ethanol and acetone and finally dried to constant weight (ASTM G1-81). Weight loss was then measured and reported in millimeters penetration per year (mmy). After the weight loss measurements, the clean coupons were also examined by optical microscopy (Nikon), at 40 X, with oblique illumination to delimit the affectations (Jones, 1996)

***Electron microscopy*.** Biofilms formed on the metallic coupons in the recirculating reactors were fixed for 2 h with 5% glutaraldehide in phosphates buffer pH 7.2 at 8 °C, and osmium tetroxide before being dehydrated by successive washes in increasing concentrations of ethanol as previously described (Bozzola and Russell, 1991) and were observed in a JSM-5900L low-vacuum electron microscope at an accelerating voltage of 10 kV. Biofilms Elemental analyses were performed by Rays X Energy Dispersive Spectroscopy (EDX).

***16S rDNA gene sequence analysis*.** Total genomic DNA was isolated from lysed bacterial cells by treatment with proteinase K and cetyl trimetyl ammonium bromide prior to extraction with phenol/chloroform/isoamyl alcohol and precipitated with isopropanol, as described by Ausubel et al., (1995). The 16S rDNA gene of the strains were amplified by adding 2 µL of DNA to a thermocycler microtube containing 5 µL PCR buffer 10X, 3 µL of 25 mM $MgCl_2{\cdot}6H_2O$, 1 µL of 10 mM deoxynucleoside triphosphate mix, 0.5 µL of 50 µM primers Fd1 and Rd6, 37.75 µL of sterile distilled water and 0.25 µL of 5U/µL *Taq* polymerase (Promega). The universal primers Fd1 (5'-AGAGTTTGATCCTGGCTCAG-3') and Rd1 (5'AAGGAGGTGATCCAGC C-3') were used to obtain the PCR product. PCR was performed by initial denaturation at 95 °C for 3 min, followed by 30 cycles of denaturation at 95 °C 1 min, annealing at 53 °C for 1min, extension at 72 °C for 2 min and finally an extension cycle of 72 °C for 10 min. Amplification fragments were cloned in the pCR® 2.1 –TOPO according to the manufacturers protocols (TOPO TA Cloning®, Invitrogen™, Life technologies, Carlsbad, California, USA). Plasmid of the clones was isolated by the Ultraclean™ 6 minute Mini Plasmid prep Kit™ according to the manufacturer's instruction (Mo Bio Labs, Solana Beach, CA 92075). The inserts were amplified using primers set M13 forward (5'-GTAAAACGACGGCCAG-3') and M13 reverse (5'-CAGGAAACAGCTATGAC-3'). The PCR products were sequenced in an ABI PRISM sequencer model 3100, 3.7 version, according to the manufacturer's protocols.

Results and discussion

Cell morphology and characterization of isolate. Anaerobes have always been considered as the dominant micro-organisms of appeared in oil reservoirs (Magot et al., 2000). Among them, sulfate- reducing and fermentative bacteria constitute an important microbial community of the oilfield environment. In this study an anaerobe isolate IMPC3 was obtained on lactate-containing medium at 30 °C from a station 1 (oilfield separator tank). IMP6C3 are bacilli, occurring singly or in chains of two cells up to 12 or more cells (Figure 1A) and positive Gram reaction. In addition, long filaments of up to 100 µm, sometimes having only a few or no, visible septations (Figure 1 B). Cells of strain IMPC3 were rod-shaped (0.5-0.7 µm wide; 5-6 µm long) (Figure 1C). Cells were motile under the light microscope when a freshly withdrawn sample was observed. Heat- resistant (80 °C, 30 min), oval endospores were observed by phase contrast Microscope (Nikon E800).

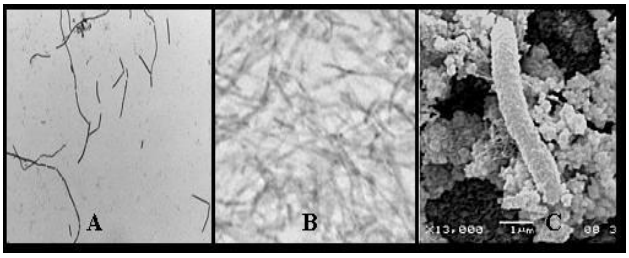


Figure 1. Isolate IMPC3: A) Bacilli, Gram positive at 600 X; B) larges ramifications at 1000X; C) on carbon steel corrosion coupon by SEM at 13 000 X, with mineral salts.

The isolate IMP6C3 required yeast extract for growth, the maximum growth yield was obtained when 2g% yeast extract and thiosulfate (20 mM) was added to basal medium,similar results were obtained by Magot et al. (1997) with *Thermoanaerobacter* and Surkov et al. (2001) with other *Dethiosulfovibrio* species, they have demonstrated that during thiosulfate utilization in presence of yeast extract there were considerable improvements in growth rates and biomass yields (Figure 2). The IMP6C3 isolate utilize, glucose, saccharose, lactate and acetate, but not utilize, arabinose, maltose, fructose, hidroxicinnamic acid, ribose, gluconate, raffinose, manitol, mannose, formiate. Its growth was increased in one logarithm in presence of ion ferric as electrons acceptor final (Figure 3). Isolate IMP6C3 growth with sodium thiosulfate in presence of yeast extract, the maximum H_2S production was of 5.5 mmol/L but not utilize sulfate, nitrate and sulfur.

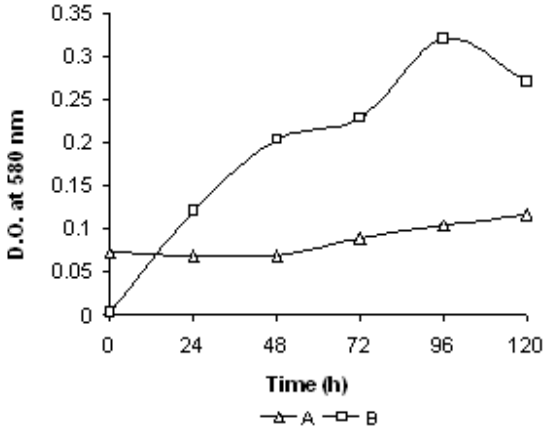


Figure 2. Kinetic growth in basal medium with lactate as carbon source and thiosulfate as final acceptor electron, optical density at 580 nm: A) 0.1g/L yeast extract; B) 2.0 g/L yeast extract.

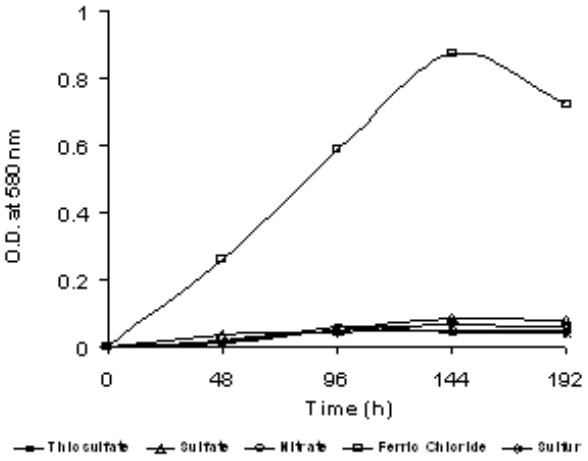


Figure 3. Kinetic growth in basal medium with glucose as source carbon and different acceptor final electrons.

Biofilms . In the mineral basal medium with lactate as carbon source and sulfate as final acceptor, the biofilms produced by IMP6C3 isolate were uniformLy distributed on the surface corrosion coupon. The biofilms were constituted by two films about 3 μm each one (Figure 4-1). On the biofilms surface were detected corrosion products (Figure 4-2C), and by the energy dispersive X-ray analysis (EDX) were detected iron, carbon, sodium, magnesium, aluminum, oxygen, phosphorus, sulfur and calcium (Figure 5C); sodium, magnesium, calcium and phosphorus, were found by De Romero et al. (2002) in biofilms produced by SRB, but these products were culture medium constituent. Under surface, there were abundant microorganisms compacted and attached on the metal (Figure 4-2B) and by EDX analysis, were detected phosphorus, carbon and oxygen, magnesium, sodium and siliceous, calcium and little quantity of aluminum, iron and sulfur probably as ferric sulfide (Figure 5B).

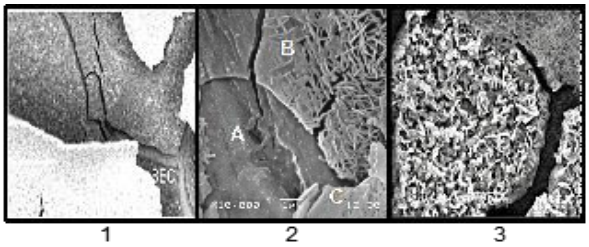


Figure 4. IMP6C3 biofilms by scan electronic microscopy: 1) Biofilm at 6 000 X, showing a crevice on the metal; 2) Two films at 10000 X: A: corrosion coupon with a pit and others affectations; B: in the internal film there are compacted bacteria with mineralization; C: Biofilm surface totally mineralized 3) cells on the surface biofilm at 4000 X.

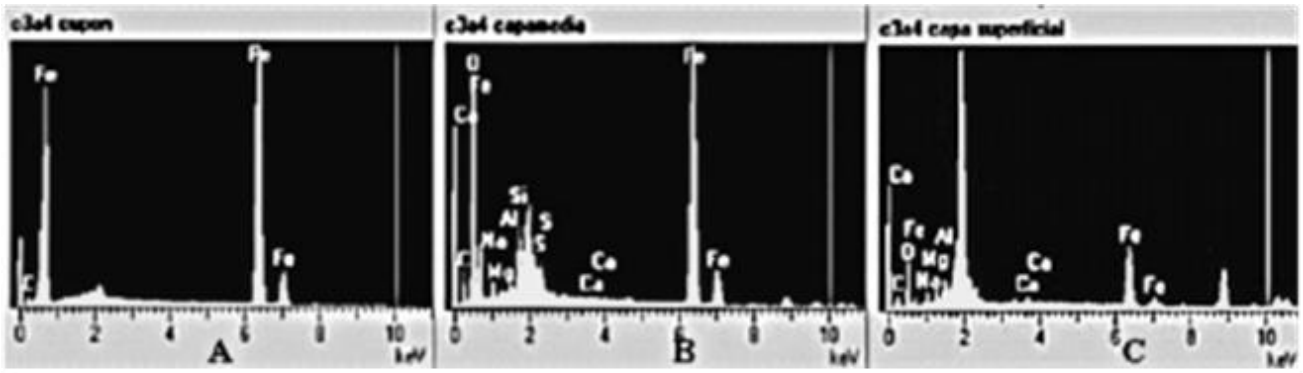


Figure 5.- *Sedimentibacter* sp. C3 EDX análisis: A) coupon corrosion; B) under biofilm surface; C) surface biofilm.

Yu Chan et al. (2002), attributed the carbon and oxygen presence to proteins, polysaccharides and hydrocarbon, suggested that they may play important roles in biofilmm formation and pit corrosion. On the metal surface was observed pits and crevice (Figure 5-2A), By EDX analysis only were found abundant iron and small quantity of carbon (Figure 5A).

Sedimentibacter sp. IMP6C3 removed fragments in thin films producing scarce but extended affectations, this corrosion type has not reported previously for this microorganism. *Sedimentibacter sp.* IMP6C3 produced a rate corrosion of 0.29 ± 0.007 mm/year, the affectations that were observed by optic microscopy at 40X, showed important deterioration. Under the test condition

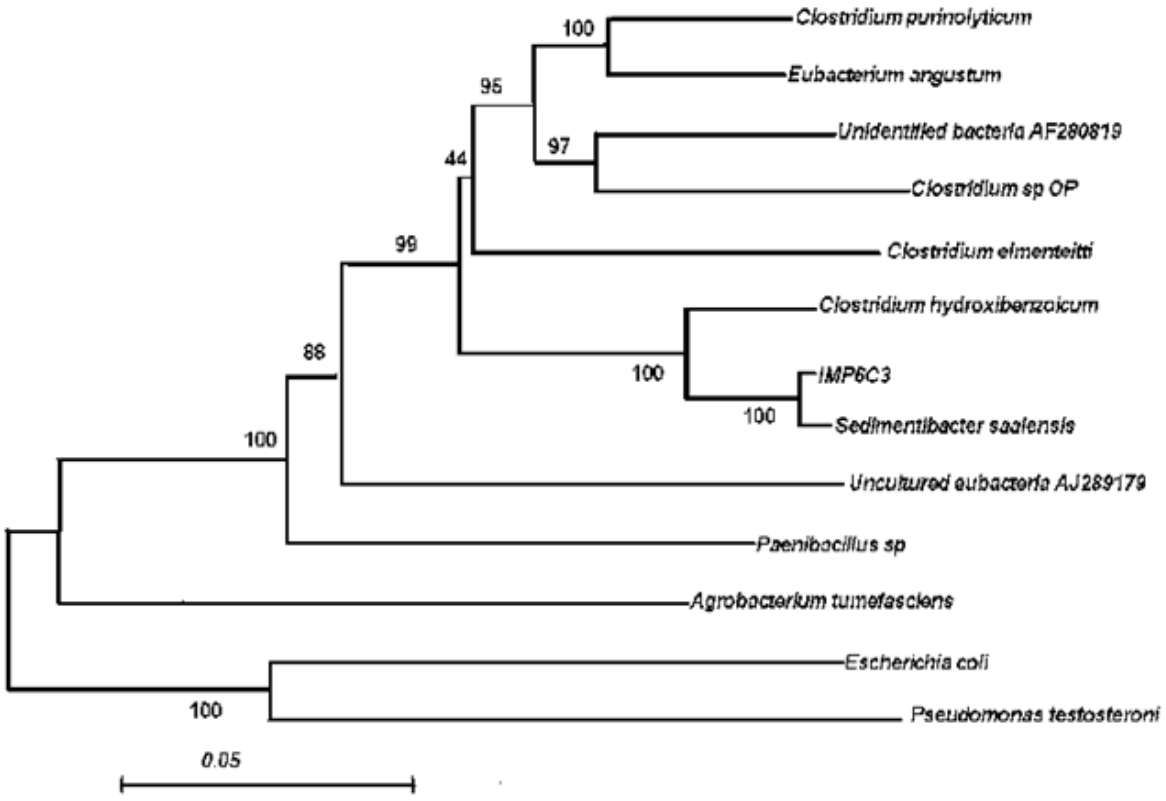


Figure 8 Isolate IMP6C3 Dendogram (own elaboration)

Corrosion activity

The rate corrosion was determined by lost weight and was calculated by D 2688-94 formula (ASTM Standard). described in this study, *D. peptidovorans* was the strain with lower rate corrosion, its produced 0.17 mm/y on the carbon steel SAE1018.

Identification of the isolate by 16S rDNA gene sequence

This sequence was used for identification of the most closely related bacterial strains in a database search to determine the taxonomic position of isolate IMPC3, as shown in the phylogenetic tree in figure 6. Only the 16S rRNA gene sequence of *S. saalensis* (Breitenstein et al., 2002), had a high level of identical nucleotides (98% over 1,475 bp). Therefore, isolate IMPC3 is referred to here as *Sedimentibacter sp.* 16S rDNA sequence analysis revealed that isolate IMP6C3 was a member of the order Clostridiales. The most closely related other species belonging to the genus *Sedimentibacter*, like *Sedimentibacter saalensis, S. hydroxybenzoicus* (formerly *C. hydroxybenzoicum* according to Breitenstein et al., 2002, and S*edimentibacter sp*. strain BRS22, exhibited levels of sequence identity to isolate KI between 94 and 95%. Much lower levels of homology to bacilli (89 to 90%) (Figure 6, right branch) were found. Other related bacteria were Clostridiaceae belonging to clostridial cluster XI (for example, *Clostridium felsineum* DSM 794) and clostridial cluster XII (e.g., *Clostridium purinolyticum* ATCC 33906 and *Clostridium acidurici* ATCC 7906). *Sedimentibacter* genus has three species, *S. hydroxybenzoicus* and *S. saalensis*, both were isolated from a freshwater pond and river sediment, respectively (Breitenstein et al., 2002), and *S. hongkongensis* isolated from a patient with bacteremia and colonic carcinoma (Woo, P.C.Y, 2001, not published). Figure 6, presents a dendogram generated by the neighbor- joining method (Saitou y Nei, 1987).

Discussion

The anaerobe bacteria isolation from gas pipelines encrustations indicates the corrosion and plugging risk (Iverson, 1987; Hamilton, 1998). One of the genera most isolated from metallic structure that had major capability to produce biodeterioration was *Desulfovibrio* (Beech et al., 1991). But the aggressive attack of the fermentative bacteria to the metallic structure, its principally because they can assimilate sulfur, organics acids (lactic, acetic, butyric, propionic) and produce sulphidric acid, by glicolytic way from glucose, lactose, sucrose or peptones; also, they utilize iron as final acceptor electrons (Erlich, 2009), and this element are in high concentration on pipelines.

On the oil separation tank and pipelines, the carbon and energy source were hydrocarbon and organics acids as product of oil degradation and this conditions were favorable to microbial growth. *Sedimentibacter* genus , had been isolated in others ecosystems as mats (Breitenstein et al., 2002), and colonic carcinoma (Woo, 2001, not published), but not was isolate from oil industry. Other fermentative bacteria were isolated on the metallic structures as *Petrotoga* (Davey et al., 1993), *Thermotoga* (Fardeau et al., 1997), *Garciella nitratireducens* (Miranda-Tello et al., 2003), *D. peptidovorans* (Magot et al., 1997), and *Thermoanaerobacter (*Fardeau et al., 2000) are fermentative bacteria isolated from oil environments, they produce sulfides from thiosulphate, but not utilize ferric ions as final acceptor electrons as *Sedimentibacter sp*. IMPC3; *Garciella, Dethiosulfovibrio* and *Sedimentibacter* are belonging to the order *Clostridiales* that can survive in oil environments.

Conclusions

The Isolate IMP6C3 was identified by 16SrDNA gene sequence as *Sedimentibacter* sp. with the closest homology with *Sedimentibacter saalensis*, for that, it suggests that this is a new species

In this study, *Sedimentibacter* sp., was determined his important corrosive capability, utilize Iron as final electron acceptor and produce biofilms on SAE1018 carbon steel. It growth is increased in 20% NaCl, and utilize sodium thiosulfate in presence of yeast extract. With these characterize, this microorganism is considered with higher risk for structure metallic, similar to *D. peptidovorans*. *Sedimentibacter* genus has not isolated from hydrocarbon pipelines and there is no evidence about its participation in metal corrosion. In this study demonstrated that *Sedimentibacter sp.* IMP6C3 has ability to biofilm production and corrosion on the carbon steel and to utilize iron as final acceptor electron.

Acknowledgments

We thank to IRD (France) for kindly providing the *D. peptidovorans* DSM 11002 strain for the corrosion experiments, QBP Rafael García Esquivel of the Mexican Institute of Petroleum for providing the biofouling Corrosion samples

References

Ausubel F.M., Brent R., Kingston R.E., Moore D.D., Seidman J.G., Smith J.A., Struhl K. (1995). Short protocols in molecular biology, 3rd ed. John Wiley and Sons Inc., New York, N. Y.

Balch W.E., Fox G.E., Magrum R.J., Woese C.R., Wolfe R.S. (1979). Methanogens: reevaluation of a unique biological group. *Microbiol Rev*. 43: 260-296.

Beech I.B., Gaylarde C.C., Smith J.J., Geesey G.G. (1991). Extracellular polysaccarides from Desulfovibrio desulfuricans and Pseudomonas fluorescens in the presence of mild and stainless steel. *Appl Microbiol Biotechnol*., 35: 65-71

Bozzola J.J., Russell L.D. Electron microscopy: Principles and Techniques for Biologist; Jones and Bartlet Publishers.U.S.A.

Breitenstein A., Wiegel J., Haertig C., Weiss N., Andreesen J.R., Lechner U. (2002). Reclassification of Clostridium hydroxybenzoicum as Sedimentibacter hydroxybenzoicus gen. nov. comb. nov., and description of Sedimentibacter saalensis sp. nov. *Int. Jour. Syst. Evol. Microbiol.,* 52:801-807

Cord Ruwish R. A quick method for the determination of dissolved and precipitated sulfides in cultures of sulfate-reducing bacteria. (1985). *Jour. Microbiol. Meth.* 4: 33-36.

Davey M. E., Wood W.A., Key R., Nakamura K., Stahl D.A. (1993). Isolation of three species of Geotoga and Petrotoga: two new genera, representing a new lineage in the bacterial line of descent distantly related to the Thermotogales., *Syst apl Microbiol.* 16: 191-200.

Ehrlich H.L., Newman D.K. (2009). Geomicrobiology. Fifth edition, CRC Press, USA. p. 498-526.

Fardeau M-L, Magot M., Patel B.K.C., Thomas P., Garcia J-L (2000). *Thermoanaerobacter subterraneus sp*. nov. A novel thermophile isolated from oilfield water. *Int. J. Syst Evol Microbiol.,* 50: 2141-2149.

Fardeau M-L., Ollivier B., Patel B.K.C., Magot M., Thomas P., Rimbault A., Rocchiccioli F., Garcia J-L. (1997). *Thermotoga hypogea sp*. nov. a xylanolytic, thermophilic bacterium from an oil-producing well. *Int. J. Syst. Bacteriol.,* 47: 1013-1019.

Ferrari M. D., De Mele F.L., Videla H. A. (eds) (1995). Manual práctico de Biocorrosión y Biofouling para la Industria. Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo, Red Temática XVc. BIOCORR. P. 8

Jones D.A. Principles and Prevention of corrosion. (1996). 2nd edition; Prentice hall, Saddle River, NJ, USA.

Jones D.A., P.S. Amy (2002). A thermodynamic interpretation of microbiologically influenced corrosion. *Corrosion*, 58: 638-645.

Hungate, R. E. (1969). A roll tube method for cultivation of strict anaerobes, p. 117-132. In J. R. Norris and D. W. Ribbons (Ed.)

Ribbons (ed.), Methods in microbiology, vol. 3b. Academic Press, London.

Koch G.H, Brongers M.P.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. (2002). Suppl. Mat. Perform. pp.2-8

Mack R.D., Wilhelm S.M., Steinberg B.G., (1983). Laboratory corrosion testing of metals and alloys in environments containing hydrogen sulfide. pp. 246-259 in Laboratory Corrosion Tests and Standards, ASTM special technical publication 866. Eds. Gardner S. Haynes and Robert Bahoain, USA

Magot M., Ollivier B., Patel B. K. C. (2000). Microbiology of petroleum reservoirs. *Antonie van Leewenhoek* 77: 103-116.

Magot M., Ravot G., Campaignolle X., Ollivier B., Patel B.K., Fardeau M.L., Thomas P., Crolet J.L., García J.L. (1997). *Dethiosulfovibrio peptidovorans* gen. Nov., sp. Nov., a new anerobic, slightly halophilic, thiosulfate-reducing bacterium from corroding offshore oil wells. *Int. J. Syst. Bacteriol.,* 47: 818-824.

McInerney M.J., Sublette K.L. Petroleum Microbiology: Biofouling, souring, and improved oil recovery. (1997). Manual of Environmental Microbiology. USA, Cap. 65: p. 600-607.

Miranda-Tello E., Fardeau M. L., Sepúlveda J., Fernández L., Cayol J. L., Thomas P., B. Ollivier. (2003). Garciella nitratireducens gen. nov., sp. nov., an anaerobic, thermophilic, nitrate- and thiosulfatereducing bacterium isolated from an oilfield separator in the Gulf of Mexico. *Int. Jour. of Syst. Evol. Microbiol.,* 53: 1509–1514.

Ramos Casillas L. (2004). Inhibición de la adhesión específica de bacterias sulfatorreductoras a acero al carbon SAE1018. Tesis de Licenciatura. UPIBI-IPN, México.

Ravot G., Ollivier B., Magot M., Patel B.K.C., Crolet J.L., Fardeau M.L., García J.L. (1995). Thiosulfate reduction, an important physiological feature shared by members of the Order Thermotogales. *Appl. Environ. Microbiol.* 61: 2053-2055.

Saitou N., Nei M. (1987). The neighbor-joining method: a new method for reconstructing phylogenetic trees. *Mol Biol. Evol.* 4: 406-425.

Surkov A.V., Dubinina G.A., Lysenko A.M., Glöckner F.O, Kuever J. (2001). *Dethiosulfovirio russensis* sp. Nov., *Dethiosulfovibrio marinus sp.,* nov. and *Dethiosulfovibrio acidaminovorans sp.* Nov., novel anaerobic, thiosulfate- and sulfur- reducing bacteria isolated from 'Thiodendron' sulfur mats in different saline environments*. Int Jour Syst Evol Microbiol*., 51: 327-337.

Van Hamme J.D., Singh A., Ward O.P. (2003). Recent advances in petroleum microbiology. *Microbiol Mol Biol Rev.,* 67: 503–549.

Von Wolzogen Kuhr, C.A.H., van der Vlught (1934). De grafiteering va giettijzer al seen electrobiochemisch process in anaerobic gronden. *Water.,* 18: 147-165.

Woo P.C.Y., Teng J. L. L., Leung K., K. P., Lau S.K.P., Wong M. K. M., Yuen K. (2004). Bacteremia in a patient with colonic carcinoma caused by a *Sedimentibacter* species: *Sedimentibacter hongkongensis* sp. *nov. Diagnostic Infect Dis.*, 50: 81-87.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química de Alimentos

Universidad Autónoma Metropolitana
QV75

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Determinación del índice de saponificación de once margarinas de mesa mediante un método a microescala

Rodríguez Arzave Juan Antonio*, Hernández Torres Mario Alberto, Estrada Garza Edgar Allan, Molina Garza Zinnia Judith

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Biológicas, Departamento de Química, Av. Pedro de Alba s/n, Ciudad Universitaria, C.P. 66450, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

*Autor para correspondencia: jarzave@hotmail.com

Recibido:

04/abril/2016

Aceptado:

18/agosto/2016

Palabras clave

Índice de saponificación, margarinas, micrométodo

Keywords

Margarine, micromethod, saponification value

RESUMEN

La margarina es una emulsión de aceite vegetal, grasas mixtas, agua, sólidos de leche y aditivos alimenticios. Es un ingrediente fundamental en todas las cocinas, especialmente en la panificación y repostería, confiriéndole un exquisito sabor a los alimentos. En esta investigación se evaluó el Índice de saponificación (IS) de once margarinas mediante el empleo de un método a pequeña escala, basado en la Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981, a consecuencia de la falta de este parámetro de calidad en la legislación mexicana para margarinas. El procedimiento implementado permitió evaluar el IS de las muestras analizadas con una precisión muy aceptable. Las once margarinas ensayadas presentaron IS comprendidos entre 116.94 y 171.73, los cuales revelan que las margarinas contienen una gran proporción de ácidos grasos de cadena media y larga. Este trabajo se adhiere a la propuesta de que la legislación mexicana considere la inclusión de micrométodos perfectamente validados para la determinación de parámetros químicos en margarinas.

ABSTRACT

The margarine is an emulsion of vegetable oil, mixed fats, water, milk solids and food additives. It is an essential ingredient in all cuisines, especially in the baking and pastry, giving it an exquisite taste to foods. In this research we evaluated the saponification Number (IS) from eleven margarines by using Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981 based method following an small scale method, as a result of the lack of this parameter of quality in Mexican legislation for margarines. The implemented procedure allowed to evaluate the saponification value of the analyzed samples and provided records with very acceptable accuracy. Margarines showed IS ranged from 116.94 to 171.73, which reveal that them contain a large proportion of medium chain fatty acids and long. This research supports the proposal that Mexican laws consider the inclusion of validated micromethods to determine chemical parameters in margarines.

Introducción

La margarina es un producto alimenticio organolépticamente similar a la mantequilla, es obtenida mediante hidrogenación completa o parcial de aceites vegetales (Zúñiga y Pérez, 2010). Por su agradable aroma, palatabilidad, facilidad para fundir y untarse y su bajo costo, es utilizada ampliamente en la preparación de múltiples platillos culinarios o simplemente como aderezo en el pan. En la cocina mexicana, ha desplazado a la manteca como sazonador en la preparación de alimentos, lo que sugiere un papel importante en la formación de sabores durante el calentamiento. Las hay tanto de mesa (barra o recipiente) así como industriales, éstas últimas se utilizan en procesos de repostería, panificación y pastelería (Badui, 2013).

La margarina es un tipo de emulsión plástica, semisólida de aceite-agua, en una proporción 60-80:20-40(NMX-F-016-SCFI-2007). La fase oleosa consiste de un aceite vegetal como el de algodón, soya, maíz y girasol, así como, grasas animales fraccionadas procedentes o no de la leche (Griguol et al., 2005; Revista del Consumidor, 2011). La fase acuosa está constituida por sal y sólidos de leche (proteínas y azúcares), además de distintos aditivos permitidos tales como espesantes, emulgentes, acidulantes, colorantes, conservadores y aromas (Eroski Consumer, 2014).

Por su elevado valor calórico de hasta 900 kcal/100g, constituyen una fuente de energía para aquellos individuos que realizan un trabajo físico intenso, deporte, o para niños y adolescentes que están en edad de crecimiento. Además, son alimentos libres de colesterol. Sin embargo, son objeto de rechazo por los nutriólogos debido al contenido de grasas saturadas y grasas "*trans*" (Bejarano et al., 2002; Revista del Consumidor, 2011).

Hasta el año 2015, México reportó una producción anual de 37,400 toneladas de margarina y se importaron 2,923 toneladas entre mantequillas, margarinas y pastas para untar. La producción nacional de margarinas representó ingresos por 891,216 miles de pesos (SIAP, 2015). Por ello, la caracterización y contenido de lípidos, agua y sal, así como el monitoreo de las modificaciones organolépticas que sufren durante su procesamiento y almacenamiento, son importantes en relación a su calidad, funcionalidad y valor económico.

Entre los parámetros analíticos ampliamente utilizados para evaluar la calidad de grasas y aceites vegetales se encuentran el índice de saponificación, el índice de yodo e índice de peróxidos (Chira et al., 2009). El índice de saponificación (IS) es expresado como el número de miligramos de KOH requeridos para saponificar los ácidos grasos presentes en un gramo de grasa y su valor es un reflejo del peso molecular promedio de los acilglicéridos que constituyen la grasa. Si tomamos en consideración que, en la reacción de saponificación, un mol de grasa o aceite reacciona con tres moles de KOH, cada mol de grasa consumirá 168,000 mg de KOH, por lo tanto, el IS de una grasa= 168,000/Peso Molecular de la grasa. Es decir, el índice de saponificación de una grasa es inversamente proporcional a su peso molecular promedio (Bahl, 2004). A pesar de ello, la normativa mexicana para margarinas no brinda información sobre este parámetro de estructura y calidad, por tal motivo, esta investigación fue emprendida con el propósito de determinar el índice de saponificación de 11 margarinas de mesa que se comercializan en Monterrey y su área metropolitana, empleando para su evaluación un micrométodo basado en la Norma Mexicana NMX-F-174-S-1981 (Saucedo, 2013).

Metodología

Muestra de trabajo

Las once muestras de trabajo fueron adquiridas mediante un muestreo aleatorio en establecimientos comerciales ubicados en las ciudades de Monterrey y San Nicolás de los Garza, N. L. Se consiguieron margarina Hill Country y Caperucita en presentación recipiente de 425 g, así como margarina Great Value de 190 g; margarina de las marcas Alpino, Aurrera, Chilchota, Iberia, La villita, Norteñita, Primavera y Soriana, en presentación en barra de 90 gramos. Las muestras fueron mantenidas bajo refrigeración a 4 °C hasta su análisis.

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 margarina, con precisión de 0.0001 gramo usando una balanza analítica Velab VE-204. Con una pipeta marca Trasferpette® S, se adicionó 1 mL de Ciclohexano para disolver la muestra y luego 5 mL de la solución etanólica de Hidróxido de potasio 0.71N. El matraz se acopló a un condensador para reflujo marca Provitec PVT-MEC-0015 y se armó un sistema múltiple, ensamblando 8 unidades para reflujo a microescala conectados en serie y dispuestas en forma circular. Se montaron dos de estos sistemas 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, el

conjunto de matraces se colocó sobre un par de parrillas eléctricas con disco calefactor marca Taurus modelo Ares y se aplicó calor, manteniendo el reflujo durante 60 minutos. Al término de ese lapso, se apagaron y retiraron las parrillas de calentamiento y se permitió fluir el agua fría durante 5 minutos adicionales para el enfriamiento total del sistema. Una vez transcurrido el tiempo establecido, los matraces fueron retirados y en su interior se colocó una barra magnética de 10 mm x 3 mm marca Spinbar y se añadieron 2 gotas de fenolftaleína al 0.1% p/v. El KOH residual se tituló contra una solución valorada de HCl 0.5 N dispuesta en una microbureta para titulometría (Baeza, 2003) (Figura 1). El punto final de la titulación se detectó cuando el color de la solución viró del rosa al color inicial de la margarina en solución. Se realizaron entre 10 y 12 ensayos para cada muestra. Además, se corrió un ensayo como blanco sometiendo 5 mL de la solución alcohólica 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:

$$Índice\ de\ saponificación = \frac{(A-B)(N)(56.11)}{m}$$

Donde:
A: Volumen de solución de HCl gastados en la titulación del blanco
B: Volumen 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

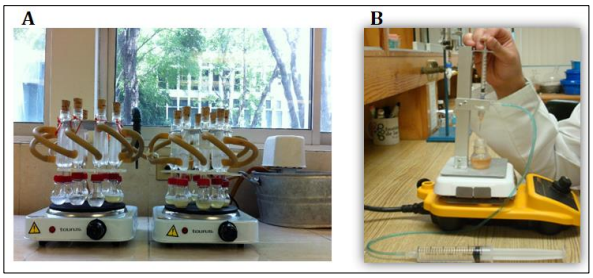


Figura 1. A. Sistema múltiple de reflujo a microescala**, B.** Microbureta para titulometría**.**

Resultados y discusión

El micrométodo aplicado permitió determinar el índice de saponificación para las once margarinas que se incluyeron en este estudio. Los datos obtenidos fueron sometidos a una evaluación estadística y los resultados se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Estadística descriptiva de los registros obtenidos durante la determinación del Índice de saponificación de diferentes margarinas de mesa.

Grasa	n*	Índice de saponificación promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación	Intervalo de confianza
Alpino	12	155.05	3.99	2.57	152.52 - 157.59
Aurrera	10	169.23	2.62	1.55	166.08- 174.82
Caperucita	11	157.62	2.27	1.43	156.10 - 159.14
Chilchota	11	161.27	2.88	1.78	157.49 - 167.38
Great Value	11	150.39	1.77	1.18	147.95 - 154.36
Hill Country	11	116.94	1.54	1.31	115.91 - 117.98
Iberia	12	171.73	3.41	1.98	169.56 - 173.90
La Villita	12	144.04	1.39	0.96	143.17 - 144.93
Norteñita	11	141.89	2.57	1.81	140.17 - 143.62
Primavera	12	160.42	1.87	1.16	159.24 - 161.61
Soriana	11	166.27	2.77	1.66	164.41 - 168.13

*, n=número de repeticiones

En ella se observa que los índices de saponificación determinados fluctuaron entre 116.94 para la margarina Hill Country hasta 171.73 para la margarina de la marca Iberia. Los coeficientes de variación mostraron un valor máximo de 2.57, revelando que el método a pequeña escala genera resultados con una aceptable reproducibilidad. La prueba estadística Kolmogorov Smirnov reveló que, los índices de saponificación generados por las once margarinas procesadas se ajustan a una distribución normal. Al comparar los IS promedio de las margarinas mediante el empleo de un análisis de varianza (ANOVA), la prueba reveló que, los índices muestran una alta diferencia significativa entre sí ($F=403.359$, $p<0.01$). Adicionalmente, los datos fueron sometidos a un análisis múltiple de medias empleando el test de Tukey encontrándose la existencia de 8 grupos, el primero y tercero lo conforman las margarinas Hill Country y Great Value respectivamente; los seis grupos restantes se hayan conformados por un par de margarinas, cuyos índices de saponificación no presentan diferencia significativa entre sí. Los grupos establecidos son Norteñita y Villita, Alpino y Caperucita, Caperucita y Primavera, Primavera y Chilchota, Soriana y Aurrera y el último formado por las margarinas Aurrera e Iberia.

En una investigación realizada en Costa Rica, en la que se analizaron 13 margarinas diferentes, se determinó que los Índices de saponificación fluctuaron en un rango comprendido entre 110 y 192 (Castro Bolaños et al., 2005). Las once diferentes margarinas que formaron parte de nuestro estudio mostraron valores que concuerdan con dicha escala. Adicionalmente, el grupo de trabajo de Tiwari en la India, encontró que dos margarinas preparadas por ellos mostraron IS entre

165.51 y 168.82, mientras que una margarina comercial exhibió un IS de 159.10 (Tiwari et al., 2014).

Hemos de recalcar que las determinaciones en esta investigación se hicieron empleando un micrométodo que emplea una menor cantidad de muestra y, por otra parte, para la titulación se utiliza una microbureta especial; este dispositivo está integrado por una jeringa desechable para tuberculina de 1 mL con aguja de 25G x 16 mm (25Gx5/8"), para la adición del agente titulante; la cual libera gotas con un volumen muy pequeño y en consecuencia un menor número de moles es consumido durante la valoración, en comparación al volumen de las gotas liberadas por una bureta convencional, lo que repercute en el empleo de una menor cantidad de agente titulante en la determinación del IS, obteniéndose valores más precisos. Por otra parte, en la elaboración de la margarina se emplean diferentes aceites vegetales y grasas animales cuyo IS es variable.

En virtud a que el Índice de saponificación de una grasa o aceite es inversamente proporcional a su peso molecular promedio (Bahl, 2004), se estimó que las margarinas contienen acilglicéridos con un peso molecular promedio entre 978 g/mol y 1437 g/mol con una gran proporción de ácidos grasos de cadena media y larga.

Conclusiones

El micrométodo adaptado permitió evaluar el Índice de saponificación de once margarinas de mesa con una aceptable reproducibilidad. Los índices de saponificación fluctuaron en un rango comprendido entre 116.94 a 171.73 lo que refleja que las margarinas contienen gran proporción de ácidos grasos de cadena media y larga.

Consideramos conveniente que las instituciones gubernamentales dirijan su atención a esta alternativa, para su inclusión en la normativa, dado que ha demostrado ser preciso, rápida, económica y ecoamigable.

Referencias

Badui, S. (2013). Química de los Alimentos. 5ª Ed. Pearso, pp. 253-255.

Baeza A. (2003). Microbureta a microescala total para titulometría. *Revista Chilena de Educación Científica.* 1: 4-7.

Bahl A. (2004). Organic Chemistry for Competitive Examination. 1 ª Ed. S. Chand Company LTD.

Bejarano E., Bravo M., Huamán M., Huapaya C., Roca A. y Rojas E. (2002). Tabla de Composición de Alimentos Industrializados. Perú. Instituto Nacional de Salud. Centro Nacional de Alimentación y Nutrición.

Castro Bolaños M., Herrera Ramírez C.H., Lutz Cruz G. (2005). Composición, Caracterización y Potencial aterogénico de aceites, grasas y otros derivados producidos o comercializados en Costa Rica. *Acta Médica Costarricense.* 47: 36-42.

Chira N., Todasca C., Nicolescu A., Paunescu G and Rosca S. (2009). *U.P.B. Sci. Bull., Series* B. 71: 3-12.

Eroski Consumer. (2014). Margarina o Mantequilla, esa es la cuestión: Guía de compra margarina y mantequilla. Eroski S. Coop. p, 12-19.

Griguol C.V.I., León C.M., Vicario R.I.M. (2005). Contenido en ácidos grasos trans de las margarinas: evolución en las últimas décadas y tendencias actuales. *Archivos latinoamericanos de Nutrición,* 55: 367-374.

NMX-F-174-S-1981. Alimentos para humanos. Determinación del Índice de Saponificación en Aceites y Grasas Vegetales o Animales. Secretaria de Salubridad. Dirección general de laboratorios de salud pública.

NMX-F-016-SCFI-2007. Norma mexicana de margarina para mesa, especificaciones. Secretaria de comercio y fomento industrial. Dirección general de normas.

Revista del Consumidor. (2011). Estudio de calidad: margarinas. ¡A la sartén con ellas!, pp. 28-46.

Saucedo Jasso L.E. (2013). Adaptación a nivel microescala del método para la Determinación del Índice de Saponificación en aceites y grasas comestibles. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Nuevo León, México.

SIAP (Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera). (2015). Boletín de la Leche octubre-diciembre 2015. SAGARPA.

Tiwari, S., Chetana, R., Puttaraju, S., Khatoon, S. (2014). Physico-chemical characteristics of burfi prepared by using médium chain triglyceride rich margarines. *J. Food Sci. Technol.* 51: 136-141.

Zúñiga E., y Pérez C. (2010). Efectos de las dietas enriquecidas con margarina sobre el cronotropismo auricular y la potenciación posreposo ventrícular derecha de ratas sprague-dawley. *Revista de la Facultad de Medicina*. 33: 42-46.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Análisis térmico de los carbohidratos

De Ita de la Torre Antonio*, Flores Días Georgina, Flores Sánchez Daniel

Área de Ciencia de Materiales, UAM-A. Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas, Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México, C.P. 02200, México.

*Autor para correspondencia: add@correo.azc.uam.mx

Recibido:

23/mayo/2016

Aceptado:

16/agosto/2016

Palabras clave

Análisis térmico, azúcar, frutas

Keywords

Thermal analysis, sugar, fruits

RESUMEN

Los carbohidratos o hidratos de carbono se conocen también como azúcares o sacarosas. Así, la sacarosa es un disacárido formado por una molécula de glucosa y una de fructuosa. En este trabajo se investigó por medio de TGA el comportamiento térmico del azúcar de caña y de la remolacha o betabel, así como también del azúcar de caña del tipo de mascabado y la estevia. Además se analizaron varias mezclas de agua y azúcar hasta 300 °C, para verificar si de esta forma pueden encontrarse en las frutas y verduras. También se verificó el comportamiento térmico de la miel de abeja.

ABSTRACT

Carbohydrates are also known as sugar or sucrose. Thus, sucrose is a disaccharide consisting of one glucose and fructose. In this paper, we investigated by TGA and DTA the behavior of sugar cane and beet or sugar beets, and the sugar of the type of mascabado and stevia. In addition, various mixtures of water and sugar were analyzed up to 300 °C to elucidate if in this type of structure can be found in fruits and vegetables. In addition, the thermal behavior of honey was measured.

Introducción

La palabra carbohidratos se utiliza de un modo muy general para designar al azúcar. En su concepto más amplio se refiere al azúcar común o sacarosa.

Los carbohidratos se pueden dividir en simples y complejos por su capacidad de ser absorbidos o no por el organismo. Aunque esta división los separa también por la cantidad de moléculas que los forman. Así los *simples* son: monosacáridos: como la glucosa o fructosa; disacáridos: formados por la unión de dos monosacáridos iguales o distintos como la lactosa, maltosa, sacarosa, etc. y finalmente los oligosacáridos que se forman de hasta 20 unidades de monosacáridos. Mientras que los *complejos* son polisacáridos que están formados por la unión de más de 20 monosacáridos simples. Funcionan como una reserva como el almidón, glucógeno y dextranos. Finalmente se pueden clasificar como carbohidratos con una función estructural como es el caso de la celulosa y los xilanos (Weiner y Cavero, 2005).

Los disacáridos más importantes son la sacarosa que es la unión de una glucosa y una fructosa, y la lactosa que resulta de una glucosa y una galactosa.
La fructosa, o levulosa, es una forma que se encuentra en los vegetales, las frutas y la miel. Tiene la misma fórmula empírica que la glucosa pero con diferente estructura, es decir, es un isómero de ésta. Es también una hexosa (6 átomos de carbono), pero cicla al contrario que la glucosa. Su poder energético es de 4 kilocalorías por cada gramo y se pensó que sería adecuada para los diabéticos, pero debe ser descompuesta por el hígado, a diferencia de la glucosa que puede ser aprovechada por cualquier célula directamente. Así que por esa razón se perdió el interés en la fructuosa. La fórmula química de las dos es $C_6H_{12}O_6$ (Weiner y Cavero, 2005).

La sacarosa se obtiene principalmente de la caña de azúcar o de la remolacha o betabel. El 27% de la producción total mundial se realiza a partir de la remolacha y el 73% a partir de la caña de azúcar. Funde a los 160 °C y su estructura cristalina es monoclínica (Weiner y Cavero, 2005).

El problema que se quiere resolver en este trabajo es saber la influencia del contenido de azúcar en las frutas y verduras en la pérdida de agua. Está claro que los carbohidratos son el segundo componente de las frutas y verduras. Como se sabe (De Ita et al., 2015 a, b) las frutas en general están formadas por un promedio de 90% de agua, con un 8% de glúcidos o azúcares, un 1.5% de fibra y el resto en proteínas, vitaminas, sales minerales, aromas y pigmentos. Mientras que las verduras contienen en promedio un poco menos de agua, un 75% y además un 10% de carbohidratos, un poco más de fibra que las frutas, un 4%, también un poco más de proteínas un 3%, conteniendo además lípidos, calcio, carotenos, vitaminas, aromas y pigmentos.

Así que en resumen el problema se plantea así: De ese posible 8% de azúcar en las frutas o 10% en las verduras ¿Cómo se comportan los carbohidratos térmicamente y cuánto pueden influenciar en la pérdida de agua o en general a la pérdida de peso? Por eso se decidió estudiar el azúcar y algunos de sus variantes en este contexto.

Metodología

Se utilizó un equipo de análisis térmico Shimadzu DTG-60. Se obtuvieron las curvas por medio del Análisis Termogravimétrico, por sus siglas en inglés, TGA. El calentamiento fue programado de la temperatura ambiente hasta 300 °C, a una rapidez de calentamiento de 10 °C por minuto. Porque en ese intervalo de temperaturas se han estudiado las frutas y verduras en los trabajos previos. Se utilizó un flujo de gas de protección de nitrógeno con un gasto de 10 cm^3 por minuto. Las muestras tenían una masa en promedio de unos 15 miligramos. Se utilizó agua pura, azúcar de caña y de remolacha común, sin ninguna preparación especial. La estevia se tomó de un sobre comercial y la miel es de abeja 100% pura. Se fabricaron 40 cm^3 para cada porciento de solución de agua con azúcar y se agitó hasta tener una solución homogénea.

Resultados y discusión

Al analizar los azucares se ve una pequeña diferencia entre azúcar de caña y azúcar de remolacha o betabel, pero solo para temperaturas cercanas a los 300 °C. Estos resultados se muestran en la figura 1, donde están el azúcar de caña en color naranja, la de betabel en color azul y el azúcar de caña en tipo mascabado, en color amarillo.

Prácticamente los tres azucares mantienen constante su masa hasta los 215 °C donde se inicia una pérdida que no termina dentro de los parámetros del experimento. A los 300 °C se tiene una pérdida de masa del 41% para el azúcar de caña. Le sigue el azúcar de betabel con 53% y finalmente el azúcar de caña tipo mascabado con un 55%.

A este grupo se añadió: la miel y la estevia, los resultados se muestran en la figura 2. Aquí se encuentra que sus pérdidas de masa se producen a menores temperaturas y en varias etapas.

La miel según algunos autores está formada en promedio por: agua 18%, fructosa 38%, glucosa 31%, sacarosa 1%, maltosa 7% y otros azúcares 5%. Aunque existen muchas variedades de miel dependiendo de las flores de las que las abejas se alimentan (Mendes et al., 1996).

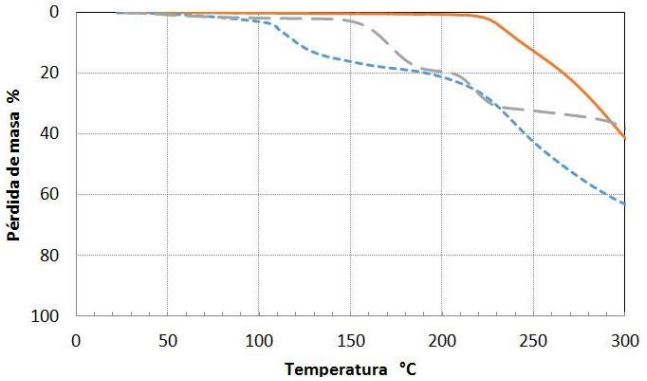


Figura 1. Pérdida de masa contra la temperatura de las muestras de azúcar: de color naranja azúcar de caña, de color azul azúcar de betabel y de color amarillo azúcar de cama tipo mascabado.

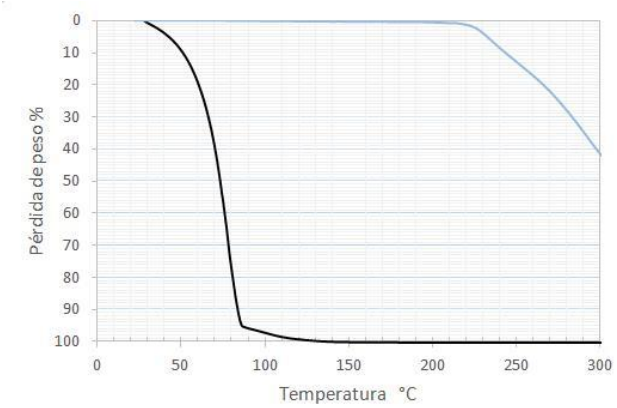


Figura 2. Pérdida de masa contra la temperatura de las muestras de miel (línea en trazos cortos) y estevia (línea en trazos largos) y en comparación del azúcar de caña (línea continua).

Las dos curvas, de la miel y la estevia se separan de la horizontal a los 60 °C donde inician su pérdida de masa. La miel a 104 °C inicia la primera etapa de pérdida que termina a los 190 °C con una pérdida del 20%. La segunda etapa no termina aún a los 300 °C pero ya tiene una pérdida acumulada de un 62%. Mientras que la estevia se mantiene casi estable hasta los 150 °C y termina la primera caída cerca de los 200 °C con una pérdida también del 20%. Una segunda etapa termina a los 240 °C y con un acumulado de 32% en pérdida de masa. Se ve otra etapa que tampoco termina en el intervalo del experimento con una pérdida acumulada del 38% a los 300 °C. Como las curvas se van a comparar con los trabajos realizados en las frutas y verduras, el intervalo de temperaturas se restringió a esos valores porque corresponden a los valores ya reportados en los trabajos anteriores (De Ita et al., 2015 a, b).

También se prepararon soluciones de agua con azúcar de caña. Iniciando con agua sola y luego variando el contenido de azúcar de 10% en 10% hasta llegar a 90%. En la figura 3 aparece, el agua sola (en color negro) y el azúcar de caña (en color azul).

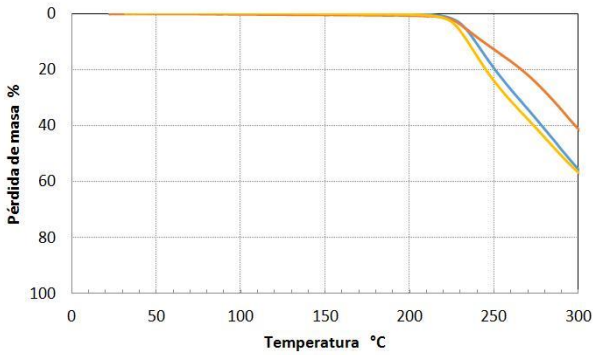


Figura 3. Pérdida de masa contra la temperatura de las muestras de agua (color negro) y azúcar de caña (color azul).

La descripción del comportamiento de la curva del agua es: una gran pérdida continua desde la temperatura de inicio del experimento con una notable inflexión a los 85 °C y una de pérdida de 95% y luego muy lentamente el resto de los 5% hasta los 120 °C. La curva del azúcar de caña ya se describió arriba pero nuevamente la descripción es: se mantienen constante la masa hasta los 215 °C donde se inicia una pérdida que no termina dentro de los parámetros del experimento. A los 300 °C se tiene una pérdida de masa del 41%.

En la figura 4 se muestran las curvas de las soluciones de agua y azúcar.

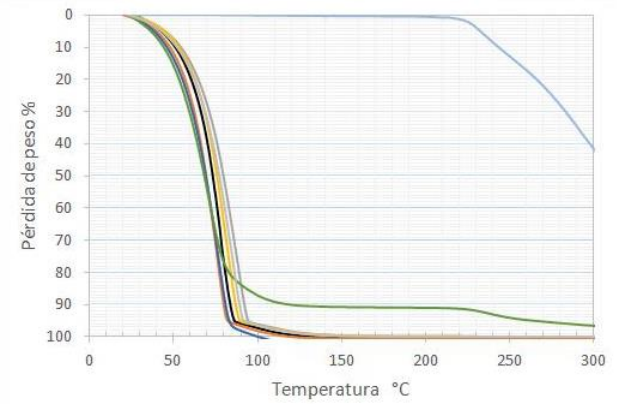


Figura 4. Pérdida de masa contra la temperatura de las muestras de las soluciones de agua y azúcar.

Todas las proporciones preparadas hasta el 90% caen al lado de la curva del agua. La mayoría cae del lado derecho de la del agua y es un poco extraño que un par de ellas se presenten del lado izquierdo y hasta con una pérdida ligeramente mayor de masa.

Por esta razón se preparó una muestra con 99% de azúcar y 1% de agua, de color verde en la gráfica 4, que es la única que presenta un pérdida menor de masa, el 90% y se estabiliza hasta cerca de los 215 °C, recordando a esa temperatura la caída que presenta el azúcar. La pérdida es muy pequeña un 6%. A los 300 °C mantiene sólo un 4% de su masa inicial

Al revisar la literatura en un estudio del tratamiento del bagazo de caña de azúcar se encontró que ellos obtuvieron unas curvas muy similares a las determinadas aquí, pero que ocurren a temperaturas más altas (Torres y Miranda, 2007).

Discusión

En principio no hay grandes diferencias entre las azucares de caña, de betabel y la tipo mascabada. Si las frutas y verduras tuvieran esta azúcar como componente principal su contribución se notaría a partir de los 215 °C, y de ahí a los 300 °C contribuiría con un 40% o 50% del total de la parte que tiene la azúcar en las frutas o sea 10%. Esto es en total podría contribuir solo con un 4% o 5% como máximo a la pérdida de masa a los 300 °C. Si se observa una inflexión en las curvas de las frutas y verduras a 215 °C. En algunos casos el porcentaje de esa caída podría explicar muy bien esa contribución. Como se puede observar en la figura 5 de los trabajos anteriores (De Ita et al. 2015 a, b). Un excelente ejemplo es el higo en la curva de color café, donde los porcentajes concuerdan.

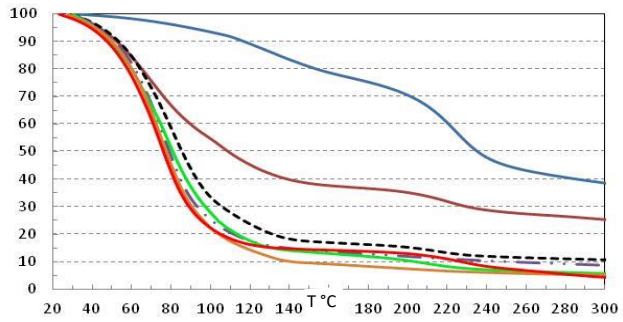


Figura 5. Pérdida de agua en algunas frutas y verduras. Las curvas son uva pasa de color azul, higo color café, papaya en negro, fresa en morado, toronja en verde, frambuesa en rojo y pera en café.

Una información que se encontró al final del trabajo, al investigar a fondo el tipo de azúcar tienen las frutas, resulta que muchas de ellas tienen muchos tipos y en diferentes proporciones como se muestra en la tabla 1, a continuación. Algunas de estas frutas y verduras aún no se han probado en nuestros experimentos previos.

Tabla 1. Contenido de azúcar total y al menos cinco tipos de ellas en algunas frutas y verduras en porciento, según la National Nutrient Database (2016).

%	Humedad	Glucosa	Fructuosa	Sacarosa	Maltosa	Otras	Total
naranjas	86.8	2.2	2.5	4.2	0.3	-	8.9
guayaba	86.1	1.2	1.9	1.0	-	-	6.0
ciruela	32.4	28.7	14.8	0.5	-	-	44.0
sandía	91.5	1.6	3.3	3.6	0.5	-	9.0
zanahoria	87.8	1.0	1.0	3.6	-	0.5	6.6
jitomate	94.0	1.1	1.4	0.0	-	0.5	2.5
espárrago	92.3	0.9	1.3	0.2	-	-	2.1
brócoli	90.7	0.6	0.7	0.3	-	0.4	2.0

Se puede observar entonces que no hay alguna regla que permita predecir del total de la masa azúcar que se podría perder, debido a los diferentes de carbohidratos existentes, que seguramente tienen diferentes comportamientos térmicos y no están en las proporciones del azúcar común.

Por otro lado, una suposición simple es que el azúcar en las frutas está en solución, y de los resultados de la figura 4 se concluye que no importa el porcentaje de azúcar, ya que prácticamente la curva no es afectada por el contenido de azúcar y el comportamiento cambia solo si el valor es cercano al 100%.

Conclusiones

El estudio de las azúcares y endulzantes resulta muy interesante por las implicaciones biológicas pero como un complemento extra. Para encontrar su influencia en la

pérdida de peso exacto, por análisis térmico especialmente por medio del TGA, aun no es completa.
Sin embargo se caracterizaron las azucares, de caña, de betabel o remolacha y la de tipo mascabado, además de la miel y la estevia.
Por otro lado se verificó que las azúcares no están en solución acuosa simple como la que producimos en el trabajo, ni en las frutas ni en las verduras. Aunque se ve muy clara la influencia del azúcar en el pico a 215 °C que presentan muchas frutas y verduras.

Referencias

De Ita A., Flores G., Franco F., (2015a). 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.

De Ita A., Flores G., Franco F., (2015 b), Determinación de la Pérdida de Agua de Frutas y Verduras por medio de Termogravimetría, *Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química.*

Fisberg, M., (2015). Metabolism of the Zero-Calorie Sweetener Stevia, Global Stevia Institute.

Mendes E., Proença E.B., Ferreira M.A, (1998). Quality evaluation of Portuguese honey, *Carbohydr. Polym.* 37: 219-223.

Torres M.M., Miranda G.R. del C. (2007). Estudio Cinético por Termo gravimetría del Bagazo de Caña de Azúcar, IX Congreso Regional, QFB, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ingeniería Química, UANL, 2-4 de mayo.

USDA, National Nutrient Database for Standard Reference, (2016). Release 28, released September 2015, slightly revised May 2016.

Weiner E.M., Cavero J. P., (2005). Nueva Enciclopedia Universal. Volumen 3. Azúcar. Durvan. pp. 1114-1116.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química de Medicamentos y Salud

Universidad Autónoma Metropolitana
QV85

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Country level associations among diarrhea, pneumonia in children, and environmental factors

Marquez Elia B.[1], Gurian Patrick L.[2]

[1]Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.
[2] Drexel University, Department of Civil, Architectural, and Environmental Engineering, Philadelphia, Pennsylvania 19104, U.S.A.

*Autor para correspondencia: ebmarkz@yahoo.com

Recibido:

27/abril/2016

Aceptado:

16/agosto/2016

Palabras clave

Diarrea, neumonía, BRICS

Keywords

Diarrhea, pneumonia, BRICS

RESUMEN

Impresionantes e inéditas asociaciones entre muertes por diarrea y neumonía en niños (R=0.921,P<0.001), sugieren mecanismos de acción y vulnerabilidades compartidas. Este es un esfuerzo para entender factores ambientales asociados con diarrea en niños causada por patógenos. La OMS estimó en 2013 que diarrea (casos) causan más de 760,000 muertes en niños, mayormente en los países en desarrollo. Asociaciones con 'casos' se encontraron mediante observaciones de variables relevantes para 20 países, incluyendo BRICS. Variables observadas: diarrea (casos), neumonía, clima, crecimiento económico, crecimiento poblacional, desigualdad de riqueza, tecnología avanzada en los países. Correlaciones encontradas muestran fuerte relación entre diarrea y neumonía en países del mundo; en el mundo en desarrollo asociaciones estadísticamente significantes sugieren que la densidad de población impone una barrera práctica para controlar las infecciones entéricas, además que la lucha contra la diarrea podría ayudar a la lucha contra neumonía y viceversa.

ABSTRACT

Striking associations between deaths in children by diarrhea and by pneumonia in countries of the world (R=0.921, $P < 0.001$), suggest shared pathways, vulnerabilities, and mechanisms of action. This is an effort to better understand the environmental factors associated with diarrhea in children by pathogenic infections. The WHO estimated in 2013 that diarrhea causes more than 760,000 deaths in children per year (cases), mostly in the developing world. Associations with 'cases' were found by observing several relevant variables for 20 different countries including BRICS. Variables observed: diarrhea cases, pneumonia, climate, economic growth, population growth, inequality of wealth, advanced technology in the countries. Correlations found show strong relation between diarrhea and pneumonia among countries around the globe; significant associations in developing world countries suggest that population density imposes a practical boundary in controlling enteric infections, and that the fighting diarrhea may also help in the fight against pneumonia, and vice versa.

Introduction

Enteric infections frequently produce diarrhea and are estimated to cause 2.2 million deaths globally and more than 760,000 deaths by diarrhea in children, mostly in developing countries where about 1.1 billion people have no safe drinking water and 2.6 billion lack of appropriate disposal of excretions (pit latrines) (Petri 1970, Viau 2011, WHO 2013). The morbidity of enteric infections has decreased little, amounting to 1.7 billion cases worldwide, sometimes impairing the hosts and shortening their life expectancy (Petri 1970, WHO 2015). Advances in fighting diarrhea, including the use of glucose electrolyte oral rehydration therapy (ORT), vaccination, and application of antibiotics and antiviral drugs, have greatly diminished the amount of deaths, from 4.6 million per year in 1980's, to 2.2 million in 2013 including adults. Archer and Kvenberg (Archer and Kvenberg, 1985) estimated that the 68.7 to 275 million cases of diarrhea in the USA mean a burden of billions of dollars per year.

This study analyzes the associations of external factors (social and climate) by observing a few relevant variables which possibly affect the spreading and transmission of enteric infections; here are neither considered the host's nor the germ's parameters such as immune response parameters, and others (dose-response, decay, etc.), however after association found between diarrhea and pneumonia deaths, it is strongly suggested that these two diseases share pathways with mechanisms broadly defined to include physiological and social factors affecting transmission, treatment, and the vulnerability of the population.

Methods

This study focuses on children < 5 years old of the world and analyzes the statistical correlates among number of diarrhea-deaths per year, or "cases", pneumonia-deaths per year, social, and environmental parameters. Out of the 20 countries we examined: population (total, and per square kilometer), productivity per capita in US dollars (GDP), wealth inequality Gini index (%); also annual averages of precipitation of rain (m/year) and maximum mean temperatures (Celsius) from the World Bank Group for years 1990 to 2012; country land area (km^2), and percentage of the area that is water (%). The countries were chosen to include developed and developing countries, from America (US, Mexico, Colombia, Brazil), Europe (UK, Slovenia, Russia), Africa (Cameroon, South Africa, Kenya) and Asia (Israel, China, India, Pakistan, North Korea, Thailand, Iran, Iraq, Myanmar, and Afghanistan). The accelerated productivity increase in the developing BRICS countries, suggested choosing the BRICS countries to analyze. This block consists of Brazil, Russia, India, China and South Africa. These countries include the country with the most cases, the most area, the most monsoon rainfall, and collectively account for 22% of the total world GDP. The BRICS countries were analyzed individually, and as one pseudo-country by adding up their cases, areas, and populations but the GDP and population density were attributed by the mean values since themselves are already "densities".

Sub-sets of combined variables and countries were correlated as well, and examination of the changes in significance Pearson's and Spearman's among combination sets, lead to the correlates discussed in the Results section. Statistical analyses and graphs were made with SPSS v 16.0, 2007.

Database and Units. Petri et al. in 2008 (2), and Black et al. 2010 (6), reported deaths per year caused by diarrhea in children < 5 years old, in the years 2000 and 2008 respectively (Table 1). The USA Centers for Control Disease and Prevention reported for USA: 400 deaths due to diarrhea for 1992, which decreased to about 50 by 2012 (7). The total population, population density ($1/km^2$), GDP (US dollars per capita), and Gini indexes (%) were acquired from Wikipedia.org which references the Organization for Economic Co-operation and Development (OECD) Income Distribution Database, the US Census Bureau, and the US World Population Clock (Myanmar Gini was not found). The average rain fall per year (m), and the average maximum temperatures (Celsius degrees), were from the World Bank, (Table 1).

Results and Discussion

The set of 20 countries analyzed in its entirety and also was partitioned into sub-sets (developed, developing, monsoon, BRICS). The sample included three developed countries (USA, UK, Israel), the remaining were considered developing countries, although it is clear that Russia, China and Slovenia are between both worlds. Data used is in Table 1. All P values reported are 2 sided.

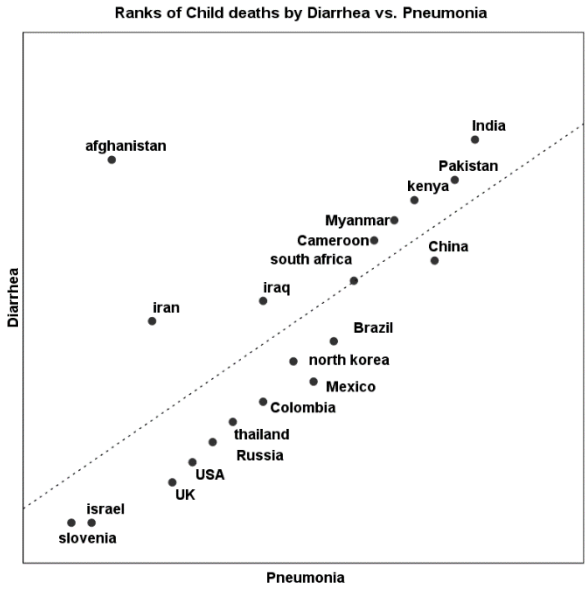


Figure 1. Scatter plot of ranks of cases of children deaths by diarrhea per year versus children deaths by pneumonia, 20 countries. Table 2, Correlate R = 0.921 P <0.001. Data from (Black et al., 2010).

For the entire set of 20 countries, the significant Pearson's correlations were for diarrhea with: pneumonia cases (R=0.921, P < 0.001), population (total population R= 0.552, P < .05; and population density R=0.489, P <.05). The strong association between diarrhea and pneumonia cases extends to almost all correlates; both variables have very similar correlation coefficients and significant p-values with almost every other variable.

Pneumonia's correlations with pop, pop/km^2, and rainfall were significant (R= 0.721, P <.001; R=0.572, P <.01; Spearman's R=.465, P <.05), temperature (maximum average temperature per year) had a significance at 0.06 level (Spearman's R=0.426, P <0.07), cases with GDP (Spearman's R=-0.780, P < .001); also significant were correlations between the water area percentage (of the total area) and GDP (Spearman's R=0.479 P < .05) and water % with maximum average temperature per year (R=0.499 P < .05). These associations support the known fact that enteric pathogens thrive in high temperatures, and suggest that cases are fewer in richer countries, (Table 2, Figure 1).

The strong association between cases of children deaths by diarrhea and by pneumonia suggests that these diseases share common factors leading to vulnerability, such as the physiological stress that either disease means for the child's body which may affect the immune system, other vulnerabilities such as compromised nutritional status, lack of access to healthcare, etc. Fighting diarrhea in many aspects might reasonably be expected to help fight pneumonia and vice versa.

Table 1. Average Values of Data Bases Used Here. From Black et al. (2010), US CDC (2012), The World Bank (http://sdwebx.worldbank.org 2015), US Census Bureau (2015).

Country	diarrhea /k	pneumo /k	pop /M	pop /km2	GDP usd	Gini %	TemMax C	rain m
USA	0	1	320	34	53,042	38	20	0.68
Israel	0	0	8	388	35,702	39	28	0.29
UK	0	0	64	256	40,880	33	15	1.27
Slovenia	0	0	2	101	20,712	24	20	1.24
Russia	0	1	144	8	8,184	40	15	0.42
China	11	62	1,357	145	7,634	55	20	0.58
Thailand	0	1	67	132	5,426	39	29	1.69
Colombia	1	2	43	41	8,858	54	26	2.70
Mexico	2	5	118	57	11,321	47	25	0.71
N Korea	2	4	25	198	621	34	21	1.04
Brazil	4	6	203	24	11,067	52	25	1.59
Iran	4	0	78	48	5,165	38	30	0.20
Iraq	5	2	36	7	6,491	30	34	0.18
S Africa	6	6	55	42	5,902	63	24	0.42
Cameroon	14	16	23	40	1,426	39	28	1.53
Myanmar	16	16	51	76	1,269		25	2.04
Kenya	39	30	45	78	1,495	43	27	0.67
Pakistan	74	84	196	234	1,307	30	29	0.27
Afghanistan	90	0	33	44	695	29	26	0.29
India	237	372	1,210	382	1,626	34	29	1.07

Table 2. All twenty countries; Pearson's correlations between cases and seven variables. Composite variables (Cases*GDP/pop and Cases*GDP/pop/km^2) are not shown.

	diarrhea	pneumo	pop tot	pop/km2	GDP	Gini	temMax
diarrhea	1	.921**	.552*	.489*	-0.311	-0.263	0.302
pneumo	.921**	1	.721**	.572**	-0.232	-0.119	0.235
pop tot	.552*	.721**	1	0.363	-0.07	0.198	-0.069
pop/km2	.489*	.572**	0.363	1	0.199	-0.272	0.045
GDPusd/pop	-0.311	-0.232	-0.07	0.199	1	-0.106	-0.434
Gini	-0.263	-0.119	0.198	-0.272	-0.106	1	-0.082
temMax	0.302	0.235	-0.069	0.045	-0.434	-0.082	1
rain	-0.1	-0.009	-0.092	-0.085	-0.061	0.22	-0.069

**. Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).
*. Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed).

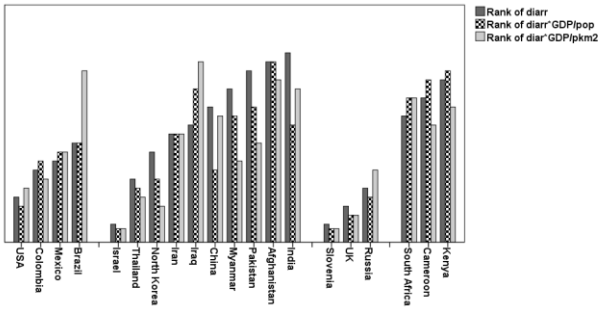


Figure 2. Countries aggregated by continents: America, Asia, Europe and Africa. Bars are ranks (have no units) of: cases of diarrhea deaths in children (dark), deaths times GDP per population (chess), and deaths per population density times GDP (clear), which also can be interpreted as some kind of cost in US dollar of diarrhea-deaths in children.

Developing countries (all except USA, UK and Israel)

The number of cases is also significantly associated with pneumonia (R=0.919, P < .001; N=17), with the population, total (R=0.554, P < .05; N=17) and stronger with population density (R=0.754, P < .001), pneumonia with pop, pop/km2 (R=0.726, P=0.001; R=0.838, P < .001); countries population total (pop) and density (pop/km2) present close correlation (R=0.615, P=.009); one not significant but positive association of cases with temperature in developing countries (Spearman's R=0.397, P < .15). The cases per population density are slightly correlated with GDP, Gini, and average rainfall per year (R=-0.418, P <.1, N=17; R=-0.381, P <.2; and R=-0.334, P <.2), and high-tech (nuclear weapons) appear associated with population density, surface area in km2, GDP, water% (R= - 0.770, P <.13, N=5; R=0.872, P < .06, R=-0.679, P <0.3, R=0.731, P <0.2, and R=-0.714, P < .2).

GDP is negatively correlated to diarrhea cases (Spearman's R=-0.664, P < .01). In the developing world diarrhea and pneumonia in children are correlated with more variables than in the developed countries where general control of diseases avoids associations with external social or economic factors.

BRICS countries (Brazil, Russia, India, China, South Africa)

BRICS countries mean about 22% of the world's GDP (US $78.E13), however are doing badly in control and prevention of diarrhea deaths of children as shown by their high rate of child deaths by diarrhea (ranging between 200 and 237,000 children/year Russia has the fewest cases density: 1 child death per 1 million people (1xE-06), China 8xE-06, Brazil 2xE-05, South Africa 1xE-04, and India 2xE-04, recalling that cases are children diarrhea deaths/year. The association cases with temperature has R=0.715, P < .2, N=5. The links between cases and pneumonia, population and pop density follow similar trends that the entire sample of countries, except that there is not significant association between cases and population total. Diarrhea and pneumonia cases are significantly linked to pop/km2 (R=0.951, P < .05; R=0.981, P < .01), and less associated to GDP, Gini, and temperature (R=-0.852, P < .7, R=-0.849 P < .7; R=0.715 P < .2); GDP is also correlated not significantly with pop/km2 and temperature (R=-0.845 P < .08; R=-0.512 P < .4).

Monsoon countries (China, India, Thailand and Myanmar)

Most of the species of enteric pathogens live longer in water than in dry environments, and the rain and floods transport germs from infected host to new hosts (people and other animals) (Whitman and Nevers, 2003), therefore it was expected that the number of cases in developing countries will be more strongly associated with rainfall, which is neither supported by monsoon countries nor for the entire set of countries. On the other hand, notice that India, China, Thailand and Myanmar are subjected to the extreme South-Asia Monsoon phenomenon. In these countries, the cases are strongly associated with pneumonia as well, population density and water % (area of water of the country) (Pearsons' coefficients: R=0.991, P < .01; R=0.966, P < .05; R=0.966, P < .04, N=4) and less correlated with GDP, Gini index and temperature (R=-0.533, P < .5; R=-0.671, P < .6; R=0.499, P < .6). The population density in India is the highest in the world (382/km2) and this country has the highest number of cases (237480 cases, or 3.75 children die in every 10,000 inhabitants, per year), but the cases density (cases/poptot) are topped by 7 countries: all African countries of this study and 4 other Asian countries: Pakistan, Afghanistan, Myanmar, and Iraq. This may indicate that India is managing its resources well compared to other developing countries, the BRICS, and the Monsoon countries.

The larger countries in respect to number of inhabitants are China (1.3 billion people) and India (1.2 billions), but China extends in almost three times the area of India, resulting in 0.38 times the India's population density, explaining partially, why there are fewer cases in China, (Figure 1).

There is a lack of significant association of cases with rainfall, in every partitioning of data set and sub-sets. The number of nuclear weapons was also not significantly correlated to any combination of cases, but shows a weak negative trend with cases. Therefore in the developing countries, having advanced technology (software and hardware needed for nuclear technology) is not associated with the control and prevention of infective diseases.

Conclusions

The strong association of children deaths by diarrhea and pneumonia suggests a common vulnerability to these different infectious diseases. Children deaths associated with malnutrition were found with a frequency of 35% in 2013 by WHO (1), and here it was found that diarrhea and pneumonia are intimately linked between themselves after 2008 data (Black et al., 2010) with statistical significance P-value level < 0.001.

The set studied was partitioned in three ways: developed and developing countries, BRICS, and Asian monsoon countries. Strong links between diarrhea and: pneumonia, population, and population density occurred always. The positive association of cases with maximum mean temperature is important. Even though this temperature datum is a very gross average, it was found to have a positive association with deaths by diarrhea. The South-East Asia Monsoon countries show in addition positive and significant association of cases to water %, and the strongest association of cases with population density. GDP was negatively correlated with cases but lacked significance in the entire 20 countries set. The correlations suggest that in the developing world, population density and heat form an important environmental factor in the transmission of infections, and economic productivity is a less important correlate. In the developing world, for the control of diseases it is not sufficient to have a high GDP productivity or advanced technology; the children still die by thousands per year (from 200 to 237,000 children deaths/year). For example Mexico has the 2nd largest GDP of US$11,321 per capita of developing states here; however Mexico has more cases of either diarrhea or pneumonia than Russia, Thailand, Colombia, Iran, Iraq, North Korea or Afghanistan. Other examples are Russia, India, China, and Pakistan, all they have relatively high GDP and allocate efforts and money in developing advanced technology such as nuclear weapons; however in all those countries thousands of cases occur every year. India seems to manage its resources more effectively in fighting diarrhea cases than the others here, since India has, in all, the most cases and population, however India has fewer cases times GDP per population, than all African countries and four other Asian countries (Figure 2, chess pattern).

Health policies for the developing world looking to alleviate cases of diarrhea might be very effective aiming to decrease the population density by spreading off the crowded clusters of population out to ampler settlements provided with adequate disposal of excretions (drainage or pit latrines), and drinking water.

After strong associations found in all the sub-sets of countries studied, it is suggested that reaching control of the enteric diseases (diarrhea) or pneumonia, will probable decrease substantially both diarrhea and pneumonia deaths of small children.

References

Archer D. L, and Kvenberg J. E. (1985). Incidence and Cost of Foodborne Diarrheal Disease in the United States. *Journal of Food Protection®*, 48(10):887-894(8). http://www.ingentaconnect.com/content/iafp/jfp/1985/00000048/00000010/art00012

Black R. E., Cousens S., Johnson H.L., Lawn J.L. (2010). Global, regional, and national causes of child mortality in 2008: a systematic analysis, *Lancet*, 375:1969-87

Centers for Disease Control and Prevention US CDC (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.

Whitman R L, and Nevers M B. (2003). Foreshore sands as a source of Escherichia coli in Nearshore water of a Lake Michigan beach. *Appl. Environ. Microbiol.;*69 (9):5555-5562.

World Health Organization. (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/

The World Bank Group Organization. (2012). Climate Change Portal accessed on September, October 2015 at: http://sdwebx.worldbank.org/climateportal/index.cfm, for averages of the years 1990 to 2012.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Embrioprotección por ácido fólico en ratas SHR tratadas con nifedipino

Chirino Galindo Gladys[1], Delgado Contreras Fernando[2], González Ríos Axel Rubén[2], Liera Carranza René[2], Palomar Morales Martín[1].

[1]Universidad Nacional Autónoma de México. Laboratorio de Metabolismo de la Diabetes Mellitus, Unidad de Morfología y Función, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, C.P. 54090. Tlalnepantla. Estado de México.
[2]Universidad Nacional Autónoma de México. Módulo de Metodología Científica, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala. Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, C.P. 54090. Estado de México.

* Autor para correspondencia: gchirinog@hotmail.com

Recibido:

19/abril/2016

Aceptado:

16/agosto/2016

Palabras clave

Teratogénesis, nifedipino, ratas SHR

Keywords

Teratogenesis, nifedipine, SHR rats

RESUMEN

El nifedipino es un fármaco antihipertensivo que a veces es suministrado a mujeres en etapa gestacional con hipertensión, aunque presenta un posible riesgo teratogénico. Se sabe que el ácido fólico puede ayudar a un mejor pronóstico de la gestación. El objetivo de este trabajo fue evaluar el efecto del ácido fólico sobre las malformaciones causadas por el nifedipino durante el desarrollo embrionario de rata SHR, Se utilizaron 16 ratas SHR hembras, asignadas a 4 grupos, que fueron tratados respectivamente con nifedipino, ácido fólico, nifedipino más ácido fólico, o vehículo. Al día 11.5 de gestación, las ratas fueron sacrificadas y los fetos fueron analizados para malformaciones. Se observó que el nifedipino produce una elevada tasa de malformaciones, también observadas en el grupo que recibió vehículo; y que el ácido fólico revierte el daño en ambos casos. Se concluye que el ácido fólico puede prevenir las malformaciones que el nifedipino causa.

ABSTRACT

Nifedipine is an antihypertensive drug that sometimes is prescribed to pregnant women with high blood pressure, although it presents a possible teratogenic risk. It is largely know that folic acid could help to ameliorate pregnancy prognostic. The objective of this study was to assess whether folic acid can prevent malformations caused by nifedipine in SHR rat embryo development. Sixteen SHR female rats were randomLy assigned to 4 groups, which were treated respectively with nifedipine, folic acid, folic acid plus nifedipine, or vehicle. At day 11.5 of gestation, rats were sacrificed, and the fetuses were obtained and analyzed for malformations. It was observed that nifedipine produced a high rate of malformations, which were also observed in the group that received vehicle; and that folic acid reverses damage in both cases. The main conclusion is that folic acid could prevent the malformations caused by nifedipine without affect hypertension.

Introducción

Se define como teratogénesis o dismorfogénesis a la alteración morfológica, bioquímica o funcional, inducida durante el embarazo, y que es detectada durante la gestación, en el nacimiento o con posterioridad. Un teratógeno es un agente capaz de causar un defecto congénito, y puede ser un factor ambiental o químico. Entre los químicos se encuentran los fármacos que son recetados a mujeres en gestación, siendo estos contraindicados para su uso durante ésta etapa, ya que manifiestan un mayor riesgo de que el neonato nazca con alguna malformación. Los efectos de un agente teratógeno se pueden manifestar en forma de aborto espontáneo u óbito, retraso del desarrollo intrauterino, defectos anatómicos, tumores, alteraciones funcionales de órganos sensoriales y sistema nervioso central (Pagano, 1991), y generalmente se detectan al momento del nacimiento (excepto aborto y óbito). Cualquier fármaco que cause bradicardia o arritmia en el embrión es potencialmente peligroso en el embarazo (Abela et al., 2010).

La hipertensión arterial es una complicación frecuente durante el embarazo, ya que afecta entre 40% y el 70% de las mujeres en este estado; cuando no se trata puede causar daños en el cerebro, el corazón, los vasos sanguíneos, los riñones y otras partes del cuerpo, acarreando importantes riesgos para la madre y el feto, y constituye una de las principales causas de mortalidad fetomaterna en el mundo; es la primera causa de muerte materna en los países desarrollados y la tercera en los países en vías de desarrollo, además de aumentar el riesgo de infarto cardiaco, apoplejía, insuficiencia cardíaca y renal, pérdida de la visión y otros problemas (Hernández, 2009), así como afecciones fetales como la restricción de crecimiento intrauterino (Voto, 2008).

El nifedipino (o nifedipina) es un fármaco antihipertensivo que pertenece a los medicamentos bloqueadores de los canales de calcio, gracias a lo cual inhibe el mecanismo contráctil de las células vasculares con la consiguiente vasodilatación de las arterias coronarias y los vasos periféricos. Se usa para tratar la presión arterial alta y controlar la angina de pecho, en dosis de 10-30 mg al día por vía oral. La Food and Drugs Administration (FDA) de los EUA, clasifica su potencial teratógeno en la categoría C, lo que indica un posible riesgo para el desarrollo embrionario, pero por negligencia o desconocimiento médico aún es suministrado a mujeres en etapa gestacional que padecen de problemas de hipertensión arterial (FDA, 2015).

El nifedipino causa reducción de la fuerza de contracción cardiaca en dosis de 7.2-28.8 µM a embriones de conejo de 13 días de gestación *in vitro* (Abela, et al., 2010); en embrión de rata en cultivo, a dosis de 1 µM produce deterioro severo de la función cardiaca por efecto antrópico negativo, reduciendo contracción de aurículas y ventrículos en el corazón (Nilsson, et al., 2012). En conejo, es teratogénico a dosis de 40 a 100 µmol de peso por día (Danielson et al., 1989).

Por otra parte, se sabe desde hace mucho tiempo que el ácido fólico es un factor que puede ayudar a un desarrollo embrionario exitoso (Hibbard y Smithells, 1965), si bien hay pocos estudios que respalden su beneficencia en condiciones adversas experimentales. Recientemente, se observó que el ácido fólico administrado a ratas preñadas tratadas con ácido valproico (un anticonvulsivo con poder teratogénico potente), reduce las malformaciones causadas por éste fármaco sobre tubo neural y sistema óseo (Aluclu et al., 2009); y que la administración de ácido fólico a ratonas diabéticas gestantes reduce las malformaciones de cierre de tubo neural y de sistemas cardiaco y esquelético causadas por el estado diabético (Oyama et al., 2009).

El presente trabajo se realizó con el propósito de determinar si el ácido fólico es capaz de revertir o prevenir las malformaciones que el nifedipino produce sobre el desarrollo embrionario. Para este fin, se utilizaron ratas de la cepa SHR (spontaneously hypertensive rat), que presentan hipertensión en la etapa adulta, lo que representa un modelo fiable, además que en general la rata tiene un sistema inmune similar al de los seres humanos, un breve periodo gestacional (20-21 días), es de fácil manejo y con un genoma muy similar al de nuestra especie (Rivera et al., 2013).

Metodología

Reactivos

El ácido fólico fue obtenido en el Instituto Mexicano del Seguro Social (IMSS), en presentación de comprimidos de 4 mg de ácido fólico. El nifedipino se compró en una farmacia local, en presentación de capsulas con 10 mg del fármaco, bajo el nombre comercial de Cordilab®, Tecnofarma S.A. de C.V. Los demás reactivos utilizados fueron de las marcas Sigma Chemical Co, Merck, o J.T. Baker, y se obtuvieron en el Módulo de Metodología Científica III.

Obtención de material biológico

Se obtuvieron de la División de Investigación y Posgrado de la FES Iztacala 16 ratas de la cepa SHR, hembras, vírgenes, sexualmente maduras, de 12 a 14 semanas de edad, con un peso de 150 a 200 g, que se mantuvieron en el bioterio de la Facultad de Estudios Superiores Iztacala, a temperatura de 22-24 °C, con humedad ambiental del 50-60%, con ciclos luz: obscuridad de 12:12, iniciando a las 8:00 AM, con agua y alimento (LabDiet 5010) ad libitum. Todos los procedimientos realizados con los sujetos experimentales se ajustaron a la NOM-062-ZOO-1999 y fueron aprobados por el Comité de bioterio de la Facultad.

Apareamiento y frotis

Las ratas hembra se aparearon con machos sanos, fértiles, de 250 a 300 g de peso, de la misma cepa, por el método de trio, y al día siguiente se realizó un frotis vaginal, para observar al microscopio la presencia de espermatozoides; cuando el frotis resultó positivo se consideró como día cero de la gestación (Erb, 2006).

Tratamientos

Las ratas preñadas se distribuyeron de manera aleatoria en cuatro tratamientos experimentales de 4 individuos cada uno. Un grupo fue tratado con nifedipino a dosis de 2 mg/Kg (Cheng et al., 2014), por vía oral, los días 8 a 10 de gestación; otro grupo fue tratado con ácido fólico a dosis de 2.5 mg/kg (Oyama et al., 2009), desde el día 0 hasta el 11 de gestación; y al último grupo se le administraron tanto el nifedipino como el ácido fólico, a las mismas dosis, como se describió para cada uno de los dos grupos anteriores; al grupo restante se le administró agua de beber (el vehículo de los fármacos), los días mencionados, y fue considerado como el grupo testigo o control. De cada sujeto se registró el peso corporal diariamente, y el día del sacrificio se midió la presión arterial sistólica y diastólica en un pletismógrafo Panlad s.l., LE 5007, y los datos fueron registrados en el programa de cómputo PowerLab.

Obtención de embriones

El día 11.5 de gestación, las hembras preñadas se anestesiaron con pentobarbital sódico a dosis de 100 mg/Kg, y antes de la muerte cardiaca se realizó una laparotomía. Se obtuvieron el útero y los ovarios, que se enjuagaron en solución salina en frío antes de continuar el procedimiento. Se registró el número de embriones y cuerpos lúteos de los ovarios de cada rata con ayuda de un microscopio estereoscópico Leica MZ6. El útero se abrió, y se extrajeron los embriones, los cuales se revisaron cuidadosamente para tratar de detectar malformaciones, y se registró la presencia de reabsorciones (tejido amorfo sanguinolento).

Índice de implantación

Se obtuvo a partir del cociente del número de implantaciones sobre el número de cuerpos lúteos, como una medida de la eficiencia reproductiva; ya que un fármaco o extracto que causa una pérdida de implantación mayor al 50% no es considerado teratogénico sino tóxico (Erb, 2006).

Score morfológico

Los embriones se observaron al microscopio estereoscópico Leica y se tomaron imágenes fotográficas con una cámara Moticam 5.0, en las cuales se interpretó el score o marcador morfológico, que es una manera de asignar valores numéricos a diferentes estructuras del embrión (Brown y Fabro, 1981).

Análisis histológico

Los embriones se fijaron en formol al 10%, por 24 h. Posteriormente fueron deshidratados, aclarados, embebidos e incluidos en parafina grado histológico; los tejidos en los bloques fueron cortados a 5-6 µm en un micrótomo de rotación Leica 2125RTS, y las secciones obtenidas fueron colocadas en portaobjetos de vidrio, con gelatina histológica, y posteriormente se tiñeron por el método de rutina H-E. Las laminillas se observaron en un microscopio óptico Leica DM500, acoplado a una cámara fotográfica Leica ES3, se tomaron fotografías y se interpretaron éstas.

Análisis estadístico

Los resultados paramétricos se analizaron por medio de la prueba de ANOVA de dos factores. Cuando fue necesario, se aplicó la prueba de LSD. Los resultados no paramétricos se analizaron por medio de la prueba de Kruskall-Wallis (Daniel, 2007). Se utilizó el paquete estadístico SAS 10.0.

Resultados y discusión

Presión arterial

La presión arterial sistólica y diastólica de ratas tratadas con los diferentes esquemas se observa en la figura 1. Tanto para la presión sistólica como para la diastólica, el tratamiento con nifedipino (con o sin ácido fólico), induce una disminución con respecto al control; mientras que en el grupo tratado solamente con ácido fólico, la presión arterial no es estadísticamente diferente a la del grupo control, lo que corrobora entonces el efecto antihipertensor del nifedipino.

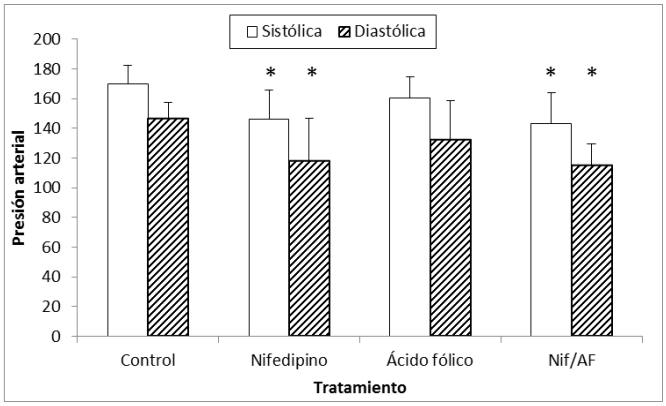


Figura 1. Presión arterial diastólica y sistólica de ratas SHR hembras con 11.5 días de gestación, sometidas a tratamiento con nifedipino o ácido fólico. Promedio ± desviación estándar de 4 sujetos por grupo. *P < 0.05 con respecto al grupo control (ANOVA bifactorial).

Peso corporal

Con respecto al peso de las ratas preñadas sometidas a los distintos tratamientos, ninguno de los tres tratamientos afecta la ganancia de peso a lo largo del experimento (Figura 2), lo que cabe esperar, ya que no se ha reportado que el nifedipino o el ácido fólico causen efecto sobre el peso corporal, o sobre la ganancia de peso que se presenta en las hembras en la gestación.

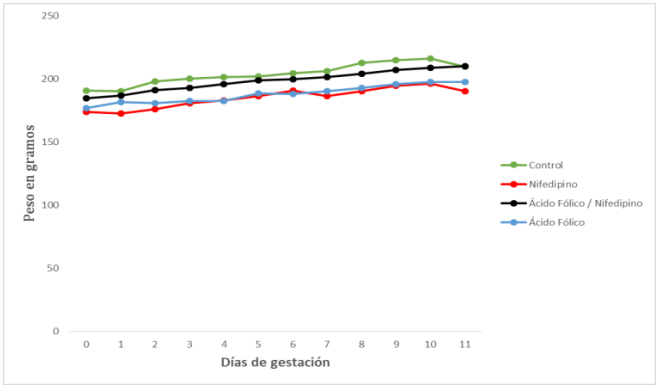


Figura 2. Peso de ratas preñadas desde el día de inicio de la preñez hasta el día de sacrificio. Por claridad, se omitieron las barras de desviación estándar (menores al 5%), y se grafica sólo el promedio de 4 sujetos experimentales. No hay diferencias entre grupos.

Porcentaje de implantación

En cuanto a los parámetros reproductivos, el porcentaje de implantación, es muy bajo para el grupo control, y mejora un poco (no diferente estadísticamente) en el grupo tratado con nifedipino; mientras que la administración de ácido fólico causa un aumento sustancial en el porcentaje de implantación, tanto para las ratas que sólo recibieron ácido fólico como para aquellas que estuvieron sometidas a nifedipino (Figura 3). Estos resultados comprueban que el nifedipino no es tóxico sobre el embrión sino que tiene potencial teratógenico. Por otra parte, comprueban que el ácido fólico tiene poder para restaurar el daño embrionario, sin afectar la presión arterial.

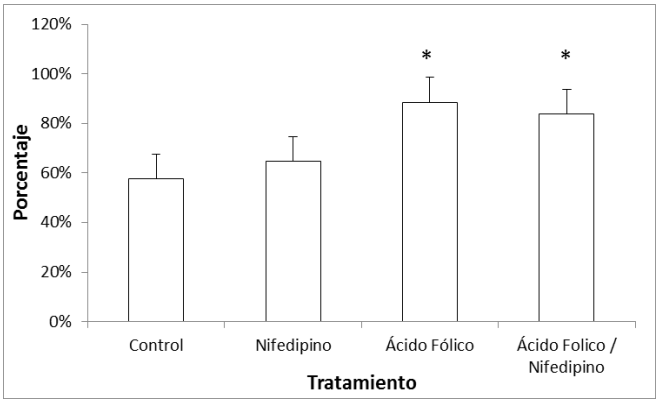


Figura 3. Porcentaje de implantación en ratas tratadas con nifedipino y ácido fólico. Promedio ± desviación estándar de 4 camadas. *P < 0.05 con respecto al grupo control (ANOVA bifactorial).

Además, las ratas tratadas con nifedipino tuvieron un elevado índice de reabsorciones (30.05 ± 9.93%), mientras que las ratas del grupo control y las sometidas a ácido fólico (con y sin nifedipino) no mostraron ninguna reabsorción; este resultado es estadísticamente significativo (P < 0.001 entre el grupo tratado con nifedipino y el control, por prueba de Kruskall-Wallis).

De acuerdo a Ahokas y Sibai (1990), existe una correlación negativa entre presión arterial sistólica y tamaño de camada: es decir, que una alta presión arterial sistólica se correlaciona con un tamaño de camada mayor, por lo cual se trató de encontrar una relación entre ambos parámetros, como se observa en la figura 4. El resultado obtenido mediante análisis matemáticos (r = -0.544) indica que hay una correlación moderada (Daniel, 2007) entre presión arterial y tamaño de camada. Sin embargo, considerando la condición materna, es probable que haya muchos más factores metabólicos, endócrinos y fisiológicos no considerados en este trabajo, que influyan en el desarrollo fetal.

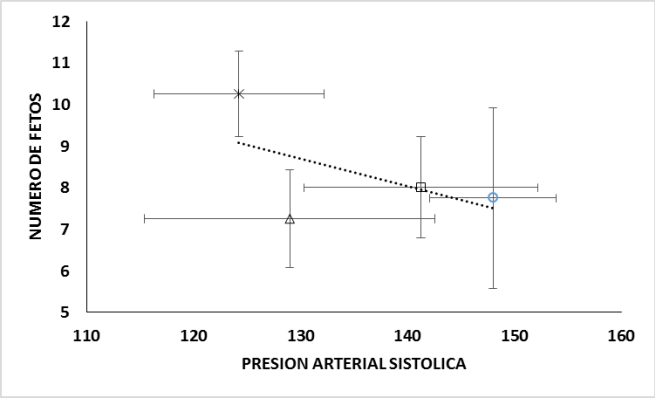


Figura 4. Correlación entre la presión arterial sistólica y el tamaño de camada; para ambos parámetros se grafica el promedio ± el error estándar de 4 determinaciones. Control o; nifedipino Δ; ácido fólico □; ácido fólico más nifedipino x.

Malformaciones embrionarias

Los embriones del grupo control presentaron retraso en el desarrollo del primordio cardiaco, desarrollo de cabeza/cerebro y en somitas, tal como lo demuestran Grollman y Grollman. (1962). Las alteraciones en el organismo materno pueden ser responsables de este tipo de trastornos, lo que podría a su vez, provocar hipertensión en su descendencia.

Estos resultados son lógicos, ya que se sabe desde hace varios años que en esta cepa de ratas, se ven alterados varios parámetros reproductivos y del desarrollo, como son el tamaño de camada (Ahokas y Sibai, 1990), el número y peso fetal, la mortalidad prenatal y el índice del desarrollo (Peracoli et al., 2001).

Por otra parte, el tratamiento con nifedipino, además de causar reabsorciones, se relaciona también con aparición de malformaciones (Figura 5); las cuales no se observan en los embriones de las ratas sin tratamiento, o en las sometidas a ácido fólico (con o sin nifedipino). Tomados en conjunto, los datos de las figuras 3, 4 y 5 indican que el nifedipino, a la dosis empleada en este trabajo, es un teratógeno potente.

Esto está en concordancia con lo reportado por Nilsson et al. (2012), quienes demuestran que hubo un severo deterioro de funciones cardiacas embrionarias debido al efecto inotrópico negativo. Asimismo infirieron que los fármacos que actúan directamente sobre canales iónicos o funciones cardiovasculares, causan teratogénesis en mayor o menor medida. Abela, et al. (2010) registraron un retraso en el desarrollo general de embriones en cultivo in vitro, a mayores concentraciones de nifedipino (14.4 y 28.8 µM); mientras que a concentraciones más bajas (7.2 µM), los embriones presentaron insuficiencia cardiaca, falta de circulación sanguínea y fibrilación auricular-ventricular. El nifedipino, a través de la alteración de las propiedades de los canales de calcio, pueda causar hipoxia, la que a su vez, es la responsable de las malformaciones, el retraso del desarrollo y la muerte embrionaria, evaluado en éste trabajo como reabsorciones, el análogo en roedores de las malformaciones (Abela et al., 2010). Los resultados presentados aquí están en concordancia con esta hipótesis.

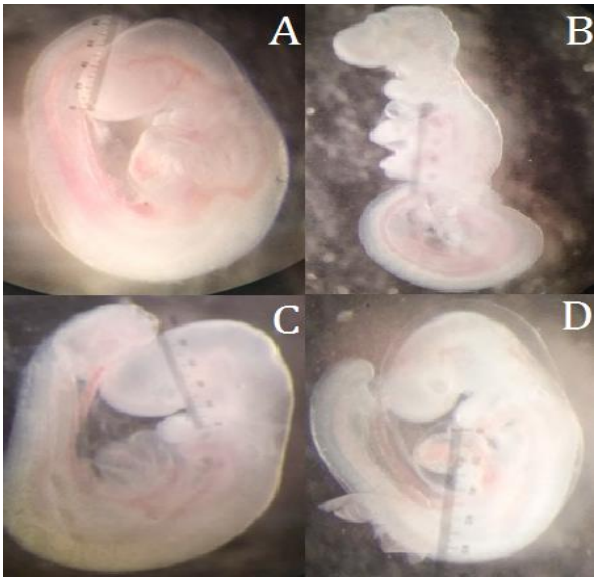


Figura 5. Embriones de 11.5 días de ratas hembra sometidas a distintos tratamientos. A: control; B: nifedipino; C: ácido fólico; D: ácido fólico más nifedipino. Se observa que el tratamiento con nifedipino causa una severa dismorfogénesis, mientras que la administración de ácido fólico sin nifedipino no afecta el desarrollo, y el tratamiento con ácido fólico revierte los daños que causa el nifedipino.

Score morfológico

A los embriones recuperados se les asignó un valor numérico de acuerdo a su grado de desarrollo, el que se muestra en la figura 6. Se puede observar que el tratamiento con nifedipino reduce el valor de éste score, mientras que el tratamiento con ácido fólico lo mejora, de manera significativa.

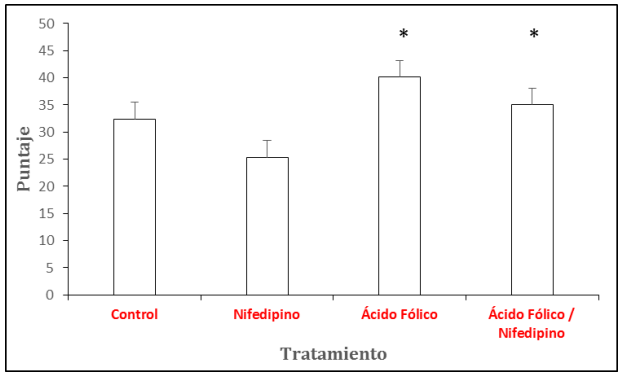


Figura 6. Score o registro morfológico de los embriones de 11.5 días de desarrollo de hembras SHR sometidas a distintos tratamientos. *P < 0.05 con respecto al grupo control (prueba de Kruskall-Wallis) con respecto al grupo control.

Valoración histológica

En los cortes histológicos, se observa que efectivamente el nifedipino altera los procesos de desarrollo embrionario que involucran formación del primordio cardiaco (Figura 7). Se aprecia que en los embriones de ratas tratadas con nifedipino, el ventrículo y la aurícula primitivos no están completamente desarrollados en todos los casos (Figura 7B); mientras que en los embriones de rata tratadas con ácido fólico más nifedipino, se ha desarrollado por completo el tubo cardiaco, y se alcanzan a distinguir ambas cavidades, además de que se esbozan las comunicaciones atrioventriculares a cada lado del mismo (Figura 7D).

En cuanto a los procesos de cierre del tubo neural, en embriones del grupo testigo se alcanzan a ver las cinco vesículas cerebrales (Figura 7A), al igual que en los de ratas tratadas con ácido fólico (Figura 7C) y los de ratas bajo tratamiento con ácido fólico más nifedipino (Figura 7D), mientras que en algunos de los embriones de las ratas tratadas sólo con el antihipertensivo, no se alcanzaron a desarrollar todas las vesículas, y se observan estructuras huecas (Figura 7B).

Tanto los daños cardiacos como neurales son indicativos de alteración de procesos en la etapa de neurulación/organogénesis, como se observa en los embriones antes del corte (Figura 5); mientras que cuando se observan las estructuras normales en embriones tratados con ácido fólico (con o sin nifedipino), este hallazgo es indicativo de mejoría de dichos procesos.

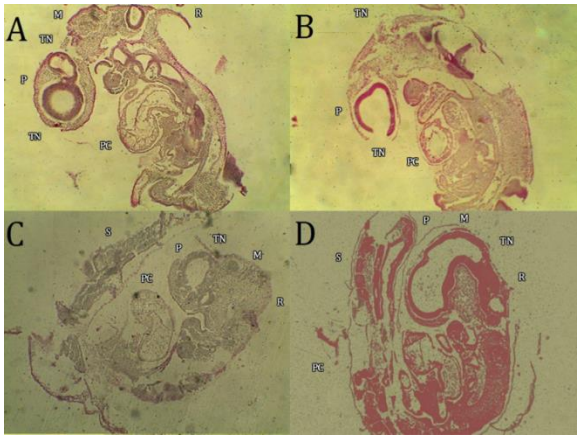


Figura 7. Cortes histológicos longitudinales de embriones de 11.5 días de edad gestacional de ratas tratadas con nifedipino (B), ácido fólico (C) y nifedipino más ácido fólico (D); se muestra un embrión control (A) para fines de comparación. (Elaboración propia). TN: tubo neural; P: prosencéfalo; M: mesencéfalo; R: rombencéfalo; S: somitas; PC: primordio cardiaco.

Se puede decir entonces que el tratamiento con ácido fólico se relaciona con un mejor desarrollo en comparación con los grupos a los que no se les administró el ácido fólico. Tal como indican Oyama et al. (2009) esta biomolécula es un cofactor importante para la síntesis de nucleótidos, por lo cual su insuficiencia durante el periodo inicial del desarrollo, blastulación, gastrulación y neurulación, provoca un retraso en el desarrollo embrionario, mientras que una adecuada concentración de ácido fólico tuvo un efecto preventivo sobre defectos en el desarrollo embrionario.

Es pertinente hacer notar que en general, los parámetros reproductivos evaluados en el presente reporte para el grupo tratado con ácido fólico (sin nifedipino) son mejores que en el grupo control intacto; lo que quiere decir que la condición hipertensa produce efectos deletéreos para la progenie y que el ácido fólico los revierte, sin afectar la presión arterial.

Conclusiones

- El tratamiento con nifedipino mostró un efecto teratogénico profundo, ya que causó severos retrasos en el desarrollo del tubo neural, primordio cardiaco y somitas.

- El ácido fólico demostró tener un efecto embrioprotector significativo sobre el retraso de desarrollo causado por el nifedipino.

• Adicionalmente, el ácido fólico puede revertir parcialmente la baja tasa reproductiva que la hipertensión produce en la cepa.

• Existe una correlación moderada entre la presión arterial diastólica y el número de fetos por camada; tal vez incluir más hembras en cada grupo pudiera ayudar a comprender mejor dicha correlación.

• Para estudios posteriores, se sugiere determinar la presión arterial antes de los tratamientos; es probable que se obtenga una mejor correlación si se analiza el cambio en la presión arterial debida al tratamiento (y no con la presión en sí) con el tamaño de camada.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Maximiliano Ibarra Barajas, de la Unidad de Biomedicina de la FES Iztacala el acceso a las ratas de la cepa SHR, el uso del pletismógrafo, y las pláticas sobre el uso del aparato y los conocimientos básicos de hipertensión.

Se agradece al Biól. Tomás Ernesto Villamar Duque del bioterio de la Facultad el cuidado de los sujetos experimentales, además de su instrucción en el adecuado trato hacia con los animales de laboratorio.

A Jessica Guadalupe Gaona Uribe por adiestrar a los alumnos de metodología en el manejo de técnicas.

Montserrat Pérez Corona ayudó a los autores en la determinación de la presión arterial y la observación de los embriones.

Dulce Raquel Flores Olmedo ayudó al diseño de las figuras 5 y 7 a partir de las microfotografías.

Referencias

Abela D., Ritchie H., Ababneh D., Gavin C., Nilsson M., Khan M., Carlsson K., Webster W. (2010). The effect of drugs with ion channel-blocking activity on the early embryonic rat heart. *Birth. Def. Res*. 89: 429-440.

Ahokas R.A., Sibai, B.M. (1990). The relationship between experimentally determined litter size and maternal blood pressure in spontaneously hypertensive rats. *Am. J. Obstet. Gynecol.* 162: 841-847.

Aluclu M., Tuncer M., Guzel A., Aluclu M., Akkus M. (2009). The effects of valproic acid on sciatic nerve of fetal rats and protective effects of folic acid and vitamin E. *Int. J. Morphol.,* 27: 285-294.

Brown N.A.; Fabro S. (1981). Quantitation of embryonic development in vitro: A morphological scoring system. *Teratology,* 26: 65-78.

Cheng Z.-Y., Tian X., Gao, J., Li, H.-M., Jia, L.-J., Qiao H.-J. (2014). Contribution of baicalin on the plasma protein binding displacement and CYP3A activity inhibition to the pharmacokinetic changes of nifedipine in rats in vivo and in vitro. *Plos ONE.* 9: 371-379.

Daniel W.W. (2007): Bioestadística, base para el análisis de las ciencias de la salud. 1a. Ed. Limusa-Wiley, México, D.F. pp. 430-440.

Danielsson B.R.G., Reiland S., Rundqvist, E., Danielson M. (1989). Digital defects induced by vasodilating agents: relationship to reduction in uteroplacental blood flow. *Teratology,* 40: 351–358.

Erb C. (2006). Embryology and teratology. En: Suckow, M.A., Weisbroth, S.H. y Frankin, C.L. (editores). The laboratory rat. 2a. Ed. Academic Press, Amsterdam, pp. 817-846.

FDA (U.S. Food and Drug Administration, Consultado 21 de Agosto de (2015). http://www.fda.gov/Safety/MedWatch/SafetyInformation/ucm275491.htm).

Grollman A., Grollma, B. (1962). The teratogenic induction of hypertension. *J. Clin. Invest.* 41: 710-714.

Hernández, J. (2009). Diagnóstico y tratamiento de hipertensión arterial en el embarazo. 1a. Ed. Prado. México. p. 533.

Hibbard E., Smithells R. (1965). Folic acid metabolism and human embryopathy. Lancet 285: 536-538.

Nilsson M., Sköld A., Ericson A., Annas A., Villar R., Cebers G., Hellmond H., Gustafson A., Webser W. (2012). Comparative effects of sodium channel blockers in short term rat whole embryo culture. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 272: 306-312.

Oyama K., Sugimura Y., Murase T., Uchida A., Hayasaka S., Oiso Y., Murata Y. (2009). Folic acid prevents congenital malformations in the offspring of diabetic mice. *Endocr. J.,* 56: 29-37.

Peracoli J. C., Viera C. R. M., Salete S. M., da Silva F. R. J. (2001). Effects of hypertension on maternal adaptations to pregnancy: experimental study on spontaneously hypertensive rats. Sao Paulo Med. J., 119: 54-58.

Pagano M. (1991). Prescripción de fármacos en el Embarazo. 1a. Ed. Interamericana. México, D.F. pp. 19-45.

Rivera C.C., Hernández G.R., Marin S.H. (2013). Manejo reproductivo de las colonias de rata espontáneamente hipertensa (SHR) y su control normotenso Wistar Kyoto (WKY) en el bioterio del Instituto de Fisiología Celular de la Universidad Nacional Autónoma de México. Redvet 14, 11B
(http://www.veterinaria.org/revistas/redvet/n11113B.htm; consultado el 12 de enero de 2015).

Voto L. (2008). Hipertensión en el Embarazo. 1a. Ed. Corpus. Argentina. pp. 45-47, 232.

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Daño histológico renal sin alteración de parámetros bioquímicos, en ratas gestantes tratadas con L-NAME, y reversión con vitamina C

Crisóstomo Pacheco Ana Brenda[1], Palomar Morales Martín[2].

[1]Módulo de Metodología Científica, Carrera de Biología, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM; Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México.

[2]Laboratorio de Metabolismo de la Diabetes Mellitus, Unidad de Morfología y Función, Facultad de Estudios Superiores Iztacala, UNAM; Avenida de los Barrios No. 1, Los Reyes Iztacala, Tlalnepantla, Estado de México.

*Autor para correspondencia: martin_palomar2004@yahoo.com.mx

Recibido:

30/abril/2016

Aceptado:

16/agosto/2016

Palabras clave

Enzimas antioxidantes, preeclamsia experimental, gestación

Keywords

Scavenging enzymes, experimental pre-eclampsia, pregnancy

RESUMEN

La preeclampsia es una alteración del embarazo que puede afectar a la madre y el producto, en la cual se encuentra alterado el balance antioxidante. El propósito de éste trabajo fue verificar si la administración de la vitamina C a ratas con un modelo experimental de preeclampsia revierte los efectos que ésta causa sobre el sistema antioxidante. Ratas preñadas fueron administradas con L-NAME, L-NAME y Vitamina C, o el vehículo, se midió la presión arterial el día 19 de gestación; el día 20 se sacrificaron y se obtuvieron los riñones; uno de los cuales se sometió a histología de rutina y el otro se homogenizó para determinar las actividades de enzimas depuradoras de radicales libres. No se encontró efecto sobre los parámetros bioquímicos, pero la histología renal se encontró muy alterada. En conclusión, se logró demostrar parcialmente el efecto protector de la vitamina C en un modelo experimental de preeclampsia.

ABSTRACT

Pre-eclampsia is a disorder of pregnancy that may affect the mother and the product, and in this clinical condition the antioxidant balance is altered. The purpose of this work was to verify if the administration of vitamin C to pregnant rats with a model of experimental pre-eclampsia reduces the effects caused on the antioxidant system. Pregnant rats were administered with L-NAME, L-NAME plus vitamin C, or the vehicle; at day 19 of gestation the blood pressure was measured; the following day pregnant females were sacrificed and the kidneys obtained; one of them was treated by routine histology and the other was homogenized to determine activities of scavenging enzymes. Effects on biochemical parameters not were found, but renal histology was much altered. In conclusion, the protective effect of vitamin C in an experimental model of preeclampsia was partially demonstrated.

Introducción

La revisión frecuente de las enfermedades hipertensivas del embarazo es de suma importancia en el mundo, por las consecuencias maternas y perinatales que ocasionan. La preeclampsia es una causa importante de morbilidad y mortalidad tanto materna como fetal, pues afecta entre 5 y 10% de los embarazos (Duarte et al., 2008).

Se define la preeclampsia (PE) como un trastorno multisistemático del embarazo que aparece en la segunda mitad de la gestación, caracterizado por hipertensión arterial, proteinuria, edema e incremento de la permeabilidad vascular, asociado con la disfunción endotelial, el estrés oxidativo y la disminución de la actividad de la sintasa del óxido nítrico (SON) endotelial (Camacho, 2012). La preeclampsia se centra principalmente en dos etapas: la primera es una invasión placentaria pobre que conlleva una isquemia secundaria y una segunda etapa caracterizada por una activación endotelial y una respuesta autoinmune exagerada (Herrera et al., 2006).

La función endotelial juega un papel central en el mantenimiento de la presión arterial. El endotelio secreta óxido nítrico, prostaciclina y endotelinas, que modulan el tono vascular. La interacción del óxido nítrico con las especies reactivas de oxígeno (ERO) es importante en la regulación de la función renal y las enfermedades que esto provoca están asociadas con el estrés oxidativo y reducción del óxido nítrico (Benavides, 2008). Estos eventos a su vez pueden promover a su vez un compromiso de la defensa vasodilatadora, antiagregante y la barrera funcional del endotelio vascular.

El estrés oxidativo puede ser el punto en el cual múltiples factores convergen, resultando en las manifestaciones clínicas de la PE. La interacción del óxido nítrico resulta en un incremento de la formación mitocondrial del superóxido, el que a su vez puede participar en el proceso de daño mediado por radicales libres de oxígeno (Álvarez, 2003).

En los últimos años se ha profundizado en el conocimiento de las alteraciones fisiopatológicas que se producen en las pacientes con PE, como dolor de cabeza, convulsiones, síntomas visuales, dolor epigástrico, y la restricción del crecimiento fetal debido a las secuelas de la disfunción endotelial en la vasculatura de los órganos como el cerebro, el hígado, el riñón y la placenta (Carputo, 2013), y sobre esta base se han tratado de implementar medidas con la finalidad de prevenir esta patología.

Ya que la producción de las ERO ejerce un efecto causal importante en la disfunción endotelial generalizada y del daño renal, se ha llevado a cabo el uso terapéutico de los antioxidantes como tratamiento de la PE, el cual parece ser prometedor, debido a que la disfunción renal se asocia a una disminución de los mecanismos antioxidantes renales, lo que conduce a un incremento oxidativo (Camacho, 2012; Camacho e Israel, 2013).

Los antioxidantes son importantes para mantener la integridad celular en un embarazo normal, ya que son capaces de inhibir las reacciones de peroxidación y con ello proteger las enzimas, proteínas y células de la destrucción por peróxidos (Pacheco, 2006).

Las vitaminas antioxidantes, entre las que se encuentra la vitamina C, han demostrado inhibir aniones superóxido, lo que indica que sus efectos beneficiosos se relacionan en parte con la alteración del estado redox de los vasos, lo cual suscita la posibilidad de ser un potencial protector de los nutrientes antioxidantes en la preeclampsia, mejorando así la acción del óxido nítrico endotelial (Kharb, 2000). La vitamina C (ácido ascórbico) se localiza en compartimentos acuosos y está involucrada en muchos procesos biológicos (Ávila, 2009), pues es un elemento importante de fuente exógena capaz de captar e inhibir radicales tanto en el desarrollo de enfermedades degenerativas como en los daños de membranas celulares producidas por tóxicos (Aular, 2005).

Recientemente se comprobó que la inhibición de la síntesis del óxido nítrico mediante la administración crónica de Nω-nitro-L-arginina (L-NAME) en ratas preñadas, resulta en un modelo animal que ocasiona un síndrome similar a la PE asociada con alteraciones funcionales a nivel renal (Camacho, 2012), y que éste modelo manifiesta reducción de la actividad renal de las enzimas antioxidantes renales como la catalasa (CAT), superóxido dismutasa (SOD) y glutatión peroxidasa (GPx), así como la SON renal (Camacho et al., 2011), por lo cual el propósito de éste trabajo es estudiar el efecto de la suplementación con vitamina C sobre la presión arterial sistémica y la actividad de las enzimas antioxidantes en riñón.

Metodología

Reactivos

La L-NAME fue comprada a Sigma Chemical Co. La vitamina C fue obtenida en una farmacia local, bajo el nombre comercial de Redoxon® (Bayer), Los demás reactivos empleados fueron facilitados por el Módulo de Metodología Científica III de la Carrera de Biología de la

FES Iztacala, de las marcas Sigma Chemical Co, Merck o J.T. Baker.

Sujetos experimentales

Se obtuvieron del bioterio de la FES Iztacala 11 ratas de la cepa Wistar, hembras, vírgenes, sexualmente maduras, de 12 a 14 semanas de edad, con un peso de 200 a 250 g, que se mantuvieron en el mismo bioterio a temperatura de 22-24 °C, con humedad ambiental del 50-60%, con ciclos luz: obscuridad de 12:12, iniciando a las 8:00 AM, con agua y alimento (LabDiet 5010) ad libitum.

Apareamiento y frotis

Las ratas hembra se aparearon con machos sanos, fértiles, de la misma cepa, de 250 a 300 g de peso, de la misma cepa, por el método de trio, y al día siguiente se realizó un frotis vaginal, para observar al microscopio la presencia de espermatozoides (Erb, 2006); cuando el frotis resultó positivo se consideró como día uno de la gestación (Camacho, 2012; Camacho e Israel, 2013).

Tratamientos

Las ratas preñadas se distribuyeron de manera aleatoria en tres tratamientos experimentales. Cuatro hembras recibieron Nω-nitro-L-arginina (L-NAME) a una dosis de 50 mg/kg/día a partir del día 13 de gestación vía intraperitoneal, durante 7 días (Camacho, 2012); otras cuatro fueron tratadas a partir del día 1 de gestación con una dosis oral de 500 mg/kg/día de vitamina C (Al–Asmari et al., 2016) por vía oral, como tratamiento preventivo diariamente por 13 días, y con la misma dosis de L-NAME descrita arriba. Las últimas tres ratas recibieron los vehículos de la vitamina C y el L-NAME, y fueron consideradas como el grupo control.

Determinación de la presión arterial

Un día antes del sacrificio (día 19 de gestación) se midió la presión arterial sistólica y diastólica en un pletismógrafo Panlad s.l., LETICA 5007, y los datos fueron registrados en el programa de cómputo PowerLab.

Obtención de muestras

El día 20 de la gestación, los animales fueron sacrificados por sobredosis de anestesia (pentobarbital sódico 50 mg/Kg de peso), y antes de la muerte cardiaca se recuperaron en frío los riñones maternos y los fetos. Del riñon izquierdo se obtuvo por raspado 100 mg de corteza, que se homogenizó en 1 mL de solución salina, y se determinaron las actividades enzimáticas como se describe más adelante. El riñon derecho fue limpiado de sangre y tejido graso y se fijó en formol salino al 10% por 48 horas.

Peso y talla fetales

Los fetos fueron fijados en fluido de Bouin por 48 horas, al cabo de los cuales fueron recuperados, pesados en una balanza digital de precisión, y medidos con una regleta vernier.

Determinación de la actividad enzimática de la catalasa (CAT)

La actividad de la catalasa se determinó empleando una modificación del método de Aebi (1984), que basa en la disminución de la absorbancia del H_2O_2 debido a su degradación enzimática.

Determinación de la actividad de la enzima superóxido dismutasa (SOD)

La actividad de SOD se determinó mediante una modificación del método de Paglia y Valentine (1969), el cual mide la capacidad de SOD presente en la muestra para inhibir la reducción del azul de nitrotetrazolio (NBT) por el anión superóxido generado a través del sistema de la xantina-xantina oxidasa presente en la mezcla de reacción. Los resultados son expresados como U/mg proteína. Una U de actividad SOD se define como la cantidad de enzima requerida para inhibir en un 50% la formación de los cristales de formazán por la xanthina oxidasa.

Actividad de la glutatión peroxidasa (GPx)

La actividad de la glutatión peroxidasa (GPx) se determinó de forma indirecta de acuerdo al método descrito por Beauchamp y Fridovich (1984), mediante una reacción acoplada con la glutatión reductasa. El glutatión reducido es empleado por la GPx para reducir el peróxido de hidrógeno, el cual es regenerado por la glutatión reductasa a partir de glutatión oxidado y NADPH. La reacción mide la disminución de la absorbancia a 340 nm debido a la desaparición de NADPH.

Determinación de las proteínas tisulares

Las proteínas tisulares totales fueron determinadas por el método de Lowry et al. (1951) utilizando albúmina sérica de bovino como patrón.

Histología renal

Los riñones fijados fueron deshidratados, aclarados, embebidos e incluidos en parafina grado histológico; los bloques fueron cortados a 5-6 µm en un micrótomo de rotación Leica 2125RTS. Las secciones obtenidas fueron colocadas en portaobjetos de vidrio, con gelatina histológica, y posteriormente se tiñeron por el método de rutina H-E. Las laminillas se observaron en un microscopio óptico Leica DM500, acoplado a una cámara fotográfica Leica ES3, se tomaron fotografías y se interpretaron éstas.

Análisis estadístico

Los resultados paramétricos fueron evaluados mediante ANOVA simple en el programa SAS 10.0.

Resultados y discusión

Presión arterial

La presión arterial, tanto sistólica como diastólica de ratas tratadas con L-NAME es mas elevada que la presión arterial de ratas sin tratamiento, aunque eta tendencia no es significativamente diferente, evaluado por ANOVA simple; de igual manera, la presión arterial de ratas sometidas a cotratamiento con el agente hipertensor y la vitamina, es similar a la del grupo control, y aun cuando es menor a la de ratas sometidas a L-NAME, la diferencia no es significativa (Figura 1). Este resultado contrasta con los obtenidos por Camacho (2012), Camacho et al. (2011) y Camacho e Israel (2013), quienes reportan una presión arterial elevada a dosis de L-NAME iguales a las administradas aquí; sin embargo, esos estudios utilizan ratas de la cepa Sprague-Dowley, y en este trabajo se emplearon ratas Wistar; es probable que la diferencia de cepas pueda causar en gran manera la discrepancia de resultados.

Tamaño de camada y desarrollo fetal

El tamaño de camada para los tres grupos fue cercano a 10 fetos, lo que está dentro del intervalo reportado para ésta especie (Figura 2); lo que demuestra que ni el tratamiento con L-NAME ni con vitamina C afectan la capacidad reproductiva de las hembras.

Con respecto al desarrollo fetal, no se observan diferencias de peso de las crías viables entre grupos (Figura 3), aun cuando el peso es mayor que para el grupo control; de manera inversa, el tamaño es mayor para los grupos tratados con L-NAME, con o sin vitamina C (Figura 4), aunque esta diferencia no es significativa.

Proteínas tisulares

Las proteínas tisulares se reportan en la figura 5. Como puede observarse, el tratamiento con L-NAME causa un aumento no significativo en la cantidad de proteínas tisulares, que se ve exacerbado por tratamiento con vitamina C. Sin embargo, no existen diferencias significativas entre grupos. De igual manera, los resultados obtenidos en este trabajo contrastan con los obtenidos por Camacho (2012), Camacho et al. (2011) y Camacho e Israel (2013), probablemente por la diferencia de cepas.

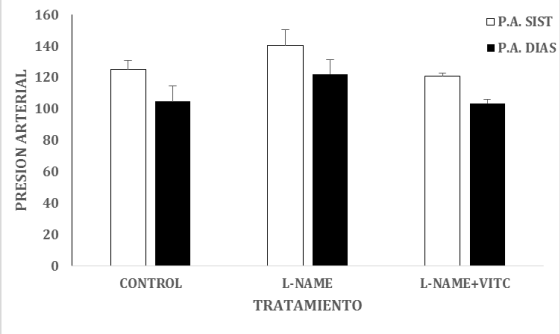


Figura 1. Presión arterial sistólica (barras abiertas) y diastólica (barras cerradas) de ratas sometidas a tratamiento con L-NAME y vitamina C. Promedio ± error estándar de 3-4 determinaciones. No se observan diferencias entre grupos (ANOVA simple).

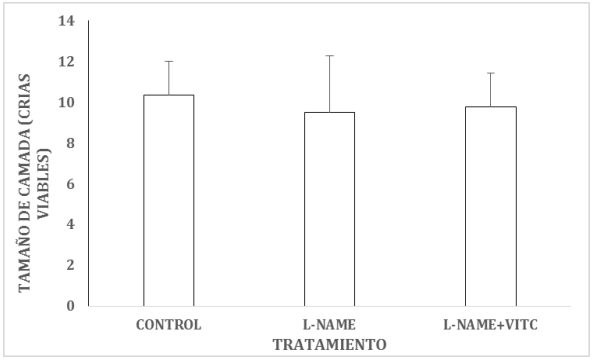


Figura 2. Tamaño de camada (fetos viables) de ratas sometidas a tratamiento con L-NAME y vitamina C. Promedio ± error estándar de 3-4 determinaciones. No se observan diferencias entre grupos (ANOVA simple).

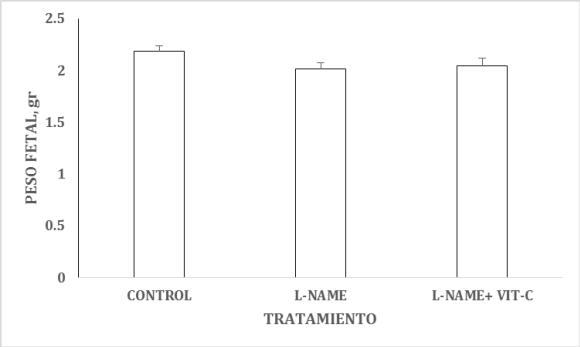


Figura 3. Peso de fetos de 20 días de edad gestacional de ratas sometidas a tratamiento con L-NAME (38 fetos) y vitamina C (39 fetos), con respecto a 31 fetos de ratas sin tratamiento. No se observan diferencias entre grupos (ANOVA simple).

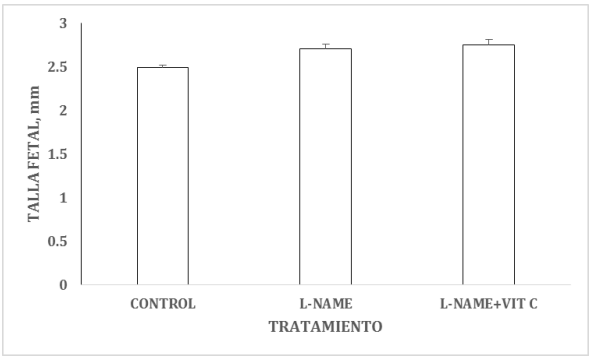


Figura 4. Talla de fetos de 20 días de edad gestacional de ratas sometidas a tratamiento con L-NAME (38 fetos) y vitamina C (39 fetos), con respecto a 31 fetos de ratas sin tratamiento No se observan diferencias entre grupos (ANOVA simple).

Actividad de enzimas antioxidantes

Las actividades de las enzimas antioxidantes catalasa y glutatión peroxidasa renales se observan en las figuras 6 y 7. No se observaron diferencias entre tratamientos. Por otra parte, la enzima superóxido dismutasa no se encontró en los riñones, lo cual es sorprendente, ya que se ha reportado su actividad en este tejido, en ratas de nuestro bioterio (Díaz, 2015). Esto contrasta con estudios anteriores reportados por Camacho (2012); Camacho et al. (2011) y Camacho e Israel (2013), quienes reportaron una disminución de la actividad de las tres enzimas antioxidantes por administración de L-NAME, mientras que en este trabajo no se encontró tal disminución. Como ha sido explicado, quizá la razón de esta de esta discrepancia puede ser debida a que se utilizó diferente cepa para construir el modelo.

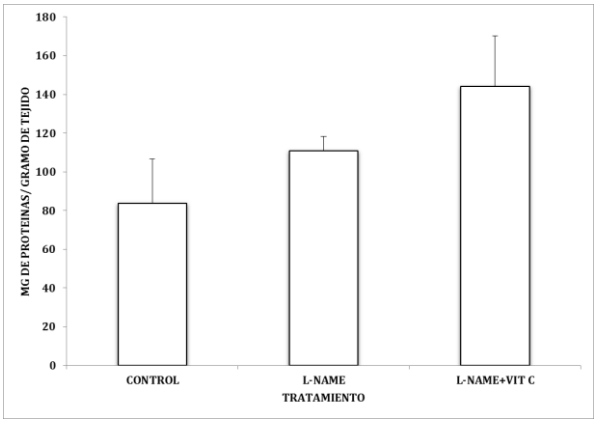


Figura 5. Proteínas tisulares en riñón de ratas tratadas con L-NAME y vitamina C. Promedio ± error estándar de 3-4 determinaciones. No se observan diferencias entre grupos (ANOVA simple).

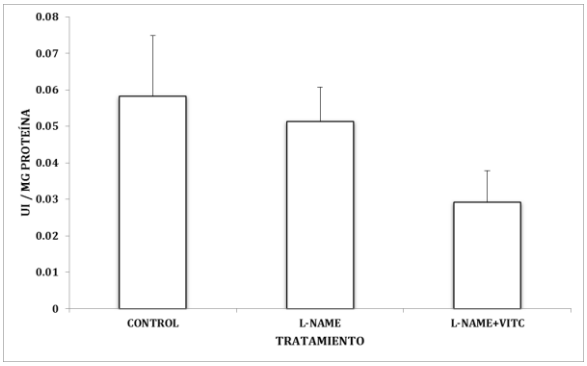


Figura 6. Actividad de catalasa en extracto de corteza renal de ratas tratadas con L-NAME y vitamina C. Promedio ± error estándar de 3-4 determinaciones. No se observan diferencias entre grupos (ANOVA simple).

Histología renal

La estructura renal esta alterada en ratas tratadas con L-NAME, en algunos corpúsculos renales se aprecian semilunas, que son colecciones inflamatorias de células presentes en la capsula de Bowman, y que se desarrollan cuando se produce una lesión glomerular grave que determina la ruptura local de la pared capilar o de la cápsula de Bowman, lo que posibilita el ingreso de proteínas plasmáticas y material inflamatorio en el espacio homónimo. Las semilunas están compuestas por células epiteliales y parietales proliferantes, fibroblastos infiltrativos y además linfocitos y monocitos-macrófagos, muchas veces con depósitos locales de fibrina. Son destructivas y su rápido aumento de tamaño conduce a la oclusión de las redes glomerulares. Las semilunas son frecuentes en las formas agudas graves de glomerulonefritis de cualquier etiología. Aunado a esto,

se observa una lesión glomerular colapsante, hay un característico colapso global del penacho glomerular, acompañado de una marcada hipertrofia de podocitos y de depósitos hialinos (Figura 8B). En la figura 8A se puede ver la citología normal del riñón. Con respecto a la vitamina C, es importante destacar que la administración de la misma en la dieta revierte los efectos que el L-NAMA produce en el riñon (Figura 8C).

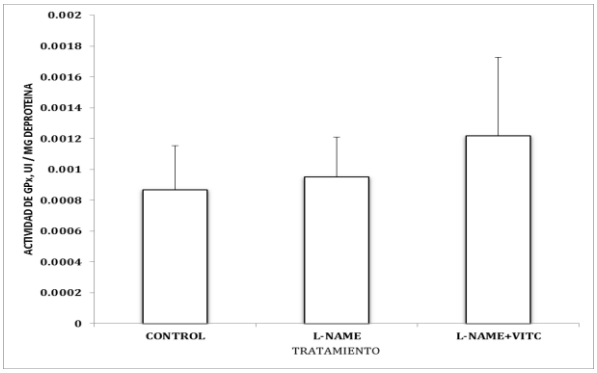


Figura 7. Actividad de catalasa en extracto de corteza renal de ratas tratadas con L-NAME y vitamina C. Promedio ± error estándar de 3-4 determinaciones. No se observan diferencias entre grupos (ANOVA simple).

En resumen, los resultados obtenidos en este trabajo contrastan con la literatura (Camacho, 2012; Camacho et al., 2011; Camacho e Israel, 2013), ya que no se logró obtener un modelo de preclamsia que mostrara cambios bioquímicos en extracto renal, y al mismo tiempo cursara con presión arterial elevada. La razón de esto puede ser que el modelo implementado por Camacho (2012); Camacho et al. (2011) y Camacho e Israel (2013) fue en ratas Sprague-Dowley, mientras que el empleado en el presente trabajo fue realizado en ratas Wistar.

La administración de L-NAME por vía oral durante dos semanas a ratas Wistar machos causa un aumento de la hipertensión comparado con el grupo control y con respecto al valor inicial, lo que se acompaña con cambios a nivel histológico en cardiomiocitos, sin presentarse hipertrofia cardiaca (Reyes et al., 2014). Sin embargo, este modelo no es consistente, muestra pocos cambios en parámetros bioquímicos cardiacos, una elevada mortalidad, algunos individuos que no presentan la hipertensión, y es en general poco confiable (M. en C: Gisela Reyes Mendieta, 2016, comunicación personal), si bien se acompaña por cambios en la estructura histológica del corazón.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo muestran que la administración de L-NAME es capaz de producir alteraciones histológicas del riñón, sin producir cambio en la economía del sistema redox ni modificar los parámetros reproductivos de las hembras tratadas. Es probable que las ratas de la cepa Wistar utilizadas en este trabajo tengan otros mecanismos compensatorios de daño que las ratas de la cepa Sprague-Dowley no presentan, y que ésta sea la causa de las discrepancias entre éste trabajo y lo reportado por Camacho (2012), Camacho e Israel (2013) y Camacho et al. (2011), aunque pudiera ser también debido a que se requiere de una dosis más elevada para lograr los mismos efectos, por tratarse de otra cepa.

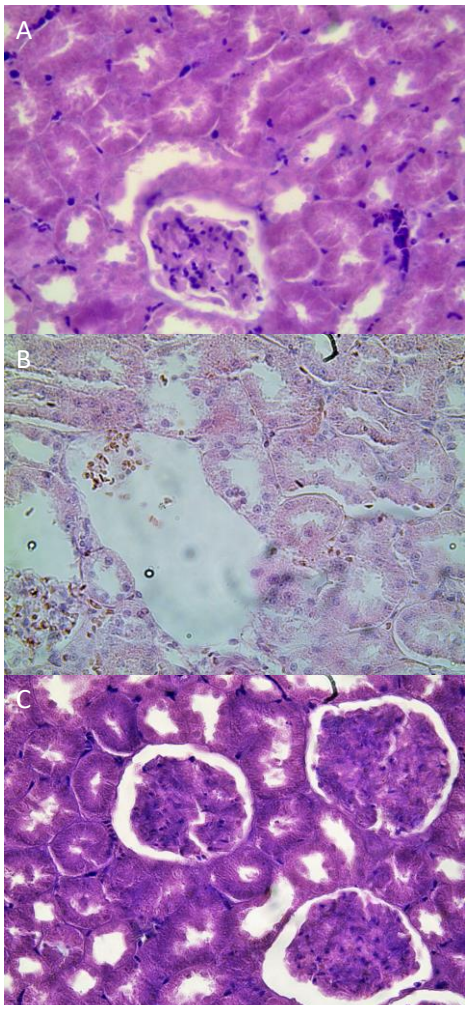


Figura 8. Cortes histológicos de riñon de rata tratada con L-NAME (B) o L-NAME+VIT C (C), comparado con un tejido de una rata sin tratamiento (A). Por efecto del L-NAME se observan cambios estructurales profundos, que la administración de vitamina C revierte.

Conclusiones

No se logró generar un modelo de preeclamsia en ratas Wistar gestantes, pero se alteraron de manera no significativa la presión arterial sistólica y diastólica.

Estos cambios en presión arterial se acompañan de alteración de la histología renal.

No se observan alteraciones bioquímicas asociadas con los cambios histológicos observados.

Se recomienda en estudios posteriores utilizar una dosis mayor de L-NAME o administrar el fármaco por otra vía, para tratar de producir evidencia bioquímica de la preclamsia experimental.

Agradecimientos

Al Dr. Maximiliano Ibarra Barajas, de la Unidad de Biomedicina de la FES Iztacala por permitirnos el uso del pletismógrafo, y a la P. de B. Angélica Cantero por adiestrarnos en el uso del mismo.

A la Biól. Gladys Chirino por la ayuda y asesoría en la técnica histológica, y por la revisión del escrito.

Al personal del bioterio, en especial al M. en C. Fernando Barrón Moreno y Biól. Tomás Ernesto Villamar Duque por el cuidado de los sujetos experimentales.

A los estudiantes de la carrera de biología Fernando Delgado, Axel González, René Liera, Jessica Gaona y Eber Hernández, por la ayuda en aspectos técnicos.

Referencias

Aebi H.E. (1983). Oxidoreductases acting on groups other than CHOH. 3.9 Catalase: hydrogen-peroxidase: hydrogen-peroxidase oxidoreductase E. C. 1. 11. 1. 6. En: Bergmeyer, H.U. (editor). Methods of Enzymatic Analysis. Vol. III. Weinheim: Verlag Chemie. pp. 273-286.

Al-Asmari A. K.; Khan A. Q. Al-Masri A. (2016). Mitigation of 5-fluorouracil–induced liver damage in rats by vitamin C via targeting redox–sensitive transcription factors. *Hum. Exp. Toxicol.* DOI: 10.1177/0960327115626583.

Álvarez C.M.S.; Clapés H.S.; García B.L.; Rojo D.D.M. (2003). El óxido nítrico: implicaciones fisiopatológicas en la preeclampsia. *Rev. Cub. Invest. Biomed.* 22: 130- 140.

Aular Y., Fernández Y., Landaeta G., Suti R., Muñoz, M., Oviedo R. (2005). Efecto de la asociación de vitamina C - trimetazidina en la sobrevida de ratas intoxicadas por paraquat. *Rev. Toxicol*. 22: 30-38.

Ávila R.M.L., Meléndez C.M.E. (2009). El glutatión y las vitaminas C y E protegen en el daño renal agudo inducido por cromo en la rata. *Rev. Mex. Cien Farm.* 40: 35-41.

Benavides T.M.C., Pinzón T. A. (2008). Óxido nítrico: implicaciones fisiopatológicas. *Col. Anest.* 36: 45-52.

Beauchamp C., Fridovich I. (1971). Superoxide dismutase: improved assays and assay aplicable to acrylamide gels. *Analyt. Biochem.* 44: 276-287.

Camacho G.E.A. (2012). El sistema renina angiotensina y el estrés oxidativo en un modelo experimental de preeclampsia en ratas. Tesis doctoral. Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela. 193 p.

Camacho E., Israel A. (2013). Efecto de la apocinina sobre las alteraciones renales inducidas durante la preeclampsia experimental en rata. *Arch. Ven. Farmacol. Ter.* 33: 80-88.

Camacho E., Silva J. A., Matos, M. G., Garrido M. R., Israel A. (2011). Actividad de las enzimas antioxidantes en el riñón de la rata con preeclampsia experimental. *Arch. Ven. Farmacol. Ter.* 30: 44-50.

Carputo R. (2013). Fisiopatología de la preeclampsia. ¿Es posible prevenirla? Clases de residentes, Servicio de Obstetricia y Ginecología, Hospital Universitario Virgen de las Nieves, Granada, España, 21p. Recuperado el 5 de marzo de 2016 de http://www.hvn.es/servicios_asistenciales/ginecologia_y_obstetricia/ficheros/actividad_docente_e_investigadora/clases_residentes/2013/clase2013_fisiopatologia_preeclampsia.pdf

Díaz S.E.E. (2015). Protección de la vitamina E en las alteraciones morfo-funcionales de la nefropatía diabética y su relación con la angiotensina II. Tesis de licenciatura en Biología, FES Iztacala, UNAM. 58 pp.

Duarte M. J., Espinosa L. R. F., Díaz M. S., Sánchez R. G., Lee E. C. V. E., Díaz, C. I. A. (2008). Preeclampsia y desequilibrio del estado óxido-reducción. Papel de los antioxidantes. *Medicina Interna de México* 24: 407-413.

Erb C. (2006). Embryology and teratology. En: Suckow, M.A., Weisbroth, S.H. y Frankin, C.L. (editores). The laboratory rat. 2a. Ed. Academic Press, Amsterdam, pp. 817-846.

Herrera R.E., Gompertz G.M., Herrera R., Herrera R.H., Herrera A.E. (2006). Proteinuria y preeclampsia. *Clín. Cien.* 3: 35-40.

Kharb S. (2000). Vitamin E and C in preeclampsia. *Eur. J. Obstet. Gynecol. Reprod. Biol.* 93: 37-39.

Lowry O.H., Rosebrough, N.J., Farr, A.L., Randall R.J. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. *J. Biol. Chem.* 193: 265-275.

Pacheco J. (2006). Preeclampsia/eclampsia: Reto para la gineco-obstetra. *Acta Medica Per.* 23: 100- 111.

Paglia E.D., Valentine N.W. (1967). Studies on the quantitative and qualitative characterization of erythocyte glutathione peroxidase. *J. Lab. Clin. Med.* 70: 158-168.

Reyes-Mendieta G., Martínez-Cruz A., González-Valle M. R., Benítez-Flores, J. C., Ibarra-Barajas M y Baiza-Gutman, L. (2014). Efecto del L-NAME sobre la distribución de colágena en el corazón de la rata. XXXVII Congreso Nacional de Histología y I Congreso Ibero-americano de Histología. Morelos, México, 29 al 31 de octubre (Resumen R-39).

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Química de Productos Naturales

Universidad Autónoma Metropolitana
QV108

Azcapotzalco

Revista Tendencias en Docencia e Investigación en Química

Año 2016

Año 2
Número 2

Evaluación fitoquímica, fisicoquímica y farmacológica de Maguey Morado (*Rhoeo discolor*)

González Coronel Marco Antonio[1], Vásquez García Ángel[2], Castro Lino Alejandra[3*], Palacios López Cristal Rebeca[2], León Garcés Estephany Alejandra[2], Soto López Ismael[3]

[1] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Farmacia. Av. San Claudio y 18 Sur Col. San Manuel, C.P.72570 Edificio 105 H Ciudad Universitaria. Puebla, Pue.
[2] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Alumnos. Av. San Claudio y 18 Sur Col. San Manuel, C.P.72570 Edificio 105 H Ciudad Universitaria. Puebla, Pue.
[3] Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Química Inorgánica. Av. San Claudio y 18 Sur Col. San Manuel, C.P.72570 Edificio 105 H Ciudad Universitaria. Puebla, Pue.

* Autor para correspondencia: alcastro1228@yahoo.com.mx

Recibido:
01/mayo/2016

Aceptado:
16/agosto/2016

Palabras clave
Rhoeo Discolor, Gastritis, Ratas Wistar

Keywords
Rhoeo Discolor, Gastritis, Ratas Wistar

RESUMEN

La planta de "Rhoeo discolor" es una especie de planta herbácea perteneciente a la familia de las comelináceas, presente en Centroamérica y México, la cual se utilizó para hacer la determinación de los componentes fitoquímicos y comprobar las propiedades gastroprotectoras modelo animal. Se obtuvo un extracto de las hojas y fue caracterizado por pruebas fitoquímicas, Cromatografía de capa fina y columna, IR y UV –vis; para el estudio farmacológico se utilizó el modelo de ulcera inducida por Ácido Acetil salicílico, en Ratas Wistar (*Rattus norvegicus*) divididas en cuatro grupos: I Control normal, II Control de la ulcera III Extracto acuoso de Rhoeo discolor, IV ácido acetil salicílico + extracto acuoso. Al término del estudio se extrae el estómago de cada rata para la observación macroscópica e histológica con el objetivo de comprobar sus propiedades antiácidas y probar el extracto como posible principio activo para el tratamiento de la gastritis.

ABSTRACT

The plant "Rhoeo discolor" is a herbaceous plant belonging to the family of comelináceas, present in Central America and Mexico, which was used to determine its phytochemical components and to evaluate the gastro protective properties in an animal model. An extract from the leaves was characterized by phytochemical tests, thin-layer chromatography and column, IR and UV –Vis. The pharmacological Study included an ulcer model induced by acetylsalicylic acid in Wistar rats (*Rattus norvegicus)* that were divided in four groups: normal control, ulcer control II III Rhoeo discolor aqueous extract, salicylic acid acetyl IV + aqueous extract. At the end of the study, the stomach of each rat was extracted and analyzed for macroscopic and histological observation to prove the antacid properties of the extract as a possible drug for the treatment of gastritis.

Introducción

Desde hace más de un siglo las ulceras, gastritis y duodenitis constituyen una causa muy importante de morbilidad y mortalidad a nivel mundial, raramente mencionadas como motivo de hospitalización o muerte en el siglo XIX. A inicios del siglo XX tuvieron un brote de tipo epidémico seguido por una disminución paulatina y constante de su incidencia en las últimas cuatro décadas Gaibor (2014). En México la gastritis ocupa el cuarto lugar dentro de las veinte principales causas de enfermedad, al revisar la situación epidemiológica, según datos del INEGI en 2014 se reportan 1251.16 /100,00 habitantes de Úlceras, gastritis y duodenitis (SSA. DGEPI). Anuarios de morbilidad 2000-2013. Disponible en: www.epidemiologia.salud.gob.mx/anuario/htmL/anuarios.htmL (Consulta: 18 de noviembre de 2015). Datos estadísticos de Inegi 2014 de las úlceras, gastritis y duodenitis se reportaron 1 335 714 casos y una incidencia de 1 281.71 por 100 000 habitantes. El estómago cuenta como primera línea defensiva con un gel mucoso que lo reviste y lo protege contra el ácido clorhídrico, los virus y las bacterias; esta mucosa también secreta bicarbonato para crear un ambiente antiácido en la superficie, además las células de la mucosa se renuevan cada 10 días totalmente, la prostaglandina E2 incrementa la secreción mucosa del estómago, disminuye la secreción de ácido y promueve la formación de micro capilares sanguíneos, a su vez, la prostaciclina (PGI2) actúa comopotente vasodilatador y anticoagulante, ya su vez favorece la proliferación de la mucosa gástrica, al asegurarle un adecuado riego sanguíneo. La microcirculación lleva oxígeno y nutrientes a la mucosa, al mismo tiempo que extrae sustancias tóxicas, las lesiones de la mucosa gástrica incluyen el deterioro de la red de micro capilares y por ende del flujo sanguíneo. La reparación de esta red circulatoria lleva, según A. Tornawiski, a una mejor y más rápida reparación de la mucosa gástrica. Las plantas constituyen un recurso valioso en los sistemas de salud de los países en desarrollo. De acuerdo a la OMS (1979) una planta medicinal es definida como cualquier especie vegetal que contiene sustancias que pueden ser empleadas para propósitos terapéuticos o cuyos principios activos pueden servir de precursores para la síntesis de nuevos fármacos. Miranda et al. (2005). México es el hogar de miles de plantas medicinales que se usan en infusiones, cataplasmas y platos alimenticios comunes. Una planta comúnmente usada en el sureste de México es el Maguey morado. Mendieta y Amo (1981). Esta planta es muy común en toda la península de Yucatán, en Tabasco se le conoce también como Zopilotera, en Cuba le llaman Cordobán, aparte de su indudable belleza y fácil cultivo, la sabiduría popular atribuye a esta planta virtudes medicinales como antiinflamatorio y antibiótico, tanto en uso externo para heridas y golpes, como para infecciones internas, así como para detener hemorragias, también se usa para combatir enfermedades gastrointestinales. La información empírica dice que la planta es eficiente en el tratamiento de inflamación, gastritis, acidez y úlceras Reyes et al. (2009).

Gastritis

La gastritis es una enfermedad inflamatoria aguda o crónica de la mucosa gástrica producida por factores exógenos y endógenos que produce síntomas dispépticos atribuibles a la enfermedad. Existen entidades cuyas características endoscópicas corresponden a una gastritis por la presencia de eritema o edema de la mucosa, en las que histológicamente hay ausencia del componente inflamatorio pero si cuentan con daño epitelial o endotelial, acuñándose para estas la denominación de gastropatías Valenzuela et al. (2001). La gastritis es etiológicamente multifactorial, observándose que en un solo paciente pueden intervenir múltiples factores tanto exógenos como endógenos, de los que el más común es la infección por *Helicobacter pylori, (*Ramirez y Gilman, 2000). Los síntomas por gastritis por AINE´S, pueden mejorar con el retiro, reducción o la administración de la medicación con alimentos, en aquellos pacientes en quienes persisten los síntomas se les debe someter a endoscopía diagnostica y estudio histológico para confirmar la etiología por AINES y en base a ello ser tratados sintomáticamente, tabla 1. Gastritis alcohólica: Se prescriben antagonistas de receptores H2 o sucralfato de 2 a 4 semanas. Gastritis por Estrés: Existe la profilaxis farmacológica para su prevención, con el uso endovenoso de antagonistas de receptores H2 o inhibidores de la bomba de protones o sucralfato por vía oral, evidenciándose una franca reducción de la incidencia de sangrado digestivo hasta de un 50%.

Rhoeo discolor

El nombre científico del Maguey morado es *Rhoeo discolor* (sinónimo: Tradescantia spathadea, Rhoeo spathacea) Ángel (2003). En realidad no se trata de un Maguey, pero es de apariencia similar. También se le conoce bajo los nombres de Zopilotea, Cordobán, Rheo, Reo, Rhea, Roeo, Amor de hombre, Moisés en la cuna. Pertenece a la familia de las Commelinaceae (Tabla 2). Algunos estudios realizados a esta planta han demostrado su capacidad inhibitoria en el crecimiento de algunas bacterias, como es el caso de *Shigella flexneri* y *Escherichia coli.* Otros estudios han identificado la

presencia de compuestos, como cloruro de sodio, cloruro de potasio, ácido hexadecanoico e hidrocarburos saturados.

Tabla 1. Clasificación científica de *Rhoeo discolor.*

Rhoeo discolor	
Reino	Plantae
Sub reino	Angiosperme
Clase	Monocotiledoni
Orden	Commelinales
Familia	Commelinaceae
Género	Rhoeo
Especie	discolor

Taxonomía de *Rhoeo discolor*

Es una planta de tallo corto del que salen numerosas hojas empalmadas, arrosetadas, de 30 o más cm. de largo, tienen forma de espada, el anverso es verde y el reverso violeta o morado púrpura, tiene pequeñas flores con tres pétalos de color blanco, agrupadas y protegidas por dos brácteas de color púrpura que nacen de las axilas de las hojas inferiores. El tallo de las flores es pequeño y grueso. Las flores no le añaden valor estético a la planta, figura 1.

Figura 1. *Rhoeo discolor* (Maguey morado) (tomado de biblioteca digital de la medicina tradicional mexicana.)

El objetivo de este trabajo es realizar el estudio fitoquímico del extracto de *R. discolor* (maguey morado) y evaluar su efecto gastroprotector en un modelo animal.

Hipótesis

R. discolor es una de las plantas de la familia Commenlinacea, que ha sido usada con fines medicinales en distintos lugares de México, su uso es frecuente en llagas y heridas superficiales en la piel, además de usarse para combatir enfermedades gastrointestinales. La información empírica dice que la planta es eficiente en el tratamiento de inflamación, gastritis, acidez y úlceras. De ahí el interés de elucidar la estructura de los metabolitos secundarios que tiene actividad contra la gastritis.

Planteamiento del problema

En México cada vez son más las personas que padecen gastritis y ulceras gástricas, esto en gran medida por los malos hábitos alimenticios, la automedicación, el estrés y otros factores por lo cual se requieren soluciones más naturales para tratar este padecimiento. Dentro de la familia Commelinaceae se ubica *R. discolor* con sinonimia *Tradescantia spathacea* Ángel (2003); abarca 44 géneros y 600 especies aproximadamente, de *Ángel* y cols. Reportan varios compuestos químicos del grupo de las flavonas y las cumarinas, las que tienen efectos desinflamatorios incluso hasta bactericidas.

Reactivos, Material y Equipo

Ácido clorhídrico
Cloruro de sodio
Cloruro férrico
Hidróxido de amonio
Magnesio
Piridina
Nitroprusiato de sodio
Hidróxido de sodio
Cloroformo
Anhidro acético
Ácido acético
Sulfato férrico amónico
Ácido fosfórico

Cromatografías

Cloroformo
Éter etílico
Éter de petróleo
Hexano
Acetato de etilo
Acetona

Análisis farmacológico

Ácido acetil salicílico
Hematoxilina
Eosina
Parafina
Xilol
Etanol

Material de laboratorio

Tubos de ensayo
Vasos de precipitados
Parrilla eléctrica
Columna cromatográfica
Pinzas para tubo de ensayo
Equipo soxhlet
Mortero
Pipetas
Capilares
Cánula
Estuche de disección

Equipos

Microscopio óptico
Espectrofotómetro IR (Perkin Elmer)
Espectrofotómetro UV-VIS (Varian Cary 1).
Estufa
Balanza analítica
Micrótomo

Metodología

Recolección de *Rhoeo discolor*

Se recolecta el material vegetal, en Puebla, en la zona entre las coordenadas geográficas 17°52'-20°50' de latitud norte y 96°43'-99°04' de longitud oeste, se selecciona el material sano, se recolecta solo la parte de interés, en este caso las hojas del maguey morado.

Lavado y secado

El lavado de las hojas se realiza con abundante agua, procediendo a una desinfección con hipoclorito de sodio a una concentración de 80 ppm. Para el secado se procederá a extender bien las hojas sin provocar dobleces colocándolas entre papel periódico, en un sitio plano, a temperatura ambiente. Colocándole prensa con un peso moderado para así eliminar por completo la humedad. Se dejaron durante 15 días en ese estado. Una vez secas se efecto la molienda con la ayuda de un pistilo en un mortero de porcelana y se tamizará a través de un tamiz N° 44., que equivale a 354 micrometros. Se procede a pesar en balanza analítica 16.970 g de muestra vegetal de maguey morado. Siendo ésta, una cantidad representativa para la extracción.

Preparación de la infusión para el análisis farmacológico. En medio litro de agua se agregan 15 gramos de la hoja de la planta, se pone a calentar en una parrilla a una temperatura de 86 °C; se deja enfriar y se recolecta por decantación el líquido obtenido.

Extracción alcohólica. Mediante el método Soxhlet se lleva a cabo la extracción a 80 g del maguey morado. Finalmente se dejó enfriar y el extracto se almaceno en frascos protegidos de la luz.

Pruebas fitoquímicas

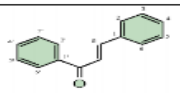
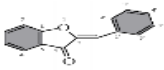
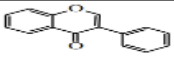
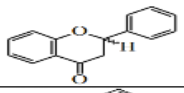
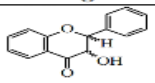
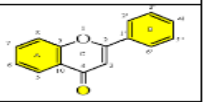
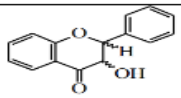
Ensayo de Mayer- Wagner: Utilizado para detectar la presencia de alcaloides, a 1 mL del extracto se le añaden 0.5 mL de ácido clorhídrico al 5%, se satura con cloruro de sodio y se filtra, se pasa el líquido claro a otro tubo de ensayo y se añade una gota de reactivo de Mayer. Si se forma un precipitado o turbiedad, se confirma la presencia de alcaloides. A 1 mL del extracto obtenido se le añaden 5 gotas de reactivo de Wagner, si se forma un precipitado es indicativo de la presencia de alcaloides

Ensayo del cloruro férrico: Permite reconocer la presencia de compuestos taninos en un extracto vegetal. Se coloca 1 mL de solución de cloruro férrico al extracto obtenido, si se observa una coloración naranja se confirma la presencia de taninos en la muestra

Ensayo de Borntrager: Es útil para detectar la presencia de quinonas. Se colocan 3 gotas de hidróxido de amonio al extracto obtenido, se agita mezclando las fases y se deja en reposo hasta su ulterior separación. El ensayo es positivo cuando la fase acuosos alcalina (superior) se colorea de rosado, en este caso se reporta (++), ó, rojo para lo cual se reporta (+++).

Ensayo de Shinoda: Permite reconocer la presencia de flavonoides en un extracto de un vegetal. A un tubo con 1 mL de extracto se le agrega un trozo pequeño de magnesio y 5 gotas de HCl concentrado. La aparición de colores que van desde el rojo al naranja indican la presencia de un flavonoide, como se muestra en la tabla 3.

Tabla 2. Identificación de flavonoides.

Tipo de flavonoides	Coloración de la reacción de shinoda	Estructura química del flavonoide
Chalconas	No hay coloración	
Auronas	No hay coloración	
Isoflavonas	Amarillo rojizo	
Flavanonas	Azul magenta, violeta, rojo	
Flavanonoles	Rojo a magenta	
Flavonas	Amarrillo a rojo	
Flavonoles	Amarrillo a rojo	

Ensayo de Baljet. Es útil para reconocer la presencia de compuestos con agrupamientos lactónico, en particular Cumarinas, aunque otros compuestos lactónicos pueden dar resultado positivo. A 1 mL del extracto a analizar se le agregan de 2 a 3 gotas de piridina, posteriormente se añade una gota de solución al 5% de nitroprusiato de sodio en agua y 3 gotas de NaOH al 2 N, se considera positiva cuando aparece un color rojo intenso.

Ensayo de Liberman: Permite reconocer en un extracto la presencia de terpenos el producto debe poseer un núcleo del androstano, generalmente insaturado en el anillo B y la posición 5-6. Se disuelve en un tubo de ensayo 10 gotas del extracto obtenido en 1 mL de cloroformo. Se agrega resbalando por las paredes 1 mL de anhídrido acético y se deja reposar, se agregan 1 o 2 gotas de ácido sulfúrico concentrado. La aparición de

colores rojos, rosa, verde, purpura o azul en la interface se considera positivo.

Ensayo de Buchard: Al igual que el ensayo de Liberman, permite reconocer en un extracto la presencia de esteroides el cual debe poseer un núcleo del androstano, generalmente insaturado en el anillo B y la posición 5-6. A 1 mL del extracto obtenido se le agregan de 2 a 3 gotas de ácido acético y 3 mL de anhidro acético-ácido sulfúrico (50:1), si aparece una coloración verde o azul se considera una prueba positiva.

Prueba de Vincristina: Disolver 10 mg de sulfato férrico amónico en 1 mL de ácido fosfórico (SR). Transferir 3 gotas de esta solución a un tubo de ensayo, agregar 0.5 mL del extracto obtenido y caliente en baño maría durante 10 minutos, la aparición de un color rosa es positiva, nos indica la presencia de vincristina.

Cromatografía de capa fina (CCF)

Una vez analizados los metabolitos secundarios por medio de las pruebas fitoquímicas se procede a la confirmación de los metabolitos presentes en el extracto alcohólico por medio de su fragmentación en las cromatografías y su análisis en espectroscopia en IR y UV-VIS, Para la selección de la fase móvil utilizada en la técnica de cromatografía se empleó el método rutinario observando las series eluotrópicas de los disolventes comenzando con los menos polares (cloroformo, éter etílico, hexano) a los más polares (acetato de etilo, acetona, metanol) y luego realizar las mezclas con lo anteriores disolventes. Al extracto alcohólico se le realiza el estudio de CCF de la siguiente forma: disolver una pequeña cantidad de muestra en 0.5 mL de disolvente y mediante un capilar de vidrio aplicar en la parte inferior de la placa a 1 mm del borde inferior, se deja secar al aire libre. Se prepara la cámara donde está la mezcla de los disolventes necesario para la separación con 2.5 mL de mezcla de solvente. Se coloca la placa de CCF en la cámara que no sobrepase a la muestra aplicada, se cierra el recipiente y se deja que el líquido ascienda por capilaridad. Se saca la placa de CCF de la cámara de cromatografía cuando el eluyente llegue a 15 mm de la parte superior de la placa, se deja secar al aire libre y se revela con la técnica de quema con ácido, se leen la presencia de manchas y se mide las distancias de las manchas separadas.

Cromatografía de columna CC

Una vez que se encuentre la mejor mezcla de disolventes para la separación de los compuestos se sigue con la cromatografía en columna con la fase estacionaria de gel de sílice. Una vez armada la columna cromatografía se coloca la muestra y se cubre con algodón, luego se agregara la mezcla de disolventes y se deja correr la fase móvil, posteriormente se van recolectando las fracciones en tubos de ensayo. A las fracciones obtenidas se les realiza cromatografía en capa fina con el mismo disolvente que se corrió figura 2.

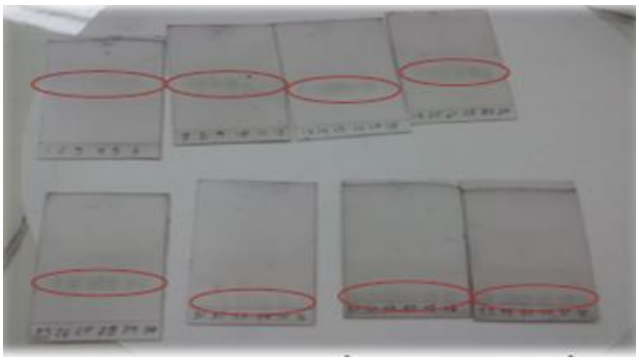


Figura 2. Cromatografías de capa fina, reveladas con el método de quema con ácido, donde se pueden apreciar las diferentes bandas obtenidas en la recolección efectuada en la Cromatografía en Columna.

Preparación de los tejidos estomacales para las técnicas histológicas

Finalizados los tiempos establecidos como administración crónica, esto es en dosis de 50mg/kg por vía oral cada 4 h, durante 10 días, pasado este tiempo las ratas se anestesiaron, con ketamina (13 mg/kg) y xilacina (100 mg/kg) por vía intraperitoneal y fueron sacrificados se les abrió el abdomen por su curvatura mayor, se expuso el estómago, lavándose con solución salina, y se procedió a cuantificar las úlceras gástricas, realizando cortes que dejaron expuestas las regiones internas, posteriormente se colocaron en paraformaldehído al 4% durante cuarenta y ocho horas para después iniciar el proceso de deshidratación, aclaración, infiltración e inclusión en parafina figura 3.

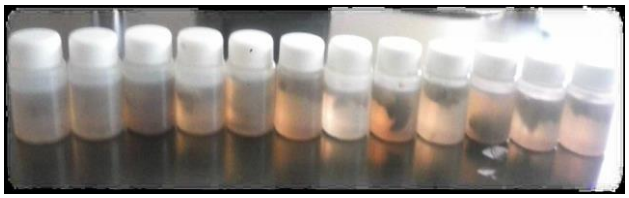


Figura 3. Estómagos cortados colocados en p-formaldehido al 4%.

Para el proceso de deshidratación, los estómagos se colocaron durante una hora en agua destilada y posteriormente en porcentajes crecientes de etanol (80, 96 y 100%). La aclaración de los estómagos se desarrolló con soluciones de etanol (100%) - xilol (1:1) y xilol (una

hora cada solución). En la etapa de infiltración, los estómagos se colocaron en parafina líquida a 48˚C durante dos horas y finalmente los tejidos se incluyeron en bloques de parafina, se realizaron cortes de 5 µm de grosor, haciendo uso de un micrótomo de toraciòn, marca Lerica RM223; los cortes fueron montados en portaobjetos figura 4.

Figura 4. Tejidos de la mucosa estomacal cortados (5 µm) y montados en portaobjetos.

Tinción de Hematoxilina y Eosina

El método de hematoxilina y eosina (H&E) es el procedimiento de tinción más comúnmente usado, tanto en el estudio histológico como en el patológico; consiste en la aplicación de hematoxilina de Mayer que tiene un carácter básico y tiñe a los núcleos (carácter ácido) y la eosina que es un colorante ácido y tiñe el citoplasma y las fibras colágenas que tiene un carácter básico. El protocolo consistió en desparafinar e hidratar los tejidos hasta llegar al agua destilada. Se tiñeron durante quince minutos en hematoxilina de Mayer, y posteriormente se lavaron en agua corriente durante cinco minutos. Posteriormente los tejidos fueron colocados en etanol al 80 % durante dos minutos, para luego ser contrastados en solución eosina durante dos minutos. Finalmente, los tejidos fueron deshidratados, aclarados a través de etanol 96%, etanol 100 % xilol, con dos cambios de dos minutos cada uno y montados con resina figura 5.

.

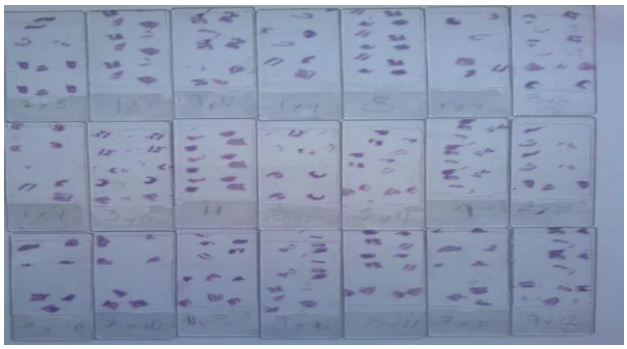


Figura 5. Tejidos estomacales montados en portaobjetos y teñidos con hematoxilina y eosina.

La tinción de H&E se utilizó para analizar y cuantificar el número de células no dañadas en las regiones de la mucosa estomacal. El daño en las células fue reconocido en el caso de existir por las alteraciones morfológicas en el citoplasma.

Resultados y Discusión

Características fisicoquímicas del extracto acuoso de *Rhoeo discolor*. El análisis fisicoquímico partió de la obtención del extracto acuoso *de Rhoeo discolor* reportando humedad de 93.53% de la masa total fresca; un valor de pH de ligera acidez (pH 5.93 ± 0.3) lo que supone un no muy marcado efecto antiácido. La densidad relativa (1.00149 a 25 °C) figura 6.

Figura 6. Extracto acuoso de *Rhoeo discolor*

Características organolépticas

Corresponde con las características organolépticas reportadas para la familia Commelinaceae, entre otras, un olor a madera, debida a la presencia de terpenos.

Caracterización fitoquímica del extracto alcohólico

Resultados obtenidos en las pruebas fitoquímicas realizados en el extracto alcohólico de *R. discolor* Dónde:(-) Ausencia del metabolito analizado, (+) Presencia del metabolito analizado, (++) Turbidez definida, reacción positiva, (+++) Precipitado, reacción positiva como se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Resultados fotoquímicos del extracto alcohólico de *R. discolor.*

Metabolito	Ensayo	Resultado	Figura
Alcaloides	Mayer	++	A)
Alcaloides	Wagner	+++	B)
Taninos	Cloruro férrico	+++	C)
Quinonas	Borntrager	+	D)
Flavonoides	Shinoda	++	E)
Lactonas	Baljet	+	F)
Terpenos	Liberman	+	G)
Esteroides	Buchard	-	H)
Vincristina	Vincristina	-	I)

El estudio fitoquímico del extracto alcohólico de Rhoeo discolor determinó la presencia de alcaloides, taninos, quinonas, flavonoides, lactonas, terpenos y esteroides y dejando descartada la presencia de los metabolitos esteroides y Vincristina. La presencia de los compuestos fenólicos en el extracto hace pensar que son los responsables en el mecanismo de protección contra la gastritis ya que en la última década han sido objeto de atención por sus efectos protectores sobre la salud, según lo reportado por Ángel y col, en el trabajo "Actividad antimicrobiana y elucidación estructural de los metabolitos presentes en "maguey morado" (*(R. discolor)* , estos compuestos fenólicos han demostrado que contribuyen a la prevención de diversos tipos de enfermedades: cardiovasculares, oncológicas, neurodegenerativas, diabetes, osteoporosis, padecimientos gastrointestinales, etc., en cuanto al área gastrointestinal los polifenoles han demostrado ejercer efectos antioxidantes, anti ulcerosos y protectores de la integridad celular en tubo gastrointestinal. Debido, en parte, al fracaso del uso masivo de antibióticos y antiácidos en la lucha contra las gastritis y las úlceras, diversos centros de investigación han puesto su atención en los polifenoles como agentes anti ulcerosos, que además pueden ser utilizados tanto preventiva como terapéuticamente. Algunos de ellos también combaten al *H. pylori* (Mota et al., 2009**;** Pharm et al., 2011)

Espectroscopia Infrarrojo (IR)

El extracto etanólico de *Rhoeo discolor,* se analizó a través de IR con Transformada de Furier en un espectrofotómetro FT-IR MB3000 , el mismo análisis se practicó para las fracciones 1 Maguey morado (F1 Mm), fracción 2 Maguey morado (F2 Mm), fracción 3 Maguey morado (F3 Mm), fracción 4 Maguey morado (F4 Mm) y fracción 5 Maguey morado (F5 Mm) mismas que se obtuvieron a través del análisis de 5 mg de extracto etanólico analizado con equipo HPLC de la marca Agileht Technologies 1200 series Binory SL, empleando una columna cromatográfica RP-C18 de la marca Zorba X Bonus 100x2.1 mmd, 3.5 micrones.

En la gráfica del espectro de FTIR del extracto de maguey morado (curva azul cielo), muestra una banda de absorción ubicada en 3 386.0 cm^{-1} se observa una banda de absorción ancha, que identifica al modo de vibración tipo alargamiento de los grupos hidroxilos (νO-H) asignados a los grupos hidroxilos (OH^-) del agua (H-OH) y al modo de vibración (νN-H) del extracto de *R. discolor.*

Hacia 2 975.0 cm^{-1}, se localizan los modos de vibración tipo alargamiento (νCsp2-H) de los grupos C-H metilos y metilenos, además del modo de vibración del CH_3 fuera de fase degenerada δCH_3. La banda de absorción en 1 647.0 cm^{-1}, representa a los modos de vibración (νC=N), del tipo flexión (νOH), y a la deformación δHOH del agua coordinada, así como el modo de vibración (νC-C) y el modo de vibración (νC=O) de las quinonas.

A 1 456.0 cm-1se localizan las vibraciones de tipo alargamiento simétricas (νCOO-) y el modo de vibración de doblaje de deformación fuera de fase degenerado δasCH3. En 1 379.0 cm-1 se ubican los modos de vibración de formación en fase δCH3 tipo torsión y en 1322.0 cm^{-1}, el modo de vibración de doblaje de deformación δ CH3 y el modo de vibración de (νC-CO-C). La banda localizada en 1 157.0 cm^{-1} de absorción es asignada al modo de vibración tipo alargamiento de los grupos C-C (νC-C), y C-O (νC-O) asignada al monómero. La banda ubicada en 1068.0 cm^{-1} corresponde al modo de vibración (νCH2) tipo balanceo, así como también se le asocia al modo de vibración (νO-C-C) y en 1049.0 cm^{-1} se ubica el modo de vibración (νO-C-C). Hacia regiones de baja energía del espectro infrarrojo en 631.6 m^{-1}, se ubican los modos de vibración de doblaje fuera del plano (γC.H) de las olefinas. Los espectros de infrarrojo de las fracciones obtenidas en la cromatografía en columna del extrato, expresados en la figura 7, presentan los mismos modos de vibración respecto a la maguey morado, cuyas

intensidades se ven disminuidas, posiblemente porque la concentración de cada sustancia activa presentes en el extracto disminuye por el paso en la cromatografía en columna.

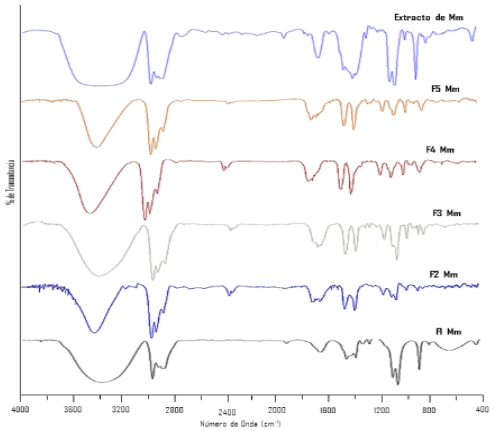


Figura 7. Espectros de IR del extracto *de R. discolor* y de las fracciones obtenidas de la cromatografía en columna.

Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS)

La figura 8, muestran el espectro de UV-VIS del extracto de Rhoeo discolor solo presentan el pico de máxima absorción de 265.1 nm, y de las fracciones obtenidas de la cromatografía en columna, etiquetadas de la misma forma que en el IR.

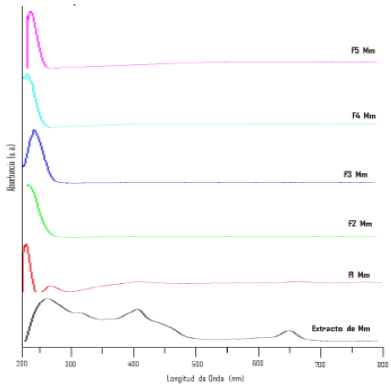


Figura 8. Espectros de UV-VIS del extracto de Mm y de las fracciones obtenidas de la cromatografía en columna.

En el espectro de UV-VIS del extracto de *R. discolor*, se observan tres picos de máxima absorción. Uno en la región del espectro visible cuyo valor de longitud de onda se encuentra en 664.4 nm el cual corresponde a los oxipolienatos: O=CH-(CH=CH)n-O- de los terpenos.

En 406.8 nm se ubica el segundo pico de máxima absorción (en los límites del espectro ultravioleta y visible) correspondiente a las cianinas: $(CH_3)2N$-(CH=CH) n-CH=N+ $(CH_3)_2$ de los alcaloides.

El tercer pico de máxima absorción localizado en la región del espectro ultravioleta de longitud de onda igual a 265.1 nm. auxócromos o cromóforos de los heterociclos aromáticos de cinco miembros, al dieno homoanular, a los bencenos monosustituidos por grupos auxócromos y a los derivados bencénicos del tipo YArCOX.

Efecto del consumo de AAS + Rhd sobre el parámetro de peso en rata

Los animales fueron divididos en cuatro grupos experimentales (n= 3 / por grupo) a los cuales, se les administró durante 15 días por vía oral agua "ad libitum", extracto acuoso de *R. discolor*, ácido acetilsalicílico (AAS) 50 mg/kg y AAS + Rhd, respectivamente, pesándolos diariamente, la administración se llevó a cabo por las mañanas a intervalos de 9 a 12 horas. Los animales fueron pesados diariamente, en balanza analítica a la misma hora (8 am). Los resultados muestran que el grupo control presentó un incremento en el peso promedio del 30.94% para el final del experimento, el grupo tratado con Rhd registró un aumento de peso del 29.24%, por otra parte el grupo con AAS incremento su peso solo en un 13.27%, por último el grupo de AAS + Rd obtuvo un peso de 17.85% figura 9.

El análisis estadístico indicó que no existe una diferencia significativa de cada uno de los grupos experimentales con respecto al grupo control en relación al peso de los animales. Sin embargo, se observa que el grupo administrado con AAS muestran un aumento deficiente en su porcentaje de peso mientras que el grupo con AAS + Rhd aumenta progresivamente. Los datos graficados, corresponden a la media ± ESM. (ANOVA de una vía).

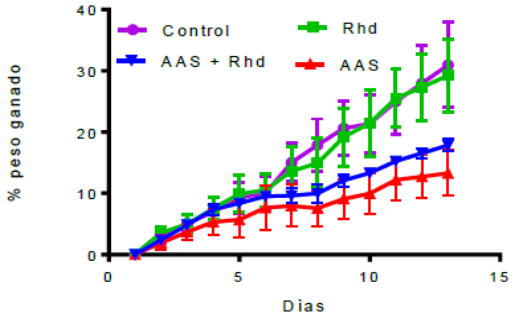


Figura 9. Evaluación del curso temporal del peso de los animales tratados con AAS y Rd.

Efecto del consumo de la infusión de *Rhoeo discolor* en combinación con AAS sobre la apariencia de la mucosa estomacal

Finalizado el tiempo de tratamiento los animales fueron sacrificados para extraer los estómagos, los cuales fueron lavados y examinados en busca de anormalidades morfológicas y la presencia de ulceras gástricas en los grupos III Y IV principalmente.

El grupo control presenta una apariencia limpia, uniforme y firme en los 2 sectores que conforman el estómago de la rata (cuerpo y fondo),de igual manera se puede observar en el grupo II al cual se le administro la infusión de *R. discolor* presenta una apariencia limpia y sin efectos adversos en la mucosa estomacal, por otro lado el grupo III (control ulcera inducida con AAS) muestra una clara deformidad en la estructura normal del estómago, además de presentar las respectivas ulceras producidas por el AAS, por último tenemos el grupo IV (AAS + Rd) el cual muestra una aparente mejora en la estructura general del estómago y no muestran las ulceras producidas por el AAS lo que supone una mejora efectiva gracias a la administración del extracto acuoso de *R. discolor*. El análisis histológico realizado a la mucosa estomacal revela en las microfotografía un incremento en el grosor del moco del cuerpo y fondo del estómago en los grupos en los que se les administro la infusión de *R. discolor* en comparación con el grupo control; lo que hace pensar que la generación de más moco a nivel estomacal es el responsable de la protección contra las ulceras inducidas por el AAS. En cambio el grupo III (AAS) muestra una clara disminución en el grosor de la mucosa estomacal y un daño en las células superficiales. Figura 10.

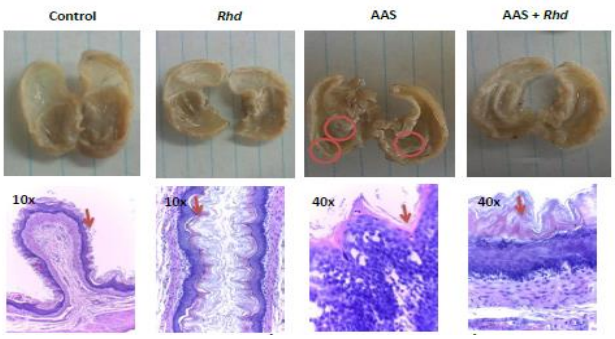


Figura 10. Efecto del consumo de la infusión de Rhoeo discolor en combinación con AAS sobre la apariencia de la mucosa estomacal.

Efecto de la infusión de *Rhoeo discolor* sobre la viabilidad de las células de la mucosa estomacal en ratas con ulcera gástrica

Los resultados indican que las células viables en el grupo tratado con AAS muestran una alteración en su estructura denotada por el incremento en la afinidad de la hematoxilina (eosinofilia) en el núcleo celular, la figura 11 (A), nos muestra la celularidad general de los 4 grupos experimentales revelando una disminución en de la viabilidad celular en el grupo de AAS.

Con respecto al grupo control al cual se le administro SSI (10uU/100g) no muestra una alteración en su estructura lo cual nos indica que la SSI no influye en la viabilidad celular. Así mismo el grupo tratado con Rhd en condiciones inocuas nos revela que no causa daño en la morfología celular del estómago de las ratas tratadas.

En cuanto al grupo III (AAS), se observa a nivel histológico un cambio en la estructura celular, esto evidenciado por la tinción H&E en el cual se exponen los núcleos de las células pero sin estar rodeados por su citoplasma correspondiente, todo lo anterior ocasionado por la gastritis ulcerosa producida en este grupo, pudiéndose apreciar mejor en la figura 11 (A) en el campo 40x correspondiente al control AAS.

En cuanto a las observaciones hechas al grupo IV - grupo al que se le indujo ulceras gástricas y al que posteriormente se le administro l infusión de *R. discolor* revelan una relación núcleo-citoplasma normal, esto denotado por la morfología celular uniforme y similar a las células del grupo control como se muestra en la figura 11 (A) en las micrografías referentes a este grupo.

En cuanto al conteo de células para determinar el promedio de células viables de cada grupo, confirman la disminución de las células en el grupo con gastritis ocasionada por AAS al cual se le calculo un promedio de 163 células, comparándolo con el grupo control el cual obtuvo un promedio de las células viables de 335. En cuanto al conteo promedio del grupo IV (Rhd) el promedio de células vivas fue de 352, por último el grupo al que se le administro AAS + Rhd obtuvo un conteo promedio de 255 células lo que equivale a un 47% más de células viables que el grupo con AAS. El análisis estadístico indica que el grupo de AAS + Rd presenta una diferencia significativa en comparación con el grupo control ulcera (AAS) figura 11(B).

La figura 11 (B) muestra la gráfica del número de células viables en los cuatro grupos, donde * representa la diferencia significativa entre el grupo control con respecto al grupo AAS, y # representa al grupo AAS contra el grupo AAS + Rhd. Los datos graficados,

corresponden a la media ± ESM. (ANOVA de una vía, *p<0.05; **p<0.01; ***p<0.001).

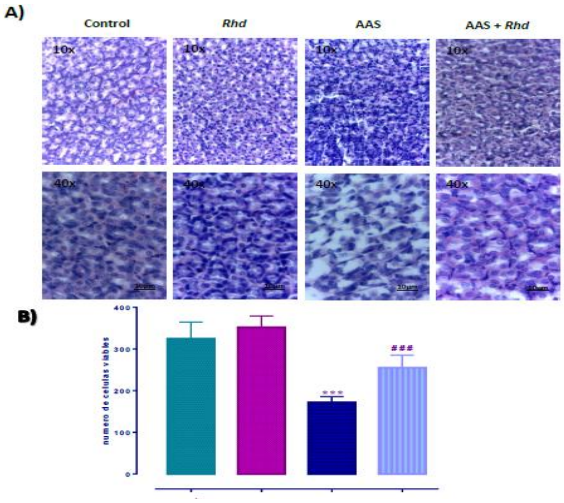


Figura 11. Efecto del consumo de la infusión de *R. discolor* en combinación con AAS.

Varios investigadores apoyan el hecho de que el consumo de antioxidantes, son útiles para el tratamiento del estrés oxidativo relacionados con algunas enfermedades y la ingesta regular de antioxidantes provenientes de plantas medicinales pueden prevenir la progresión de las enfermedades. (Sen, 2011).

Tomando esto en consideración el estudio fue diseñado para comprobar la utilidad terapéutica del tratamiento con la infusión de *R. discolor*. La administración crónica del ácido acetilsalicílico (aspirina, disprina, etc.) y la gran mayoría de los medicamentos antiinflamatorios y analgésicos (naproxeno, ibuprofeno, indometacina, piroxicam, etc.) causan un deterioro de la barrera protectora del estómago, porque disminuyen la producción de prostaglandinas, que son uno de los elementos primordiales de dicha barrera, así pues al consumir este tipo de medicamentos y privar al estómago de su "barniz anticorrosivo", se puede llegar a desarrollar gastritis o úlceras pépticas (Bielsa, 2012).

El estudio anterior mostro que la infusión de *R. discolor* exhibió un efecto protector y actividades contra la ulcera gástrica inducida por AAS. El efecto gastroprotector producto de los metabolitos secundarios presentes en la infusión de *R. discolor* sugieren que los flavonoides parecen ser los metabolitos determinantes en la protección de la mucosa gástrica.

Las flavonas y flavonoles muestran dos bandas definidas: La banda I, de mayor longitud de onda en el rango 300-390 nm asociada con la funcionalidad cinamoílo, y la banda II, entre 250-280 nm debida al anillo aromático A (funcionalidad benzoílo), aunque a veces se observan otras bandas de absorción. La posición de la banda I depende del tipo de flavonoide: las flavonas la muestran en 310-350 nm, los flavonoles 3-O-sustituidos en 330-360 nm, y los flavonoles en 350-385 nm. (Carnat et al., 1998).

Numerosos mecanismos han sido propuestos para explicar el efecto gastroprotector de los flavonoides, como por ejemplo el aumento del contenido mucoso de prostaglandinas, disminución de la secreción de histamina, eliminación de radicales libres, aumento de la perfusión vascular y reducción de la adherencia leucocitaria (Wolfe et al., 1999; Sánchez, 2006). Algunos de ellos, reducen la motilidad gastrointestinal prolongado el tiempo de contacto de los extractos con las paredes del estómago y aumentando de esta manera el efecto gastroprotector. Por tanto previenen lesiones en la mucosa gástrica inducida por diferentes métodos y la protegen contra distintos agentes necróticos. (Sharapin et al., 2000).

El modelo de ulcera inducida por AAS, produce auto digestión de la mucosa gástrica, que induce a la producción de una ulcera péptica, además de elevar la acidez y disminuir la resistencia de la mucosa gástrica, produciendo así un daño extenso de la región glandular del estómago (Asokkumar et al., 2014).

Se comprueba que *R. discolor* tiene actividad gastroprotectora, este hecho, resalta el aporte científico que se ha obtenido como resultado del presente estudio ya que dará a la población mayor seguridad en el uso de esta especie vegetal como medicina tradicional preventiva y como posible tratamiento complementario al uso de anti ulcerosos; dado que estos al producir efectos adversos (fundamentalmente gastrointestinales) aumentan el riesgo de daño gástrico a largo plazo, ante esta situación, se hace necesaria la búsqueda de tratamientos preventivos.

El efecto gastroprotector de la infusión de *R. discolor* fue evidenciado por la disminución del índice de ulcera, el aumento en la viabilidad de las células de la mucosa estomacal, y el aumento del moco protector observado en el análisis histológico.

Conclusiones

1. Los metabolitos secundarios presentes en el extracto de *R. discolor*, son principalmente alcaloides, taninos, quinonas, flavonoides, lactonas y terpenos.

2. El análisis histológico demostró que la ingesta de la infusión de Rhoeo discolor no causa daño a nivel estomacal además de que ayuda al aumento de la mucosa gástrica.

Perspectivas

1. Se deben realizar estudios sobre los posibles efectos sinérgicos entre Rhoeo discolor y anti ulcerosos; así como interacciones medicamentosas.

2. Analizar los factores por los cuales los sujetos de experimentación bajaron de peso.

3. Se requieren más estudios con el objetivo de determinar y aislar los principios activos responsables de la actividad gastroprotectora; así como su mecanismo de acción.

Referencias

Gaibor D.V. (2014). Determinación de la actividad gastroprotectora de savia de Sande (*Brosimum utile*) en ratas (*Rattus norvegicus*) con lesiones gástricas inducidas. Tesis de licenciatura para obtener el título de Bioquímico Farmacéutico. Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

Ángel D.O. (2003). Elucidación y Actividad Antimicrobiana de los Metabolitos Presentes en Maguey morado (Roheo discolor L. Hér Hance). Universidad de Colima. Tecomán Colima.

Asokkumar K., Saikat S., Umamaheswari M., Sivashanmugam A. T., Subhadradevi V. (2014). Synergistic effect of the combination of gallic acid and famotidine in protection of rat gastric mucosa. Pharmacological Reports 66. 594–599Introducción

Reyes-Munguía A., Azúara-Nieto E., Beristain C. I., Cruz-Sosa F., Vernon-Carter E. J. (2009). Propiedades antioxidantes del maguey morado (*Rhoeo discolor*) Purple maguey (*Rhoeo discolor*) antioxidant properties. CyTA–Journal of Food, 7: 209-216.

Bielsa F.M. (2012). Aspirina y antiinflamatorios y sus efectos en el estómago. Asociación mexicana de gastroenterología.

Carnat, A.P., Carnat, A., Fraisse, D., Lamaison, J. L., Heitz, A., Wylde, R., Teulade, J. C. (1998). Violarvensin, a New Flavone Di-C-glycoside from *Viola arvensis*. *J. Nat. Prod.,* 61: 272-274.

Mendieta R.M., Amo Rodríguez Amo R. (1981). Plantas medicinales del estado de Yucatán (No. 1). Instituto Nacional de Investigaciones sobre Recursos Bióticos. Editorial CECSA, pag 423.

Mota K. S., Días G. E., Pinto ME, Luiz F. A., Souza B.A., Hiruma L. C., Barbosa F. J., Batista L.M. (2009). Flavonoids with gastroprotective activity. *Molecules* 14: 979-1012.

Pharm B. S, Ahmad M. A., Mohd A. (2011). Mohd Role of phenolic compounds in peptic ulcer: An overview. *J.Pharm Bioallied. Sci.*, 3: 361-7.

Sen S, Chakraborty R. (2011). The role of antioxidants in human health. In: Silvana, Hepel M, editors. Oxidative stress: diagnostics, prevention, and therapy.Washington DC: American Chemical Society; 1–37.

Sharapin N. y col., (2000). Fundamentos de Tecnología de Productos Fitoterapéuticos. Santafé de Bogotá D.C.: Convenio Andrés Bello (CAB) y Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). 7ª. ed., Bogotá-73Colombia., En Pinzón S, editor. 248.

Wolfe M.M., Lichtenstein D.R., Singh G. (1999). Gastrointestinal Toxicity of Nonsteroidal Anti-inflammatory Drugs. 13ª. ed., *N Eng. J Med*. 1888-1889

Miranda M. A. O., Velázquez D., Bermúdez, A. (2005). La investigación etnobotánica sobre plantas medicinales: una revisión de sus objetivos y enfoques actuales. Interciencia: *Revista de ciencia y tecnología de América*, 30: 453-459.

Sánchez J. (2006). Tres esquemas terapéuticos para erradicar *Helicobacter pylori*, en un grupo de pacientes con gastritis crónica y dispepsia. Revista Científica, 73 No 1. *Rev. Hosp. Jua. Mex*. 16-21.

Valenzuela M. B.; M. Menduiña Guillen. Maghidman, S. Bussalleu, A. (2001). GASTRITIS. Principales Desórdenes. 497-506 [20Hallazgos histopatológicos en la gastritis nodular: Experiencia en el Hospital Nacional Cayetano Heredia. *Revista de Gastroenterología del Perú*, 21: 261-270.

Ramirez R. A.; Gilman R. H. (2000). *Helicobacter pylori* en el Perú. Capítulo VIII. B. Gastritis, pp. 129-134.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Aguilar Amezcua Claudia Verónica · QV23
Alva Avilés Alma Yolanda · QV45
Ávila Jiménez Miguel · QV34, QV39
Aviña Palacios Zaira · QV45

C

Castañeda Briones María Teresa · QV34, QV39
Castro Lino Alejandra · QV109
Chávez Martínez Margarita · QV34
Chirino Galindo Gladys · QV23, QV92
Crisóstomo Pacheco Ana Brenda · QV100
Cruz Colín María del Rocío · QV34, QV39
Cuesy León Mariana ·QV59

D

De Ita de la Torre Antonio · QV80
Delgado Contreras Fernando · QV92

E

Escalante Lozada José Adelfo · QV45
Espinoza-Castañeda Marisol · QV34, QV39
Estrada Garza Edgar Allan · QV76

F

Fernández Linares Luis C. · QV67
Flores Días Georgina · QV80
Flores Sánchez Daniel · QV80

G

Galaviz Silva Lucio · QV59, QV63
García Sánchez Miguel Ángel · QV9, QV16
García Ventura María Isabel · QV67
Giles Gómez Martha · QV45
Gómez Castelán Ana Victoria Selene · QV39
González Coronel Marco Antonio · QV109
González Ríos Axel Rubén · QV92
Gurian Patrick L. · QV86
Guzmán Nava José Antonio · QV23

H

Haro Pérez Catalina · QV39
Hernández Torres Mario Alberto · QV76
Hurtado Monzón Arianna Mahely · QV23

J

Jiménez Hernández Abraham · QV53

L

León Garcés Estephany Alejandra · QV109
Liera Carranza René · QV92
López-Jiménez Gloria · QV67

M

Márquez Badillo Adalberto · QV34
Marquez Elia B · QV86
Meléndez Balbuena Lidia · QV53
Molina Garza Zinnia Judith · QV59, QV63, QV76
Montiel Aguirre Jesús Fernando · QV4
Muñoz Ávila Susana · QV53

N

Nuñez Vázquez Ángel Alfredo · QV4

O

Ortega Muñoz Raquel · QV4

P

Palacios López Cristal Rebeca · QV109
Palomar Morales Martín · QV23, QV92, QV100
Pastelín Palacios Rodolfo · QV45
Pérez Carrillo Victor Hugo · QV4
Pérez-Treviño Karla Carmelita · QV63

R

Rodríguez-Arzave Juan Antonio · QV63, QV76
Rojas Durán Arely · QV16

S

Serratos Álvarez Iris Natzielly · QV9
Solano Ramírez Nereida · QV53
Soto López Ismael · QV53, QV109

T

Tello Solís Salvador Ramón · QV9, QV16

V

Vásquez García Ángel · QV109
Vicente Escobar Jonathan Osiris · QV9